UNIVERSITÉ FRANÇOIS-RABELAIS DE TOURS

ÉCOLE DOCTORALE SST

ÉQUIPE CIME - Laboratoire PCMB - EA4244

THÈSE présentée par :

Jennifer JONES

soutenue publiquement le : **25 novembre 2010**

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

Discipline : Chimie

ÉTUDE DES INTERFACES ÉLECTRODES/ÉLECTROLYTE ET DES PHÉNOMÈNES DE SOLUBILITÉ DANS L'ACCUMULATEUR LITHIUM-ION

JURY :

THÈSE dirigée par :

M. ANOUTI	Maître de Conférences HDR, Université François-Rabelais, Tours

RAPPORTEURS :

D. GONBEAU	Directeur de Recherche CNRS, Université de Pau et des Pays de l'Adour
J. P. PEREIRA-RAMOS	Directeur de Recherche CNRS, Université Paris-Est
M. CARAVANIER	Maître de Conférences, Université François-Rabelais, Tours
G. COTE	Professeur des Universités, ENSCP, Chimie ParisTech
A. de GUIBERT	Directeur de la Recherche, SAFT, Bordeaux
D. LEMORDANT	Professeur des Universités, Université François-Rabelais, Tours
P. WILLMANN	Ingénieur de Recherche, CNES, Toulouse

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé sous la direction de Mérièm Anouti au sein de l'équipe CIME du laboratoire PCMB, en collaboration avec le CNES.

Je tiens tout d'abord à remercier Mérièm, sans qui je n'aurais jamais fait cette thèse. Ta confiance, ta générosité et ta persévérance m'ont permis d'avancer dans les situations difficiles. J'ai été très fière d'être ta première thésarde, et surtout très chanceuse, car je pense qu'aucun étudiant n'a jamais été soutenu comme je l'ai été. Tu t'es toujours démenée pour m'offrir le meilleur, allant bien au-delà de tes « obligations professionnelles », et je t'en serai toujours reconnaissante. Tu as eu l'audace de m'accorder (envers et contre tous !) la confiance totale mais également la liberté dont j'avais besoin. Ta capacité à t'affranchir des obstacles m'a aussi donné le courage pour me battre contre l'adversité, et à croire que tout est possible si on s'en donne les moyens.

Comment ne pas remercier Magaly, ton soutien infaillible, ta bonne humeur et ton expérience m'ont permis de réussir ce travail. Tout comme Mérièm, tu es devenue bien plus qu'une « encadrante » mais une véritable amie sur laquelle j'ai pu compter dans les (nombreux) moments difficiles. Je crois que tu ne réalises pas l'importance que tu as eue dans cette thèse, et je te dis tout simplement merci, car sans toi je n'aurai pas eu le courage d'aller au bout.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Daniel Lemordant. Je suis très honorée que vous ayez participé à cette thèse, en y apportant votre expérience inestimable et vos conseils avisés. Votre rigueur m'a incitée à me dépasser pour donner le meilleur. J'ai eu le plaisir de partager des discussions passionnantes et enrichissantes à vos côtés et j'espère que notre collaboration se poursuivra dans les années à venir car j'ai tellement de choses à apprendre encore.

Je voudrais remercier chaleureusement Bénédicte Montigny, qui m'a fait partager ses connaissances sur les batteries et qui a toujours pris le temps de m'aider même lorsqu'elle était débordée. Avec Mérièm et Magaly, tu fais partie du trio féminin

de l'équipe CIME : des femmes formidables sur le plan humain, et des chercheuses passionnées sur le plan scientifique.

Je tiens à saluer Patrick Willmann, pour sa gentillesse, sa compétence et sa rigueur scientifique. Merci à vous d'avoir proposé ce sujet de thèse, car s'il a été difficile il s'est avéré d'autant plus passionnant. Je remercie également la SAFT et le CNES pour avoir participé financièrement et matériellement aux travaux de cette thèse.

Je voudrais remercier les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail malgré un emploi du temps chargé et pour m'avoir apporté leurs précieux conseils : Anne de Guibert, Danielle Gonbeau, Jean-Pierre Pereira-Ramos et Gérard Cote. Je tiens aussi à remercier l'école doctorale SST de l'Université de Tours pour son soutien financier et administratif au cours de ces trois années.

Ce travail de thèse a nécessité la participation de nombreux laboratoires : je remercie Nathalie Gassama du département de Géologie pour les mesures d'absorption atomique, Cécile Autret du LEMA pour la DRX, Frédéric Montigny et Hassan Allouchi de la Faculté de Pharmacie pour les analyses spectrales, Pierre-Yves Sizaret de la Faculté de Médecine pour les observations au MEB, Sandrine Arrii-Clacens et Jean-Marc Clacens du LACCO de Poitiers pour les analyses thermiques, Sébastien Moreau de l'IRBI pour les observations au microscope, et Christine Rey-Rouch de l'ENSIACET de Toulouse pour les mesures de granulométrie. Je tiens à remercier chaleureusement les techniciens du département de Chimie, Corinne Le Floch, Annie Vigeant et Vincent Guilloteau, pour leur aide extrêmement précieuse dans les moments difficiles. Je voudrais saluer également Julien Demeaux et Sébastien Delille, que j'ai eu le plaisir d'encadrer pendant leur stage, et qui ont participé à ce travail.

Je remercie tout particulièrement les nombreuses personnes qui nous ont aidés pendant les travaux du bâtiment de Chimie, notamment Hassan Allouchi et Alain Gueiffier de l'UFR Pharmacie, ainsi que Nathalie Gassama et Patrick De Luca du département de Géologie. Merci à Bénédicte et Elsa qui ont eu la lourde tâche de diriger le département de Chimie pendant le déménagement.

Je tiens à remercier chaleureusement les anciens thésards du labo, Mohamed et Simona, pour m'avoir appris les « ficelles du métier ». Un grand merci à Thamra et Cathy qui ont partagé mon bureau et ont donc subi mes innombrables crises de nerf contre mon ordinateur, et contre tout appareil récalcitrant en général (la boîte à gants par exemple…). Je tiens à saluer les « petits nouveaux » du labo : Mouad, Aurélien, Julien, Martial et Timothée, toujours prêts à donner un coup de main, mais également François, Bruno, Johan et Fouad. Merci aussi à Sophie pour toutes les reliures de documents, à Florence pour avoir gravé la thèse et à Dimitri pour les nombreux dépannages informatiques. Je remercie Elsa qui m'a aidée pour le Club des Jeunes de la SCF, Babeth pour avoir géré toutes les commandes, Virginie pour les discussions réconfortantes (ça fait du bien de parler !), ainsi que tout le département de Chimie pour sa bonne humeur. Je remercie également tous les enseignants de Chimie que j'ai rencontrés au cours de ma scolarité et qui m'ont donné le goût de cette discipline.

Enfin, je tiens à remercier tout particulièrement mes proches pour leur soutien sans faille, et pardon à tous ceux que j'ai pu oublier…

On dit souvent que derrière chaque grand homme se cache une femme. Je pense que l'inverse est vrai, et que derrière chaque « grande » femme il y a un homme qui la soutient (et qui la supporte !). Je dédie cette thèse à celui qui m'apporte chaque jour la confiance et la force pour surmonter les obstacles. Cette thèse est pour toi Julien.

Résumé

Le processus de vieillissement des accumulateurs lithium-ion est un facteur déterminant lors de leur utilisation pour des applications spatiales. Les couches de passivation présentes à la surface des électrodes, composées de différents sels et polymères, ont une grande influence sur les performances des batteries, en particulier en termes de cyclage et de durée de vie. La compréhension des phénomènes de dissolution et de précipitation des espèces présentes aux électrodes est donc essentielle pour appréhender le vieillissement des batteries. Dans un premier temps, les propriétés de solubilisation et de transport de ces espèces dans l'électrolyte ont été étudiées afin d'analyser leur comportement en solution. Les investigations ont ensuite porté sur l'influence de ces composés sur le cyclage des accumulateurs lithium-ion. Les résultats obtenus ont permis d'identifier les constituants des couches de passivation ayant un impact critique sur le fonctionnement des batteries, en vue d'optimiser les performances en vieillissement des systèmes existants.

Mots-clés : accumulateur lithium-ion, couche de passivation (SEI), solubilité, vieillissement, cyclage galvanostatique, LiF.

Abstract

The ageing process of lithium-ion batteries is a key issue for their use in space applications. The passivation layers deposited on the electrode surface are composed of various salts and of polymers, and hence, have a great impact on battery performances or on cycle life. The understanding of dissolution and precipitation phenomena of species deposited at the electrode surface is therefore essential to enlighten the ageing process in batteries. At first, solubilization and transport properties of organic or mineral lithium salts in the electrolyte were determined. Using solubility data, investigations were then carried out to study the effect of these compounds on cycling properties. It has been shown that if some lithium salts have a critical impact on the battery efficiency, others do not have any detrimental effect on battery capacity or faradic yield. As a conclusion, the dissolution with time of compounds belonging to the solid electrolyte interphase is an important parameter to take into account when studying battery ageing.

Keywords: Li-ion battery, solid electrolyte interphase (SEI), ageing, cycling ability, solubility, LiF.

Sommaire

Introduction générale 1
Chapitre I : Etat de l'art 3
1. Historique des batteries 3
2. Spécificité des batteries pour engins spatiaux 5
3. L'accumulateur lithium-ion 8
4. Matériaux d'électrode 9
5. L'électrolyte 12
6. La SEI 15
7. Phénomènes de vieillissement de l'accumulateur 25
Chapitre II : Étude du comportement de LiF dans les alkylcarbonates 27
I. Particularité du fluorure de lithium LiF 27
II. Propriétés de solubilisation de LiF 29
1. Détermination de la solubilité 29
2. Détermination des enthalpies de solubilisation 36
3. Solubilité et taille de particules 40
III. Propriétés de transport des solutions de LiF 42
1. Etude conductimétrique dans les mélanges eau-alkylcarbonates 42
2. Détermination de la nature des espèces dissoutes dans les solutions de LiF par impédance complexe 51
3. Calcul de la prépondérance des espèces dans les solutions de LiF 62
IV. Etude des sols de LiF dans les alkylcarbonates 66
1. Préparation des sols 66
2. Morphologie des sols 68
3. Détermination de la présence de solvates 71
4. Propriétés physicochimiques des sols 75
Chapitre III : Comportement des sels de lithium dans les alkylcarbonates : Li_2CO_3, LiOH, $LiOCH_3$, $LiOC_2H_5$ et Li_2O 82
I. Propriétés de solubilisation des sels de lithium 82
1. Le carbonate de lithium Li_2CO_3 82
2. L'hydroxyde de lithium LiOH 83
3. Le méthanolate de lithium $LiOCH_3$ 85
4. L'éthanolate de lithium $LiOC_2H_5$ 86
5. L'oxyde de lithium Li_2O 86

II. Etude de la conductivité des solutions de sels de lithium 89
1. Etude par conductimétrie 89
2. Etude par impédance complexe 90
Chapitre IV : Influence des sels de lithium sur le comportement électrochimique des électrolytes 92
I. Introduction 92
II. Cyclages sur l'électrode de graphite 93
1. Caractéristiques de l'électrode et conditions de cyclage 93
2. Cyclage en présence de LiF 96
3. Cyclage en présence des autres sels de lithium 102
4. Conclusions 110
III. Cyclages sur l'électrode d'oxyde de cobalt lithié 112
1. Caractéristiques de l'électrode et conditions de cyclage 112
2. Cyclage en présence de LiF 114
3. Cyclage en présence des autres sels de lithium 118
4. Conclusions 125
IV. Caractérisations des électrodes après cyclage 127
1. Analyses par DRX 127
2. Observations au MEB 128
Conclusion générale 141
Bibliographie 143
Annexes 148

Introduction générale

Les avancées technologiques de ces dernières années ont fait des batteries lithium-ion la source d'énergie la plus répandue dans les systèmes portables, en particulier dans le secteur des télécommunications, du fait de leur densité d'énergie élevée et de leur fiabilité. De par ces propriétés attractives, les accumulateurs lithium-ion sont largement utilisés comme source d'énergie secondaire pour les engins spatiaux. En effet, ces dispositifs peuvent fournir de l'énergie rapidement, de façon fiable et sûre, pendant de longues périodes (plus de dix ans) et dans des conditions extrêmes : variations de température importantes, stockage de longue durée, rayonnement cosmique, vibrations et chocs.

Il convient donc de disposer de batteries lithium-ion capables de stocker de l'énergie pendant une dizaine d'années sans diminution des performances. Le problème du vieillissement de l'accumulateur est donc fondamental, la durée de vie de la batterie étant un paramètre essentiel dans le cadre des applications spatiales. A ce sujet, une étude récente menée au sein de notre laboratoire a démontré une accélération de la dégradation de certains composés de l'électrolyte lorsqu'il est soumis à un rayonnement gamma [1].

L'étude des couches de passivation est essentielle à la compréhension des phénomènes de vieillissement des interfaces électrode/électrolyte. En effet, la qualité de la SEI (Solid Electrolyte Interphase) joue un rôle majeur dans la durée de vie, la cyclabilité, la puissance et la sûreté de la batterie lithium-ion. La formation d'une couche de passivation de bonne qualité à la surface des électrodes, permettant l'insertion réversible des ions lithium sans intercalation de solvant et avec une faible résistance au transfert de charge, est indispensable pour obtenir des performances optimales de l'accumulateur. La composition, la structure et l'évolution de la SEI au cours du cyclage ne sont pas encore déterminées avec certitude dans la littérature. Diverses méthodes d'investigation ont permis d'affiner la connaissance des couches de passivation au fil des années. Cependant, les résultats obtenus sont fortement liés aux méthodes d'analyse mises en œuvre.

L'objectif de ce travail est d'approfondir les connaissances existantes sur l'impact des films de passivation sur le vieillissement, afin d'identifier les espèces néfastes au fonctionnement de l'accumulateur. Dans cette étude, nous allons nous focaliser sur un type de batterie Li-ion très largement utilisé dans les satellites lancés par le CNES. Cet accumulateur comporte une anode de carbone graphite et une cathode à base d'oxyde de cobalt lithié, séparés par un polymère imbibé d'un électrolyte organique. Celui-ci est composé d'un mélange d'éthylène carbonate, de propylène carbonate et de diméthyl

carbonate, dans lequel est dissous l'hexafluorophosphate de lithium ($LiPF_6$) à une concentration de 1 mol.L^{-1}. L'étude s'est principalement intéressée aux sels majoritairement présents dans les couches de passivation formées avec ce type d'électrolyte, afin de comprendre leur effet sur le fonctionnement en batterie.

Le premier chapitre de ce manuscrit expose l'état de l'art concernant les accumulateurs lithium-ion, ainsi que la formation et la structure des couches de passivation formées aux électrodes.

Dans les chapitres II et III sont présentés les résultats de l'étude du comportement en solution des sels de lithium de la SEI dans les alkylcarbonates. Dans un premier temps, la solubilité de ces sels a été déterminée dans chacun des solvants étudiés. En effet, ces données sont inexistantes dans la littérature et sont indispensables pour appréhender les phénomènes de dissolution et de précipitation des espèces à la surface des électrodes. Puis les propriétés de ces sels en solution dans les alkylcarbonates ont été étudiées, en particulier du point de vue du transport ionique, afin de comprendre leur comportement lors du cyclage de l'accumulateur. Le deuxième chapitre est exclusivement consacré à l'étude du fluorure de lithium LiF, qui est l'un des composés majoritairement présents dans la SEI et qui se distingue des autres sels par ses propriétés particulières. Le troisième chapitre aborde tous les autres composés présents dans les couches de passivation sélectionnés dans ce travail, à savoir l'oxyde de lithium Li_2O, l'hydroxyde de lithium LiOH, le carbonate de lithium Li_2CO_3, le méthanolate de lithium $LiOCH_3$ et l'éthanolate de lithium $LiOC_2H_5$.

Enfin, le dernier chapitre aborde l'étude par cyclage galvanostatique de demi-accumulateurs en présence des différents sels de lithium de la SEI. L'impact de ces composés sur le fonctionnement de la batterie a été déterminé en fonction de la nature et de la concentration du sel dans l'électrolyte.

Chapitre I : Etat de l'art

Un accumulateur est un système réversible permettant de convertir l'énergie chimique en électricité. On distingue ainsi les systèmes primaires, les piles, qui ne peuvent être rechargés, des systèmes secondaires, les accumulateurs, qui peuvent être rechargés des centaines voire des milliers de fois. La dénomination « batterie » est quant à elle réservée aux systèmes comprenant plusieurs accumulateurs, reliés en parallèle ou en série.

1. Historique des batteries

L'un des premiers systèmes de stockage de l'énergie, créé il y a 150 ans et qui existe toujours actuellement, est la batterie plomb-acide. Celle-ci est principalement utilisée dans l'automobile, mais est peu adaptée aux technologies portables car elle présente une faible densité d'énergie et donc un poids trop important.

La batterie nickel-cadmium existe depuis les années 1950 et a été un standard technologique pendant de nombreuses années. Cependant, ce type de batterie présente une densité d'énergie relativement faible et un « effet mémoire » important qui limite encore plus ses performances. Le cadmium est un métal très toxique, ainsi la commercialisation des batteries Ni-Cd est fortement réglementée depuis 2006.

Cette technologie a été supplantée dans les années 1990 par la batterie Ni-MH (Nickel Metal Hydride). Celle-ci présente un effet mémoire modéré, mais reste limitée en termes de densité d'énergie et de performances à basse température. Le problème du recyclage de cette batterie et son taux d'auto-décharge élevé (30 % par mois) sont également des freins à son utilisation.

La batterie lithium-ion est désormais la technologie la plus employée pour les systèmes portables. En effet, c'est un système de stockage léger, permettant une mise en forme aisée et variée, et qui présente une tension plus élevée que celles des batteries « aqueuses ». De plus, il n'y a pas d'effet mémoire avec ce type de batterie et l'auto-décharge reste faible (10 % par an).

De toutes les batteries secondaires existant à ce jour (plomb, Ni-Cd, Ni-MH et Li-ion), l'accumulateur lithium-ion offre les meilleures performances en termes de densité d'énergie et d'auto-décharge. Les performances de ces différents types de batteries sont comparées dans la figure suivante.

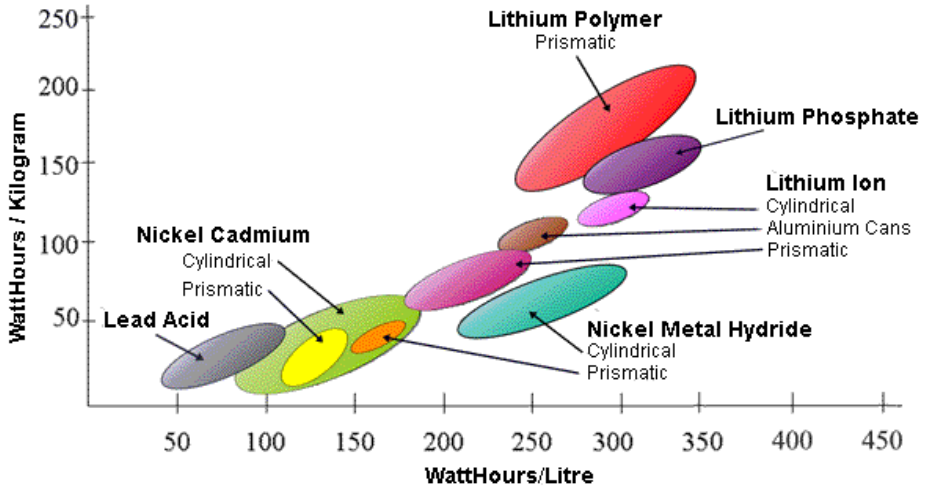


Figure 1. Comparaison de la densité d'énergie des différents types de batteries rechargeables [2].

On peut constater d'après la figure précédente que les batteries lithium-ion présentent une densité d'énergie volumique et massique bien supérieure à celles des autres types de batterie.

L'ancêtre de la batterie lithium-ion est la batterie lithium métal. Le lithium est en effet un élément de choix pour les batteries car il est léger (6,94 $g.mol^{-1}$), présente un potentiel redox bas (- 3,04 V par rapport à l'électrode standard à hydrogène) et une forte densité énergétique théorique (3 860 $mAh.g^{-1}$). Ces propriétés attractives expliquent les nombreuses études dont il a fait l'objet depuis les années 1950. Ce système de stockage peut supporter de fortes densités d'énergie, mais réagit fortement avec l'eau en libérant de l'hydrogène, d'où la nécessité d'employer un électrolyte non aqueux. Au début des années 1970 sont apparues les premières piles primaires à base de lithium, utilisant comme électrolyte du perchlorate de lithium dissous dans le carbonate de propylène. Cependant, en tant que système rechargeable, des difficultés de mise en œuvre sont rapidement apparues, du fait de la croissance dendritique du lithium à travers le séparateur qui provoque un court-circuit interne. Ces problèmes de sécurité rencontrés lors de l'utilisation de lithium métallique ont conduit à son remplacement par des matériaux permettant l'insertion réversible d'ions dans un réseau hôte, d'où l'essor des anodes à base de carbone.

Le concept de la batterie « rocking-chair » a été proposé en 1980 par Lazzari et Scrosati [3]. Il consiste à utiliser comme électrodes des composés d'insertion des ions Li^+, afin d'éviter le recours au lithium métal. De ce fait, des systèmes à densité d'énergie de plus en plus importante ont été développés au fil des années, jusqu'à la commercialisation de la batterie lithium-ion de Sony en 1991, comportant une cathode en oxyde de cobalt lithié et une anode en coke (carbone peu cristallisé). Les matériaux carbonés permettent en effet d'insérer réversiblement les ions Li^+ à des potentiels proches de celui du lithium métallique.

Le coke a été remplacé rapidement par le carbone graphite qui permet un meilleur rendement faradique, lié à un déplacement plus rapide des ions lithium dans les plans de graphène. Bien que de capacité plus faible que le lithium métal (372 $mAh.g^{-1}$ pour le graphite), ces anodes de carbone améliorent grandement l'efficacité de cyclage et la sécurité des accumulateurs.

2. Spécificité des batteries pour engins spatiaux

Le terme « engin spatial » fait référence à un véhicule se déplaçant à plus de 80 kilomètres d'altitude, tel que les satellites et leurs lanceurs, ou les sondes. Un véhicule spatial doit être autonome énergétiquement pendant toute sa durée d'opération. Si le temps de mission d'un lanceur n'est que de quelques minutes, celui d'un satellite est de quinze ans environ.

Ces systèmes sont alimentés principalement par l'intermédiaire de panneaux solaires. Néanmoins, lorsque les satellites vont passer dans le cône d'ombre de la Terre et être privés de l'énergie du soleil, l'alimentation électrique va alors être fournie par les sources secondaires, à savoir les batteries. Ces accumulateurs embarqués doivent être capables d'accomplir 1 500 cycles pour 15 ans d'opération pour un satellite géostationnaire (orbite de 36 000 km), et 40 000 cycles pendant plus de 5 ans pour un satellite d'observation (orbite basse de 800 km environ). Le générateur solaire et la batterie représentent environ 80 à 90 % de la masse et du coût d'un système de puissance. La densité d'énergie massique des batteries est donc un facteur déterminant, les coûts de lancement étant de l'ordre de 20 000 € par kilogramme.

La figure suivante représente le déplacement dans l'espace d'un satellite géostationnaire au cours d'une année.

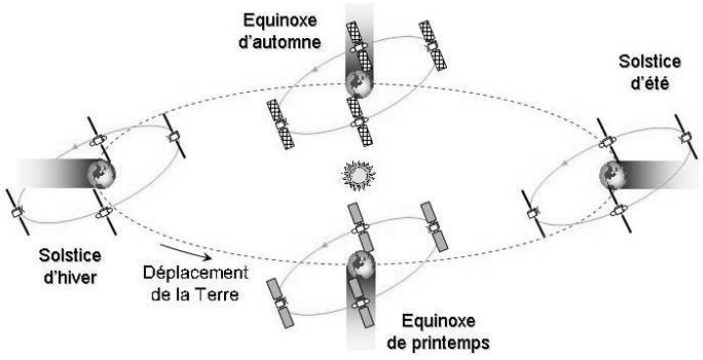


Figure 2. Position par rapport à la Terre d'un satellite géostationnaire au cours d'une année [4].

L'un des premiers systèmes utilisés pour les missions spatiales est la batterie Ag-Zn, apparue dans les années 1960 et présentant une densité d'énergie massique de 80 $Wh.kg^{-1}$. En raison de sa faible longévité, elle a été assez vite remplacée par la batterie Ni-Cd, plus robuste et d'une meilleure durée de vie (> 6 ans). Cependant la faible énergie massique de

ce système (35 $Wh.kg^{-1}$) limite son utilisation actuelle à quelques missions de satellites à orbite basse.

La batterie Ni-H_2 est une technologie spécifique à l'espace et est utilisée depuis 1975 pour les satellites géostationnaires. Sa densité d'énergie massique (55 $Wh.kg^{-1}$) et sa longévité sont supérieures à celles de la batterie Ni-Cd, mais son utilisation reste complexe et coûteuse du fait du stockage de l'hydrogène. Ces différents systèmes ont été peu à peu supplantés par la batterie lithium-ion depuis les années 1990, car elle présente une longue durée de vie (15 ans) et une forte densité d'énergie massique (> 100 $Wh.kg^{-1}$).

Le tableau suivant compare les caractéristiques des différents accumulateurs utilisés ces dernières années.

Tableau 1. Caractéristiques techniques des accumulateurs spatiaux actuels (document CNES).

Modèle	SAFT VOS40	SAFT 93AN	SAFT VES140	SAFT MP176065	SONY 18650HC
Type de batterie	Ni-Cd	Ni-H_2	Li-ion		
Capacité (Ah)	46	89	38,6	5,8	1,4
Tension (V)	1,2	1,36	3,6	3,6	3,7
Energie (Wh)	55	120	140	21	5,2
Masse (g)	1 610	2 108	1 107	155	41,2
Energie massique ($Wh.kg^{-1}$)	34	57	126	135	126
Rendement (%)	70	70	90	90	90

On peut noter la tension élevée et la forte énergie massique des batteries lithium-ion par rapport aux batteries Ni-Cd et Ni-H_2. La figure suivante présente l'accumulateur Li-ion MP176065 ainsi que la gamme VES, produits par la SAFT.



Figure 3. Accumulateur MP176065 et gamme VES de la SAFT [5].

Le tableau suivant regroupe les différentes batteries employées ces dernières années pour les missions spatiales.

Tableau 2. Quelques exemples de batteries spatiales utilisées dernièrement (document CNES).

Mission	**SPOT5/H2**	**EURASIASAT**	**MICROSAT**	**STENTOR**
Technologie	Ni-Cd	Ni-H_2	Li-ion	
Configuration	24s-1p VOS40	27s-1p 93AN	8s-10p 18650HC	11s-2p VOS140
Capacité (Ah)	46	93	14	80
Tension (V)	29	37	30	39,6
Energie (Wh)	1 325	3 415	420	3 168
Masse (kg)	47,4	66	4	34
Dimensions (mm)	467x261x260	863x441x310	226x166x95	490x380x290
Energie massique ($Wh.kg^{-1}$)	28	52	105	93
Energie volumique ($Wh.L^{-1}$)	42	29	118	59

On remarque que les batteries Li-ion sont bien plus légères et plus denses en énergie que les batteries Ni-Cd et Ni-H_2.

Les batteries utilisées lors des missions Spot et Stentor sont présentées dans la figure suivante.

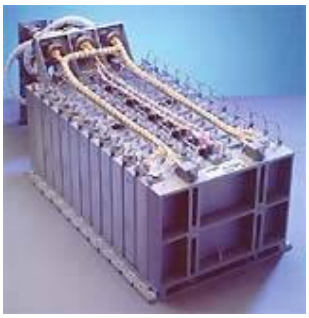
(a)  **(b)** 

Figure 4. Batteries employées à bord des missions Spot (a) et Stentor (b).

En raison de ses performances supérieures aux autres types de batterie, la technologie lithium-ion est désormais la plus utilisée pour les missions spatiales, et permet d'allier durée de vie et robustesse en cyclage.

3. L'accumulateur lithium-ion

Un accumulateur est constitué de deux électrodes, l'une positive (la cathode) et l'autre négative (l'anode), séparées par un électrolyte. Ces deux électrodes sont connectées au circuit électrique extérieur par l'intermédiaire de collecteurs de courant.

Lors de la décharge de l'accumulateur, la réaction d'oxydation qui se produit à l'anode libère des électrons dans le circuit extérieur. Ces électrons circulent alors jusqu'à la cathode où ils participent à la réaction de réduction. Simultanément, les anions et les cations migrent dans la solution électrolytique entre les deux électrodes afin de préserver l'équilibre des charges. Lorsque l'anode est complètement oxydée (ou la cathode totalement réduite), ces réactions s'achèvent et la batterie est déchargée. La charge est, quant à elle, réalisée en appliquant un courant électrique aux électrodes afin d'engendrer les réactions inverses.

L'anode est généralement constituée de carbone graphite, permettant l'intercalation réversible des ions lithium selon la réaction :

$$6\ C + x\ Li^+ + x\ e^- \leftrightarrow Li_xC_6$$

La cathode est également composée d'un matériau d'insertion du lithium, les oxydes de métaux de transition lithiés de type $LiMO_2$ (M = Co, Ni et/ou Mn) étant les plus largement employés. La réaction de désintercalation du lithium à la cathode s'écrit :

$$LiMO_2 \leftrightarrow Li_{1-x}MO_2 + x\ Li^+ + x\ e^-$$

Un séparateur est placé entre les deux électrodes afin d'éviter leur contact direct, tout en permettant le passage des ions lithium.

Un schéma représentant le fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion en décharge est donné dans la figure suivante.

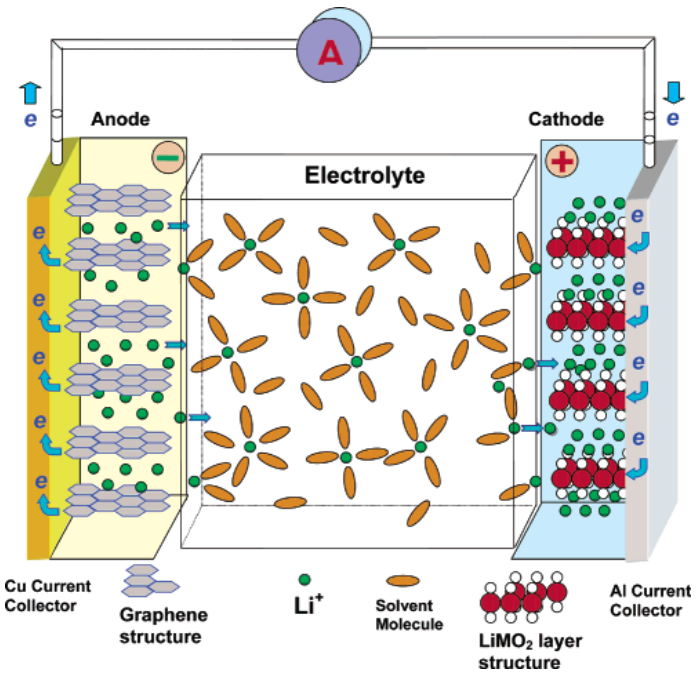


Figure 5. Schéma d'un accumulateur lithium-ion en décharge [6].

Nous allons maintenant nous intéresser aux différents constituants de l'accumulateur Li-ion.

4. Matériaux d'électrode

La tension utile fournie par l'accumulateur dépend de la nature des électrodes utilisées. Le recours à des anodes à faible potentiel avec des cathodes à potentiel élevé permet d'obtenir des tensions de fonctionnement de l'ordre de 4 V par rapport à Li^+/Li. Les matériaux d'électrodes doivent permettre d'insérer une grande quantité de lithium de façon réversible, et sans changement de structure important. Ils doivent également présenter une bonne conductivité ionique et électronique, afin de minimiser les phénomènes de polarisation aux électrodes. Enfin, ces matériaux doivent être légers, stables vis-à-vis de l'électrolyte, de faible toxicité et d'un coût modéré.

i. L'anode

Les matériaux carbonés sont largement utilisés comme électrode négative, en raison de leur potentiel électrochimique proche de celui du lithium métallique et de leur légèreté. Les carbones graphitiques sont préférés aux carbones durs car ils présentent une meilleure cyclabilité. La capacité théorique du graphite de 372 $mAh.g^{-1}$ correspond au stade maximal d'insertion du lithium, soit LiC_6 (un lithium pour six atomes de carbone). L'un des problèmes rencontrés avec ce type d'anode est la présence d'une capacité irréversible lors des premiers cycles de la batterie. En effet, dès la première intercalation du lithium dans le carbone, une couche de passivation se forme à la surface de l'électrode et une partie du lithium de l'électrolyte et de la cathode est alors consommée de façon définitive.

Des matériaux d'intercalation de type spinelle comme $Li_4Ti_5O_{12}$ sont également utilisés [7], mais leurs performances restent moins attractives que celles des carbones : 175 $mAh.g^{-1}$ de capacité massique, pour une tension de 1,5 V par rapport à Li^+/Li. Les composés à base d'étain tels Li_2CuSn [8] et Cu_6Sn_5 [9] font également l'objet de nombreuses investigations. Ainsi, Sony a commercialisé en 2005 une nouvelle batterie dénommée « Nexelion », comportant une anode à base d'étain, de cobalt et de carbone, et affichant une capacité totale de 900 mAh. Des anodes à base d'aluminium, de silicium et d'antimoine sont également en cours d'étude [10].

Le carbone graphite est le matériau d'anode le plus couramment utilisé aujourd'hui puisqu'il permet le stockage d'une quantité importante de lithium, tout en limitant l'expansion volumique lors de l'intercalation (< 10 %). De plus c'est un matériau économique et sûr.

Le graphite présente une structure lamellaire, composée de feuillets parallèles appelés graphènes. Le graphite cristallise soit sous forme hexagonale, qui est la phase thermodynamiquement la plus stable, soit sous forme rhomboédrique, comme cela est illustré dans la figure suivante.

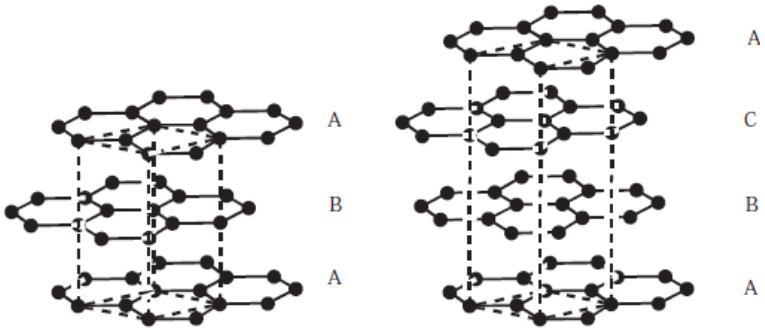


Figure 6. Structures hexagonale (2H) et rhomboédrique (3R) du graphite [11].

Dans la phase hexagonale, les plans de graphène sont liés entre eux par des liaisons de Van der Waals de faible intensité, tandis que les carbones d'un même plan sont liés fortement par liaison covalente.

Les ions Li^+ s'insèrent dans la structure du graphite par les plans latéraux, ou à travers les défauts des plans basaux. L'intercalation des ions lithium présente différents stades, correspondant aux divers taux d'insertion du lithium, pour atteindre au maximum LiC_6. Ces stades d'intercalation vont intervenir à des potentiels compris entre 0 V et 0,25 V par rapport à Li^+/Li, comme cela est représenté dans la figure suivante.

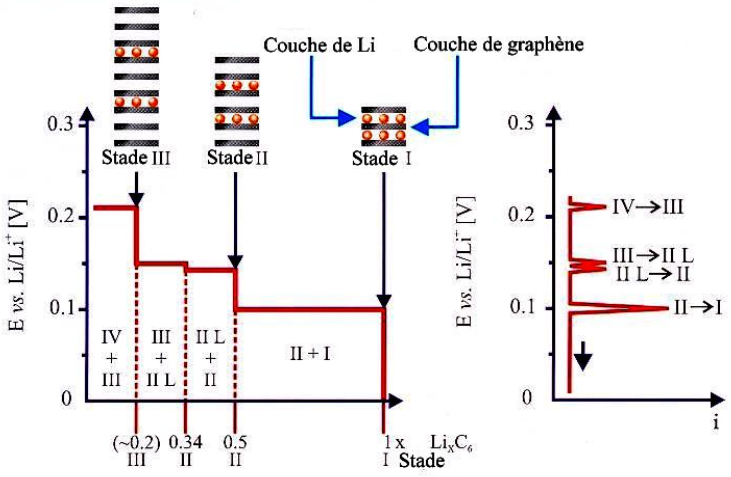


Figure 7. Stades d'insertion du lithium dans le graphite [12].

Les performances électrochimiques des anodes de graphite sont directement liées à leurs caractéristiques, à savoir la structure cristalline, la taille des particules, la morphologie, la surface spécifique, la porosité, la pureté et la composition de surface [13].

ii. La cathode

Les oxydes de métaux de transition lithiés se sont rapidement imposés comme des matériaux de choix pour les électrodes positives, car ils permettent d'intercaler réversiblement les ions lithium à des potentiels élevés et sont également de bons conducteurs électroniques. Les composés lamellaires tels que $LiCoO_2$, $LiNiO_2$ et $LiNi_{1-x}Co_xO_2$ sont ainsi utilisés depuis de nombreuses années. D'autres matériaux attractifs, moins toxiques et moins coûteux, ont été développés comme $LiMn_2O_4$ ou $LiFePO_4$. Néanmoins, leurs performances restent à ce jour inférieures à celles des composés lamellaires.

$LiCoO_2$ est le matériau le plus utilisé en tant que cathode dans les batteries lithium-ion commerciales. Sa structure hexagonale, ayant pour paramètres de maille a = 2.82 Å et c = 14.08 Å [14], est présentée dans la figure suivante.

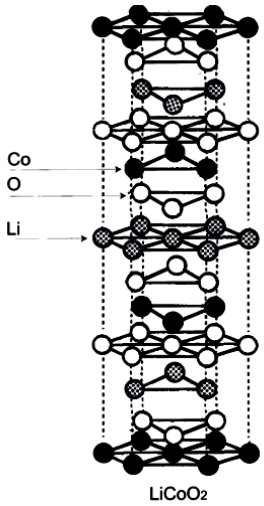


Figure 8. Structure hexagonale de $LiCoO_2$ [11].

La tension de fonctionnement de l'oxyde de cobalt lithié est d'environ 4 V par rapport à Li^+/Li et sa capacité théorique atteint 274 $mAh.g^{-1}$, correspondant à la désintercalation d'une mole de Li^+ de $LiCoO_2$. Cependant, la désinsertion complète du lithium de $LiCoO_2$ n'est pas réalisée à cause d'une série de transformations de phase entre les structures hexagonale et monoclinique lorsque la cathode est chargée au-delà de 4,2 V. De plus, la dissolution du cobalt dans l'électrolyte aux tensions élevées s'accompagne de pertes de capacité importantes. Par conséquent, la capacité pratique est seulement de 150 $mAh.g^{-1}$, correspondant à la désinsertion de 0,5 mole de lithium pour une mole de cobalt.

L'amélioration des performances électrochimiques de $LiCoO_2$ aux tensions élevées a été étudiée dans la littérature, notamment en recouvrant la surface de l'électrode avec des oxydes de métaux comme MgO [15], Al_2O_3 [16] et ZrO_2 [17].

Certains travaux ont également portés sur l'utilisation de revêtements de AlF_3 pour protéger la cathode de l'attaque acide des protons présents dans l'électrolyte [18-20].

Au vu des caractéristiques des divers matériaux d'électrodes connus à ce jour, on comprend aisément que le système $LiCoO_2$/graphite soit largement utilisé. En effet, comme le montre la figure suivante, il permet d'obtenir des performances optimales en termes de potentiel de fonctionnement et de capacité massique.

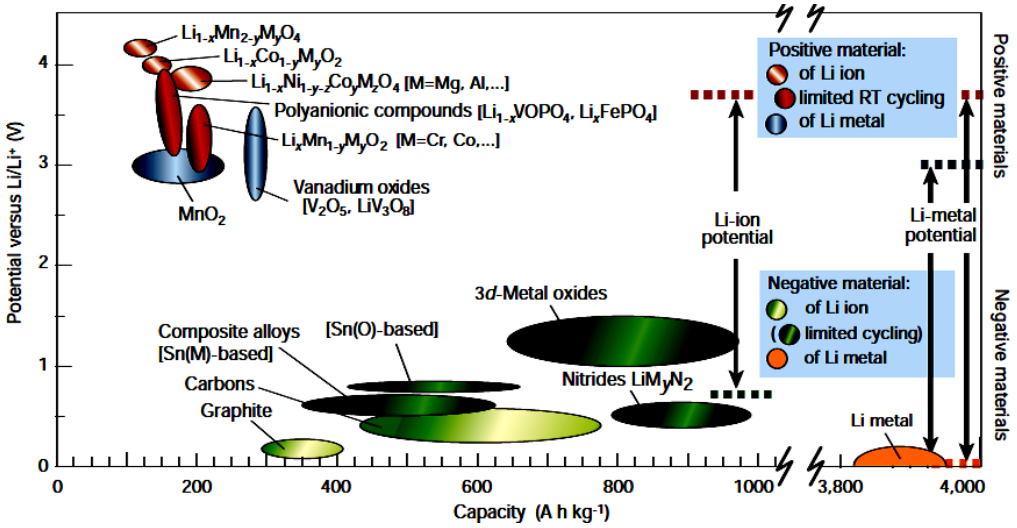


Figure 9. Comparaison des performances des différents types de matériaux d'électrode [2].

Après avoir décrit les propriétés des matériaux d'électrodes, nous allons présenter les caractéristiques des électrolytes employés dans les accumulateurs lithium-ion.

5. L'électrolyte

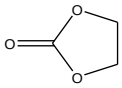
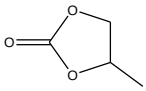
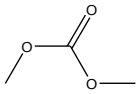
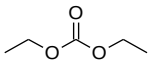
L'électrolyte des batteries Li-ion peut être employé sous forme de liquide, de gel ou de polymère. Il doit impérativement présenter une bonne conductivité des ions Li^+, ainsi qu'une faible conduction électronique afin d'éviter de court-circuiter la batterie. Il est généralement composé d'un sel de lithium dissous dans un solvant aprotique dipolaire. Les réactions d'oxydoréduction de l'électrolyte lors du fonctionnement de la batterie sont inévitables, étant donné qu'à ce jour aucun composant de l'électrolyte n'est électrochimiquement stable entre 0 V et 4,5 V par rapport à Li^+/Li.

i. Les solvants

Les solvants utilisés doivent être aprotiques, car tout proton mobile est inévitablement réduit en hydrogène à bas potentiel. Une constante diélectrique élevée ($\varepsilon_r > 30$) est également indispensable afin d'optimiser la dissociation du sel de lithium et donc la conduction ionique de l'électrolyte.

Les alkylcarbonates ont été largement employés comme solvants dans les batteries lithium-ion. Les esters cycliques comme le carbonate de propylène (PC) et le carbonate d'éthylène (EC) présentent une forte constante diélectrique, liée à leur moment dipolaire élevé. Cependant, leur viscosité est importante du fait de fortes liaisons intermoléculaires. Afin d'améliorer la conductivité ionique de l'électrolyte, ces solvants sont donc utilisés en mélange avec des solvants de faible viscosité, qui sont le plus souvent des carbonates acycliques comme le carbonate de diméthyle (DMC) ou le carbonate de diéthyle (DEC). Les principales propriétés des différents solvants employés dans les accumulateurs lithium-ion sont résumées dans le tableau suivant.

Tableau 3. Propriétés des alkylcarbonates utilisés à 25 °C [6].

Solvant	Structure	M ($g.mol^{-1}$)	T_{fus} (°C)	$T_{éb}$ (°C)	η (mPa.s)	ε_r	μ (D)	ρ ($g.cm^{-3}$)
EC		88	36,4	248	1,90 (40 °C)	89,78	4,61	1,321
PC		102	- 48,8	242	2,53	64,92	4,81	1,200
DMC		90	4,6	91	0,59 (20 °C)	3,107	0,76	1,063
DEC		118	- 74,3	126	0,75	2,805	0,96	0,969

Afin d'optimiser les performances de l'électrolyte, de nouveaux solvants sont actuellement à l'étude, comme le trans-carbonate de butylène [21]. Des alkylcarbonates chlorés [22] et fluorés [23] ont également été étudiés sur carbone graphite.

Le mélange de solvants utilisé dans cette étude est EC/PC/3DMC en masse, qui correspond à l'un des mélanges les plus utilisés dans les produits commerciaux.

ii. Le sel de lithium

Le sel de lithium doit présenter une bonne solubilité et une forte dissociation dans les solvants, d'où l'utilisation de sels comportant un anion volumineux.

Le perchlorate de lithium ($LiClO_4$) et l'hexafluoroarsénate de lithium ($LiAsF_6$) ne sont pas des sels utilisés dans les accumulateurs du commerce car ils sont respectivement explosifs et toxiques. Le tétrafluoroborate de lithium ($LiBF_4$) et le

trifluorométhylsulfonate de lithium ou « triflate de lithium » ($LiSO_3CF_3$) présentent quant à eux une conductivité insuffisante dans les solvants aprotiques classiquement utilisés. De plus, le triflate de lithium et le bis (trifluorométhylsulfone)amidure de lithium ou « LiTFSI » ($LiN(SO_2CF_3)_2$) engendrent une corrosion des collecteurs de courant en aluminium. C'est pourquoi ces sels de lithium sont actuellement peu employés.

L'hexafluorophosphate de lithium ($LiPF_6$) est le sel le plus couramment utilisé dans les batteries lithium-ion, en raison de sa forte conductivité ionique, sa large fenêtre de stabilité électrochimique et sa faible toxicité. Cependant, son instabilité thermique et sa sensibilité à l'humidité (formation d'acide fluorhydrique en présence de traces d'eau) ont conduit au développement de nouveaux sels de lithium, comme le fluoroalkylphosphate de lithium ou « LiFAP » ($LiPF_3(C_2F_5)_3$) commercialisé par Merck [24, 25], ou encore le bis(oxalato)borate de lithium ou « LiBOB » ($LiB(C_2O_4)_2$) [26]. Ainsi, LiBOB démontre une meilleure stabilité thermique que $LiPF_6$, mais son coût reste néanmoins un frein à son utilisation. Le recours à des amidures substitués tels le bis(pentafluoroéthylsulfonyl)amidure de lithium ou « LiBETI » ($LiN(C_2F_5SO_2)_2$) a également donné des résultats prometteurs [27].

Le sel de lithium est généralement introduit à des teneurs de l'ordre de 1 $mol.L^{-1}$, permettant une conductivité optimale de l'électrolyte et évitant tout phénomène de gradient de concentration. En effet, à forte concentration de sel, la viscosité du milieu augmente entraînant une diminution de la mobilité ionique. De plus, les interactions ioniques et la formation de paires d'ions à forte concentration limitent la conductivité de l'électrolyte, alors que des conductivités de l'ordre du $mS.cm^{-1}$ à température ambiante sont nécessaires pour assurer un fonctionnement optimal de l'accumulateur.

Dans le système étudié ici, le sel utilisé est $LiPF_6$ à une concentration de 1 $mol.L^{-1}$, ce qui permet d'obtenir une conductivité optimale dans le mélange EC/PC/3DMC.

iii. Les additifs

Des additifs sont couramment employés afin d'améliorer les performances électrochimiques ainsi que la sécurité des batteries lithium-ion [28]. Les composés les plus utilisés sont les carbonates substitués par des halogènes comme le chloroéthylène carbonate [22], l'éthylène et le propylène sulfite [29, 30], ainsi que le vinylène carbonate (VC) [31]. Les additifs permettent notamment d'augmenter la capacité réversible et la cyclabilité des accumulateurs. Concernant VC, il agit

essentiellement au niveau de la SEI, en formant des composés organiques stables. Sa formule est donnée dans la figure suivante.

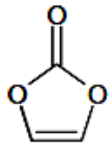


Figure 10. Formule topologique du vinylène carbonate.

La conductivité des électrolytes peut également être accrue par l'utilisation de ligands qui se coordinent aux anions par l'intermédiaire de leur lacune électronique, et qui favorisent la dissociation du sel de lithium. Ainsi la formation de paires d'ions est limitée, améliorant de ce fait la conductivité ionique et le nombre de transfert des ions lithium. Les composés fluorés à base de bore ont montré d'excellents résultats [32-34], en particulier le tris(pentafluorophényl)borane ou « TPFPB » [35, 36]. Son utilisation permet en effet d'augmenter la conductivité, ainsi que la stabilité thermique de l'électrolyte.

L'électrolyte étudié ici comporte 1 % de vinylène carbonate en masse, afin de stabiliser les couches de passivation présentes aux électrodes. La composition globale de l'électrolyte employé dans cette étude est donc $LiPF_6$ 1 $mol.L^{-1}$ dans EC/PC/3DMC + 1 % VC.

6. La SEI

La SEI, ou Solid Electrolyte Interphase, est la couche de passivation qui se forme à la surface des électrodes lors des premiers cycles de l'accumulateur. Ce film est en effet assimilable à une interphase entre l'électrolyte et l'électrode, et présente les caractéristiques d'un électrolyte solide (forte résistivité électronique). Cette couche est constituée des produits de décomposition de l'électrolyte, qui est soumis à des phénomènes d'oxydoréduction au sein de l'accumulateur. Ces composés de dégradation du sel et des solvants vont venir se déposer à la surface des électrodes du fait de leur faible solubilité dans l'électrolyte.

Sur l'anode, la SEI se forme dès le premier cycle par réduction des espèces, et continue jusqu'à ce que la surface de l'électrode soit totalement recouverte. Cette couche est indispensable au fonctionnement de la batterie car elle empêche l'intercalation des molécules de solvant dans les plans de graphène, qui engendrerait une exfoliation de l'électrode. De plus, la SEI va limiter la dégradation de l'électrolyte aux cycles suivants, d'où une stabilisation du fonctionnement de l'accumulateur. La perte de lithium lors du premier cycle entraîne une perte de capacité, mais est essentielle à la formation d'une SEI stable et

de bonne qualité. Cette capacité, dite irréversible, est de l'ordre de 10 à 30 %, selon la qualité du graphite utilisé.

Une bonne couche de passivation doit être isolante du point de vue électronique afin d'éviter que le film ne s'épaississe au cours des cycles, entraînant alors une forte résistance interne et un faible rendement faradique. Le nombre de transport du lithium doit être proche de l'unité afin d'éviter tout gradient de concentration, et ainsi favoriser les réactions aux électrodes. Pour limiter les surtensions, la SEI doit également présenter une forte conductivité ionique vis-à-vis des ions lithium. Enfin, pour assurer une distribution de courant homogène, la couche de passivation doit avoir une morphologie et une composition chimique uniformes, ainsi qu'une bonne adhésion à l'électrode. L'épaisseur et les propriétés de cette couche dépendent des conditions d'utilisation de la batterie et de l'électrolyte utilisé, sachant que l'épaisseur de la SEI peut varier entre 15 et 900 Å sur une même électrode. Les propriétés du film de passivation ont un grand impact sur les performances de la batterie, notamment en termes de sécurité, de performance et de vieillissement.

De nombreuses méthodes d'investigation ont été mises en œuvre pour étudier la SEI sur différents types d'électrode. On peut citer l'analyse par XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), par SEM (Scanning Electron Microscopy), la diffraction des rayons X, l'AFM (Atomic Force Microscopy), la STM (Scanning Tunneling Microscopy), la microbalance à quartz, les spectroscopies Raman, RMN et IR, la calorimétrie, l'EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) ou la radiographie aux neutrons. Généralement, ces techniques ont pour but soit d'identifier les espèces de surface après cyclage des électrodes, soit de caractériser in situ ces électrodes pendant le fonctionnement de l'accumulateur.

Concernant la structure de la couche de passivation, les premières études [37, 38] ont proposé pour modèle une SEI constituée d'une première couche fine et compacte au contact de l'électrode, composée de sels inorganiques tels LiF, Li_2O ou LiOH, surmontée d'une deuxième couche plus épaisse et poreuse à base de composés organiques et polymériques comme les alcoolates ROLi ou les alkylcarbonates $ROCO_2Li$. Cependant, au fil des années, différentes études [6, 39, 40] ont montré que la SEI était plutôt formée d'une multitude de couches, assimilables à une mosaïque de microphases de composition différentes, comme cela est schématisé dans la figure suivante.

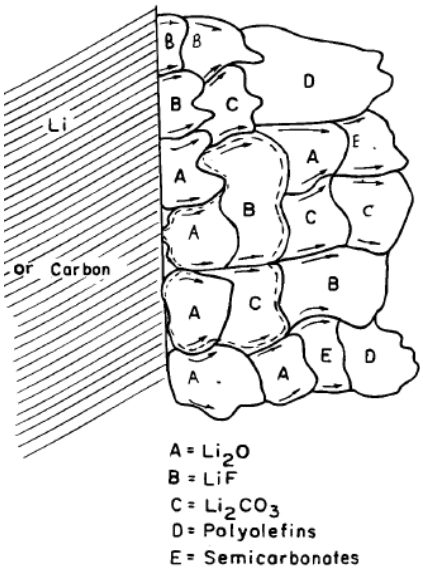


Figure 11. Modèle proposé par Peled pour la SEI sur l'anode [39].

La SEI la plus couramment étudiée et la mieux connue est celle recouvrant l'électrode négative, puisqu'elle a été identifiée dès l'utilisation du lithium métal comme matériau d'anode. Il a été mis en évidence que la SEI à la surface du graphite présente une structure quasi identique à celle observée sur une anode de lithium [41]. Concernant la SEI présente à la cathode, sa structure est moins bien définie car elle n'a été étudiée que bien plus tard. La littérature est donc beaucoup moins importante sur ce sujet, comparativement à la SEI sur l'anode.

i. La SEI à la surface de l'anode

L'intercalation du lithium dans le graphite lors de la charge de l'accumulateur intervient à un potentiel d'environ 0,25 V par rapport à Li^+/Li, mais la réduction des espèces moléculaires va commencer dès 0,8 V. C'est dans cet intervalle de potentiel que va se former la SEI sur l'anode, par réduction des constituants de l'électrolyte.

a) Dégradation des alkylcarbonates cycliques PC et EC

La réduction de EC et de PC à l'anode engendre la formation d'alkylcarbonates de lithium (réaction mono-électronique) et de carbonate de lithium (réaction bi-électronique) [42-44] selon les réactions suivantes :

$$2\ CH_2CH(R)OCO_2 + 2\ e^- + 2\ Li^+ \rightarrow LiOCO_2CH_2CH(R)OCO_2Li_{(s)} + CH_2{=}CH(R)_{(g)}$$

$$CH_2CH(R)OCO_2 + 2\ e^- + 2\ Li^+ \rightarrow Li_2CO_{3\ (s)} + CH_2{=}CH(R)_{(g)}$$

avec R = H pour EC et CH_3 pour PC.

Il faut noter que PC utilisé seul ne forme pas une SEI suffisamment compacte pour empêcher le solvant de s'intercaler entre les plans de graphène. Cette

exfoliation est évitée en utilisant un mélange PC/EC. En effet, EC est réduit à un potentiel plus élevé que PC, ce qui permet de former une SEI plus stable [45], car l'alkylcarbonate formé par la réduction de EC adhère mieux à la surface de la SEI que celui issu de la réduction de PC. Celui-ci présente en effet un groupement méthyl induisant une gêne stérique. Les mécanismes de réduction de EC sont présentés dans la figure suivante.

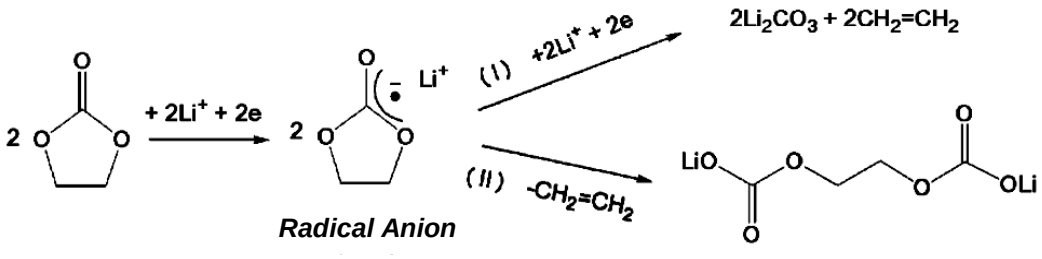


Figure 12. Réduction de EC par mécanisme bi-électronique (voie I) et mono-électronique (voie II) [28].

L'alkylcarbonate $(CH_2OCO_2Li)_2$ a tendance à se décomposer en carbonate de lithium suivant la réaction [46] :

$$(CH_2OCO_2Li)_{2\,(s)} \rightarrow Li_2CO_{3\,(s)} + CO_{2\,(g)} + C_2H_{4\,(g)} + ½\ O_{2\,(g)}$$

La SEI obtenue est moins compacte et moins stable lorsqu'elle est composée de Li_2CO_3 que lorsqu'elle est constituée de $(CH_2OCO_2Li)_2$.

La stabilité de la SEI formée d'alkylcarbonates s'explique non seulement par leur faible solubilité dans l'électrolyte, mais aussi par la formation d'un réseau entre les anions carbonates $ROCOO^-$ et les ions Li^+ [45], comme le montre la figure suivante.

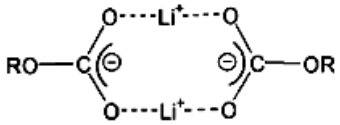


Figure 13. Réseau formé entre les anions carbonates et les ions lithium dans la SEI [28].

Des réactions de polymérisation de EC par ouverture du cycle sont également possibles lors de la formation de la SEI. Celles-ci sont catalysées par la présence des acides PF_5 et HF, issus de la décomposition du sel $LiPF_6$, mais aussi par la présence d'anions alcoolates RO^-, générés par la réduction des alkylcarbonates linéaires DMC et DEC. La formation de composés de type POE (poly-oxyde d'éthylène) s'accompagne d'un dégagement de CO_2 [47, 48] :

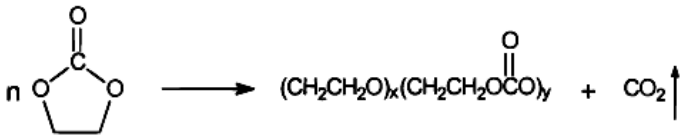


Figure 14. Mécanisme de polymérisation de EC dans la SEI [48].

La concentration en solvant dans l'électrolyte présenterait une influence sur les mécanismes de réduction observés. En effet, le carbonate de lithium serait majoritaire aux faibles concentrations de solvant, tandis que les alkylcarbonates se formeraient préférentiellement aux fortes concentrations [49]. Ce mécanisme est amorcé par l'attaque nucléophile d'un alcoolate RO^- sur une molécule de solvant, comme le montre la figure suivante.

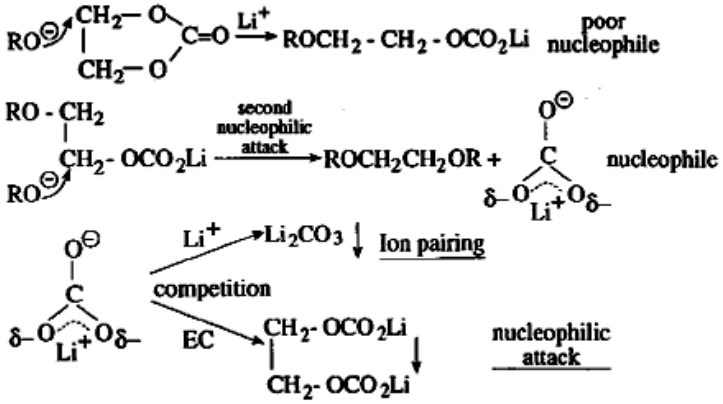


Figure 15. Attaque nucléophile sur EC par les ions alcoolates [49].

Ainsi, à faible concentration de EC, $LiCO_3^-$ va précipiter avec les ions Li^+ pour former du carbonate de lithium insoluble. A forte concentration de solvant, $LiCO_3^-$ va réaliser une attaque nucléophile sur une molécule de EC pour former l'alkylcarbonate $(CH_2OCO_2Li)_2$.

La réduction des alkylcarbonates cycliques est donc un processus complexe, dépendant de facteurs de concentration. Le schéma ci-dessous résume les principales étapes de ce processus.

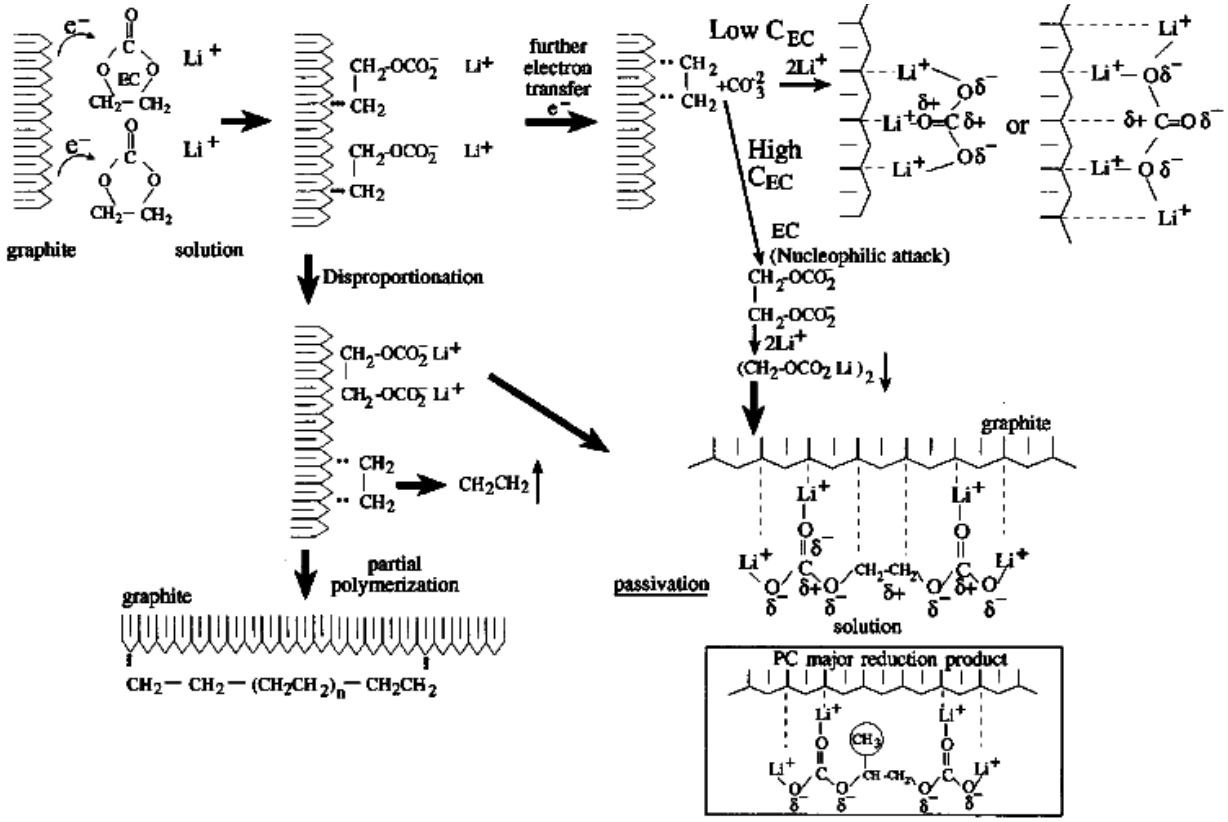


Figure 16. Réduction des alkylcarbonates cycliques sur le graphite [50].

b) Dégradation des alkylcarbonates linéaires DMC et DEC

Les solvants linéaires se réduisent à l'anode pour former des alkylcarbonates $ROCO_2Li$ et des alcoolates ROLi, avec R = CH_3 pour DMC et R = C_2H_5 pour DEC. La SEI générée par ces mécanismes mono-électroniques est moins stable que celle obtenue par réduction de EC [51] :

$$ROCO_2R + e^- + Li^+ \rightarrow ROCO_2Li_{(s)} + R^\bullet$$
$$ROCO_2R + e^- + Li^+ \rightarrow ROLi_{(s)} + ROCO^\bullet$$

Des réactions de trans-estérifications avec EC peuvent également se produire et sont catalysées par la présence d'alcoolates ROLi ou de PF_5 [52], [53] :

$$ROCO_2R + CH_2CH_2OCO_2 \rightarrow ROCO_2CH_2CH_2OCO_2R$$

D'autres mécanismes de réduction, à processus bi-électronique, ont également été proposés [54, 55] :

$$ROCO_2R + 2\,e^- + 2\,Li^+ \rightarrow Li_2CO_{3\,(s)} + R_{2\,(g)}$$
$$ROCO_2R + 2\,e^- + 2\,Li^+ \rightarrow 2\,ROLi_{(s)} + CO_{(g)}$$

Néanmoins, en présence de EC, DEC et DMC ne se réduiraient pas. En effet, seul EC serait réduit lorsque des mélanges binaires EC/DMC ou EC/DEC sont utilisés [56].

c) Dégradation du sel $LiPF_6$

$LiPF_6$ est un sel ayant la faculté de se décomposer très facilement [51], selon la réaction : $LiPF_{6\,(s)} \leftrightarrow LiF_{(s)} + PF_{5\,(g)}$. D'après la littérature, le fluorure de lithium LiF est un composé qui tend à rendre la couche de passivation moins dense et à gêner le passage des ions Li^+. Quant au pentafluorure de phosphore PF_5 généré, c'est un acide de Lewis très réactif qui va générer de nombreuses réactions parasites au sein de l'électrolyte et aboutir à la formation de composés insolubles [57] :

$$PF_{5\,(g)} + 2x\,Li^+ + 2x\,e^- \rightarrow Li_xPF_{5-x\,(s)} + x\,LiF_{(s)}$$

L'acide PF_5 va également réagir avec les carbonates de lithium de la SEI pour former du LiF, ce qui va générer une couche de passivation moins stable [45] :

$$PF_{5\,(g)} + Li_2CO_{3\,(s)} \rightarrow POF_{3\,(g)} + CO_{2\,(g)} + 2\,LiF_{(s)}$$
$$PF_{5\,(g)} + RCO_2Li_{(s)} \rightarrow RCOF_{(g)} + POF_{3\,(g)} + LiF_{(s)}$$
$$PF_{5\,(g)} + ROCO_2Li_{(s)} \rightarrow RF_{(g)} + POF_{3\,(g)} + CO_{2\,(g)} + LiF_{(s)}$$

La génération de gaz accompagnant ces réactions induit également des surpressions au sein de la batterie qui peuvent être dangereuses.

La présence de traces d'eau dans l'électrolyte est néfaste au fonctionnement de l'accumulateur, et va induire la formation d'acide fluorhydrique et de trifluorophosphate POF_3 par hydrolyse de $LiPF_6$ [58] :

$$LiPF_{6\,(s)} + H_2O_{(l)} \rightarrow LiF_{(s)} + POF_{3\,(g)} + 2\,HF_{(g)}$$

Ces composés vont alors réagir avec les ions Li^+ et les carbonates de lithium pour former des composés insolubles [57], [58] :

$$POF_{3\,(g)} + 2x\,Li^+ + 2x\,e^- \rightarrow Li_xPF_{3-x}O_{(s)} + x\,Li_{(s)}$$
$$2\,HF_{(g)} + Li_2CO_{3\,(s)} \rightarrow H_2O_{(l)} + CO_{2\,(g)} + 2\,LiF_{(s)}$$
$$HF_{(g)} + ROCO_2Li_{(s)} \rightarrow ROH_{(l)} + CO_{2\,(g)} + LiF_{(s)}$$

Les carbonates $ROCO_2Li$ et Li_2CO_3, composés formant une SEI stable et compacte, sont ainsi hydrolysés par l'acide fluorhydrique HF pour générer du LiF, d'où une dégradation de la qualité de la SEI.

L'eau, présente sous forme de traces dans l'électrolyte, va également se réduire à l'anode pour former des ions hydroxyde. Ceux-ci vont réagir avec Li^+ pour former de l'hydroxyde de lithium qui tend à bloquer l'insertion du lithium, mais également de l'oxyde de lithium [51] :

$$H_2O_{(l)} + Li^+ + e^- \rightarrow LiOH_{(s)} + ½\ H_{2\ (g)}$$
$$LiOH_{(s)} + e^- + Li^+ \rightarrow Li_2O_{(s)} + ½\ H_{2\ (g)}$$

La libération d'hydrogène engendrée par ces réactions est dangereuse du fait de son inflammabilité et des surpressions induites au sein de l'accumulateur.

Le dioxyde de carbone formé par la dégradation des alkylcarbonates peut également réagir avec certains composés de l'électrolyte pour donner une SEI plus stable grâce aux produits formés [45] :

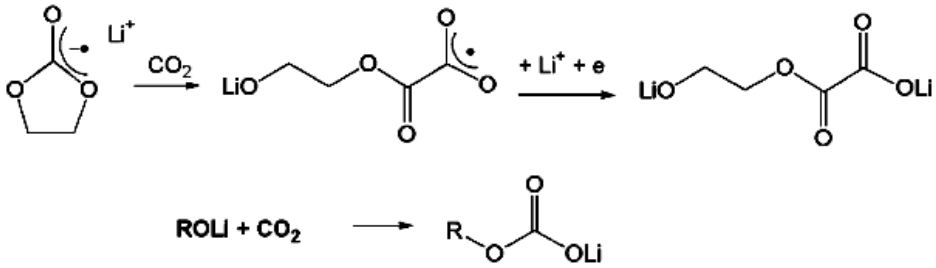


Figure 17. Génération de composés stables par réaction avec CO_2 [28].

Au vu des différentes réactions liées à la dégradation de l'électrolyte lors du cyclage de l'accumulateur, les principaux composés présents dans la SEI sur l'anode de graphite sont :

- le fluorure de lithium LiF,
- le carbonate de lithium Li_2CO_3,
- l'hydroxyde de lithium LiOH,
- l'oxyde de lithium Li_2O,
- les alcoolates de lithium ROLi,
- les alkylcarbonates de lithium $ROCO_2Li$,
- des espèces polymériques de type POE,
- des sels fluorés à base de phosphore.

Certaines de ces espèces vont également être formées lors de la précipitation de la SEI à la cathode.

ii. La SEI à la surface de la cathode

La couche de passivation sur la cathode a été moins étudiée que celle sur l'anode, bien qu'elle soit souvent responsable de la perte de puissance observée pour certaines batteries, du fait d'une augmentation de l'impédance [59]. Les propriétés de cette SEI dépendent fortement du matériau d'électrode.

Plusieurs types de réactions ont été proposés pour expliquer les phénomènes se produisant à l'interface cathode/électrolyte :

- oxydation de l'électrolyte et génération de protons [60],
- précipitation des produits de réduction formés à l'anode sur la cathode, par migration des espèces au sein de l'accumulateur [61, 62],
- réactions nucléophiles entre l'oxygène de l'électrode $LiMO_2$ et les molécules de solvant, entraînant la formation d'alkylcarbonates de lithium et probablement une polymérisation de EC [63, 64],
- échange du carbonate de lithium présent sur les cathodes par des alkylcarbonates de lithium, des polycarbonates et des produits de réaction du sel [65],
- dissolution du métal de transition du matériau cathodique [66], entraînant un empoisonnement de l'accumulateur et la formation de phases électrochimiquement inactives à la surface de la cathode [67].

Les matériaux lamellaires de type $LiMO_2$ sont également hautement oxydants aux états fortement délithiés. Ainsi, la cathode $Li_{1-x}CoO_2$ avec $x > 0,5$ peut subir une perte d'oxygène et engendrer une décomposition oxydante de l'électrolyte [68]. Cette instabilité explique pourquoi tout le lithium n'est pas désinséré de $LiCoO_2$.

En ce qui concerne l'oxydation de l'électrolyte, les solvants sont beaucoup plus sensibles que les sels [60], et vont se dégrader pour former des aldéhydes, des esters et des oligomères [69]. Cette oxydation des alkylcarbonates s'accompagne d'un dégagement de CO_2 et d'une production de protons très réactifs qui sont fortement néfastes au fonctionnement de l'accumulateur.

La présence des carbonates Li_2CO_3, $(CH_2OCO_2Li)_2$ et de composés du type $ROCO_2Li$ a pu être mise en évidence dans la couche de passivation présente à la cathode [41]. La présence de ce film limite l'oxydation du solvant. Cependant, certains composés vont être détruits par réaction avec l'acide fluorhydrique provenant de l'hydrolyse de $LiPF_6$, pour former du fluorure de lithium :

$$(CH_2OCO_2Li)_{2\,(s)} + 2\,HF_{(g)} \rightarrow 2\,LiF_{(s)} + (CH_2OCO_2H)_{2\,(s)}$$

$$LiCO_{3\,(s)} + 2\,HF_{(g)} \rightarrow 2\,LiF_{(s)} + H_2CO_{3\,(diss)}$$

Des polymères hydrocarbonés, des polycarbonates et des espèces telles que LiF, Li_xPF_y et $Li_xPF_yO_z$ ont également été identifiés par XPS sur une électrode de $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ [65].

Un modèle de couche de passivation à la cathode a été proposé par Edström [70] : la SPI (Solid Permeable Interface). Cette couche hétérogène ne passive pas totalement la surface de l'électrode. Les espèces inorganiques formées et l'épaisseur de cette couche dépendent du type d'électrode utilisé, comme le montrent les schémas représentant cette SPI sur les cathodes $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ et $LiMn_2O_4$.

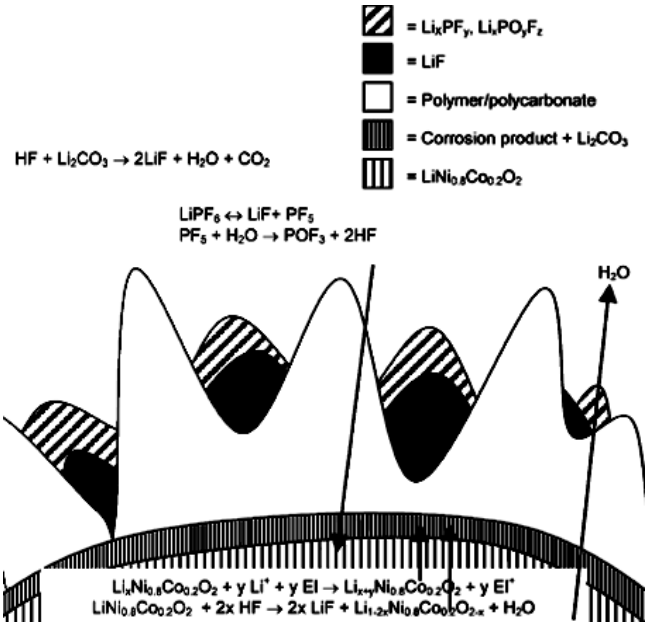


Figure 18. SPI formée sur une électrode $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ [70].

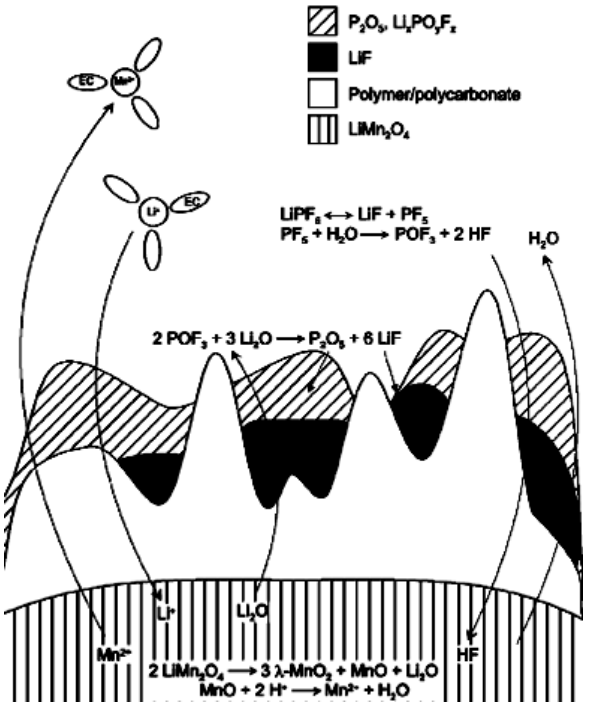


Figure 19. SPI formée sur une électrode $LiMn_2O_4$ [70].

D'après les différentes études menées sur la SEI à la surface de la cathode, les espèces majoritaires présentes dans cette couche sont :

- le fluorure de lithium LiF,
- le carbonate de lithium Li_2CO_3,
- les alkylcarbonates de lithium $ROCO_2Li$,
- des espèces polymériques, principalement des polycarbonates,
- des sels fluorés à base de phosphore.

La SEI à la surface de la cathode présente de toute évidence une structure moins complexe qu'à l'anode, puisqu'elle est constituée d'un nombre plus restreint de composés. Cependant, son impact sur l'accumulateur est considérable, puisque les réactions engendrées lors de la formation de cette couche (génération de protons, libération de métaux de transition dans l'électrolyte, formation de LiF) vont avoir des conséquences néfastes pour le fonctionnement de la batterie.

7. Phénomènes de vieillissement de l'accumulateur

i. Evolution de la SEI lors du cyclage

L'épaisseur et la structure des couches de passivation vont subir des variations au cours des cycles, notamment à cause des gradients de concentration des espèces aux électrodes et à la migration de certains composés solubles dans l'électrolyte [71, 72]. Il a par ailleurs été observé que la prédominance des espèces varie en fonction du potentiel appliqué à l'accumulateur [55]. La SEI va également être dégradée par des composés engendrés par diverses réactions secondaires de l'électrolyte, plus particulièrement par les produits d'hydrolyse. Les couches de passivation vont donc subir une évolution continuelle lors du cyclage, qui sera d'autant plus rapide si la SEI a été formée de façon médiocre aux premiers cycles ou si l'électrolyte est contaminé par des protons.

Une élévation de la température va aussi détériorer la qualité des couches de passivation [62]. A l'anode, l'accroissement de température va se traduire par une augmentation de la porosité et des défauts structuraux dans la SEI, favorisant l'intercalation de molécules de solvant dans le graphite [40, 73]. De plus, la dégradation des alkylcarbonates $ROCO_2Li$ en carbonate de lithium, qui donne une SEI moins stable, va être accentuée par la température et s'accompagne de la formation de gaz. A la cathode, l'augmentation de température accroît la quantité de LiF et de Li_2CO_3 dans la SEI [65] et accélère la dissolution des métaux de transition dans l'électrolyte [74].

ii. Dégradation de l'électrolyte lors du cyclage

Les différents constituants de l'électrolyte (sel de lithium, solvants, additifs) vont subir diverses réactions au cours du cyclage qui vont dégrader les performances de l'accumulateur, notamment lors de la formation des couches de passivation. Une élévation de température va ainsi accélérer certaines réactions de décomposition, notamment en présence de $LiPF_6$ [53, 75]. Les composés générés (HF, PF_5) vont alors initier la polymérisation des solvants [47].

Par ailleurs, si un accumulateur fonctionne à bord d'un engin spatial, il va être sujet au rayonnement cosmique. L'utilisation d'électrolytes organiques pour les batteries lithium-ion nécessite un stockage dans des récipients en aluminium qui sont perméables aux rayons gamma, d'où un vieillissement accéléré de l'électrolyte. On observe ainsi une dégradation rapide des solutions électrolytiques contenant VC et/ou $LiPF_6$ lorsqu'elles sont soumises à un rayonnement gamma correspondant à une dose totale de 20 kGy [1]. En effet, l'échauffement local engendré par le rayonnement va initier la polymérisation de VC. La dégradation de $LiPF_6$ est quant à elle accélérée par une irradiation gamma, et va générer des radicaux libres fortement réactifs en solution. Ces phénomènes s'accompagnent d'une augmentation de la viscosité du milieu, qui nuit à la conductivité de l'électrolyte.

En résumé, les sels majoritairement présents dans les couches de passivation formées avec le système étudié ($LiPF_6$ 1 $mol.L^{-1}$ dans EC/PC/3DMC + 1 % VC) sont :

- le fluorure de lithium LiF,
- le carbonate de lithium Li_2CO_3,
- le méthanolate de lithium $LiOCH_3$,
- l'éthanolate de lithium $LiOC_2H_5$,
- l'hydroxyde de lithium LiOH,
- l'oxyde de lithium Li_2O.

L'étude s'est donc focalisée sur ces sels, à caractère organique ou inorganique, afin de comprendre leur effet sur le fonctionnement de l'accumulateur.

Chapitre II : Étude du comportement de LiF dans les alkylcarbonates

Le fluorure de lithium est l'un des composés les plus importants des couches de passivation, de par sa prépondérance, son impact sur les performances de l'accumulateur et ses propriétés uniques. Néanmoins, ce sel a été peu étudié dans la littérature, et n'a jamais fait l'objet d'investigations en présence de solvants de type alkylcarbonate. C'est l'objet de ce chapitre, qui porte sur l'étude du comportement de LiF du point de vue de la solubilisation et du transport ionique.

I. Particularité du fluorure de lithium LiF

Le fluorure de lithium est un sel particulier parmi les halogénures alcalins, en raison de la faible taille de ses ions constitutifs (r_{Li+} = 59 pm et r_{F-} = 133 pm) et de son moment dipolaire élevé : 6,3 D. Ce composé cristallise dans un réseau cubique à faces centrées, représenté dans la figure suivante.

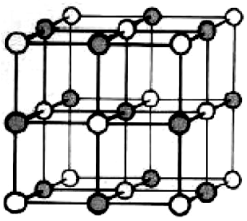


Figure 20. Structure cristallographique du fluorure de lithium.

Des travaux théoriques concernant la structure de LiF ont été effectués par simulation dynamique par la méthode ab initio. Baskin a ainsi montré que le sel était plus stable sous forme de dimères, qui s'organisent selon une structure cyclique ou linéaire, l'arrangement cyclique étant le plus favorable au niveau énergétique [76]. Ces structures ont été modélisées par l'intermédiaire du logiciel Chemdraw 3D et sont présentées dans la figure suivante.

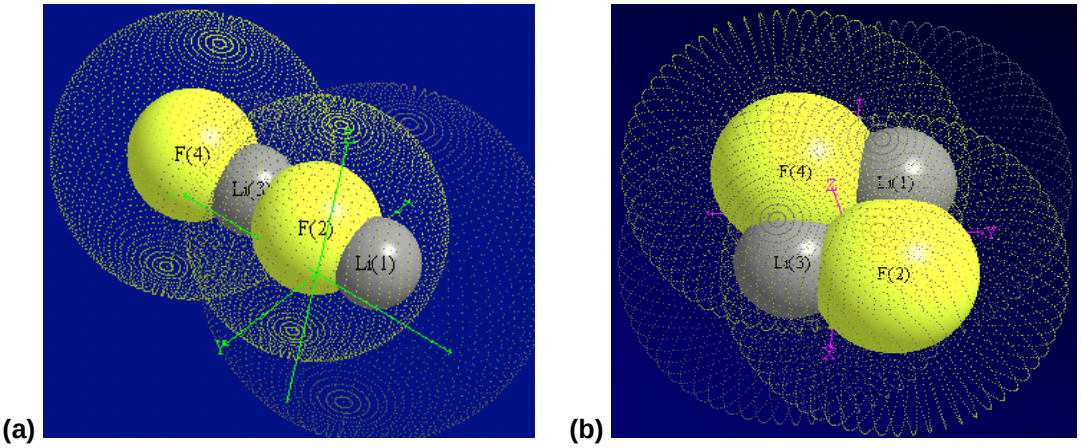


Figure 21. Représentation de LiF sous forme de dimère linéaire (a) et de dimère cyclique (b), réalisée avec Chemdraw 3D.

D'après les calculs ab initio réalisés par Zhang avec Gaussian 03, LiF forme des oligomères qui piègent des électrons solvatés dans leur structure [77]. La figure suivante donne une représentation de cet arrangement.

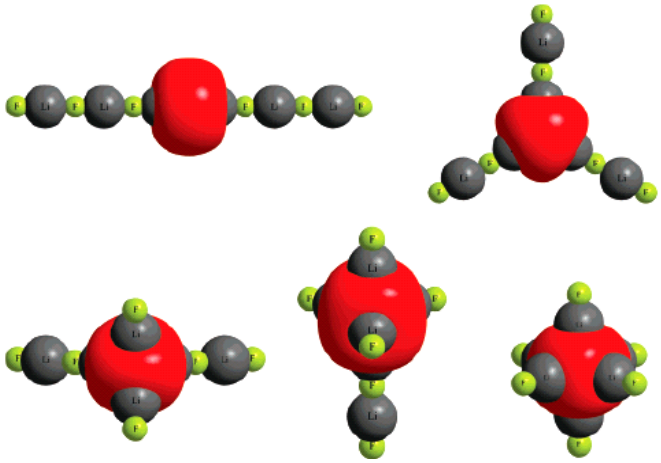


Figure 22. Représentation des molécules de LiF, du dimère à l'hexamère, piégeant des électrons solvatés (figurés en rouge) dans leurs cavités [77].

À l'heure actuelle, ces travaux théoriques n'ont pas permis de déterminer sous quelle forme ionique ou moléculaire LiF s'organise au sein d'un solvant aqueux ou organique, ce qui est l'objet de ce chapitre.

Concernant la morphologie du fluorure de lithium utilisé pour cette étude, des observations au microscope électronique ont permis de déterminer la taille des particules de LiF, comme cela est représenté dans la figure suivante.

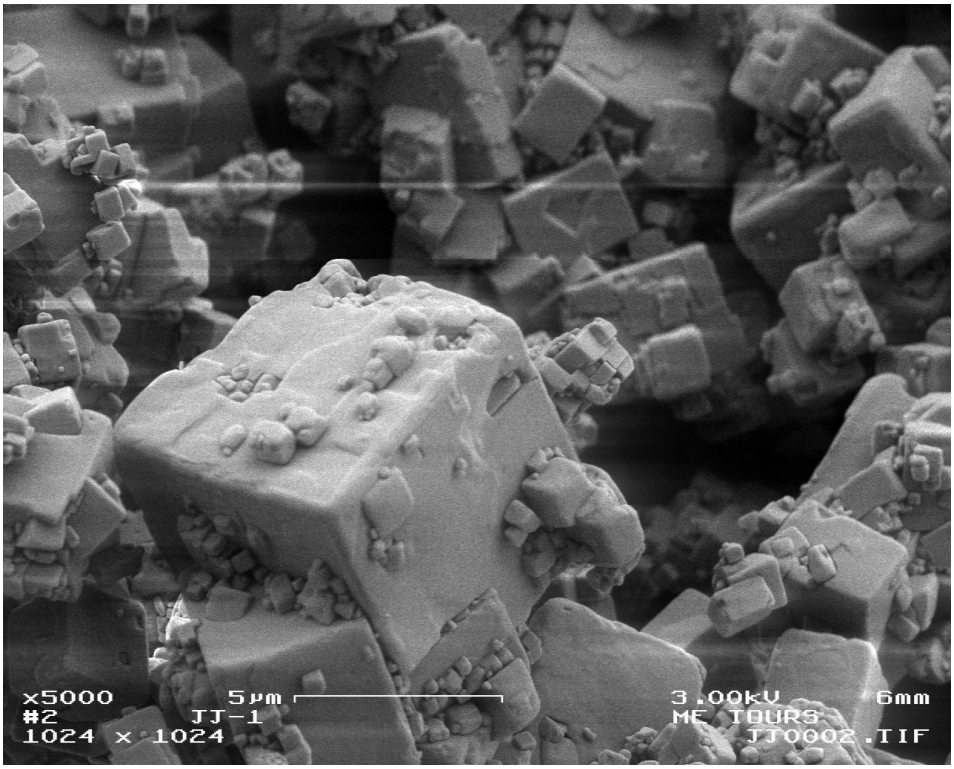


Figure 23. Cliché au MEB de la poudre de LiF commerciale.

On observe sur cette photographie la présence de particules de LiF de taille colloïdale (< 500 nm) et de symétrie cubique. Ces particules colloïdales vont avoir une grande influence sur les propriétés des solutions de fluorure de lithium dans les alkylcarbonates.

II. Propriétés de solubilisation de LiF

La première étape de ce travail consiste à déterminer les limites de solubilité du fluorure de lithium dans les alkylcarbonates classiquement utilisés pour les batteries : PC, EC, DMC, DEC et VC.

1. Détermination de la solubilité

i. Mode opératoire

La détermination de la solubilité des sels de lithium dans les alkylcarbonates est effectuée par spectroscopie d'absorption atomique. Cette méthode permet de mesurer la teneur en lithium total dans les échantillons analysés avec une grande sensibilité et cela même à des concentrations très faibles (de l'ordre du $mg.L^{-1}$). Il est important de noter que les alkylcarbonates ne peuvent pas être utilisés purs car ils risqueraient d'endommager le spectromètre en dégradant les pièces en plastique,

notamment les joints. Ils sont donc dilués dans un volume d'eau important (facteur de dilution compris entre 5 et 200 selon les solvants).

La préparation des solutions saturées est identique pour tous les solvants étudiés. Après saturation du solvant par ajout du sel de lithium en excès, les solutions sont placées dans des cellules thermostatées fermées et maintenues sous agitation pendant 24 heures. Elles sont ensuite décantées pendant 24 heures supplémentaires, toujours à température contrôlée. Un temps de décantation plus long n'a pas d'incidence sur les mesures. Le surnageant des solutions saturées est alors prélevé et dilué dans l'eau, avant d'être analysé dans le spectromètre. Le facteur de dilution optimal pour chaque solvant est déterminé après une série d'essais, afin que la concentration des échantillons analysés soit comprise dans la gamme d'étalonnage.

Au début de l'analyse, une courbe d'étalonnage est ainsi établie à partir de solutions étalons de concentration donnée. L'une de ces courbes d'étalonnage, établie à partir de cinq solutions étalons de LiF dans l'eau de 5 à 25 $mg.L^{-1}$, est présentée dans la figure suivante.

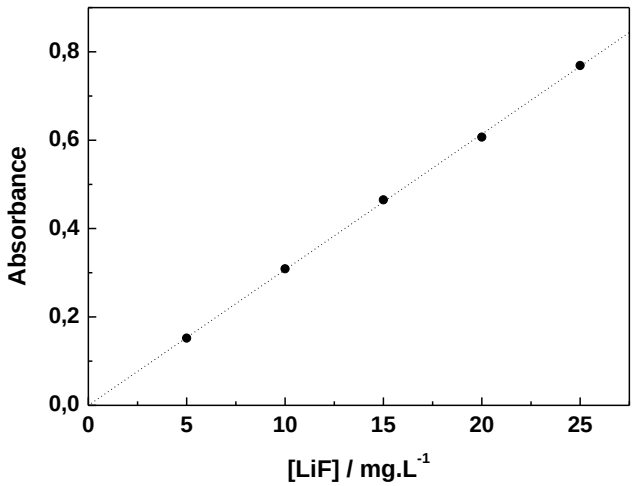


Figure 24. Courbe d'étalonnage de LiF dans l'eau, déterminée par absorption atomique.

L'analyse des différents échantillons préparés permet alors de déterminer leur teneur en lithium à partir de cette courbe étalon, et donc la solubilité du sel dans le solvant étudié, avec une précision de ± 0,01 $g.L^{-1}$.

Il est important de noter que la valeur de solubilité déterminée ici correspond à la solubilité de toutes les espèces présentes en solution après décantation, à savoir les solutés sous forme de molécules et d'ions solvatés, mais également les agrégats de taille colloïdale pouvant exister dans le milieu. Cette solubilité dite « réelle » est

plus proche du comportement des espèces dissoutes au sein de l'électrolyte qu'une solubilité déterminée par filtration. En effet, le filtrage des solutions saturées s'accompagne de la rétention des particules dissoutes dont la taille est supérieure au seuil de coupure, ainsi que de l'adsorption d'agrégats colloïdaux sur le filtre. Nous verrons par la suite que la procédure de détermination de la solubilité est importante et peut influencer grandement les résultats.

ii. Résultats des mesures de solubilité

a) Solubilité de LiF dans l'eau

La valeur de solubilité de LiF a été déterminée dans l'eau afin de valider la méthode d'analyse mise en œuvre dans cette étude. En effet, la solubilité du fluorure de lithium dans l'eau a été mesurée auparavant par Payne [78] et Stubblefield [79], et vaut 1,33 $g.L^{-1}$ à 25 °C. La solubilité de LiF dans l'eau a ainsi été mesurée en respectant le protocole opératoire décrit précédemment. La valeur de solubilité obtenue à 25 °C est de 1,11 $g.L^{-1}$, soit $4{,}3.10^{-2}$ $mol.L^{-1}$.

Cette valeur est légèrement inférieure à celle de la littérature, la différence pouvant provenir de la taille des cristaux de LiF utilisés (voir le paragraphe 3 sur la loi de Kelvin).

b) Solubilité de LiF dans le propylène carbonate

Des solutions saturées de LiF dans PC ont été préparées à 20, 25, 30 et 40 °C, puis diluées 5 fois dans l'eau avant analyse pour rester dans la gamme des concentrations des étalons. Les valeurs de solubilité obtenues sont reportées dans le tableau suivant.

Tableau 4. Solubilité de LiF dans PC de 20 °C à 40 °C.

Température (°C)	Solubilité ($g.L^{-1}$)	Solubilité ($mol.L^{-1}$)
20	0,13	$5{,}0.10^{-3}$
25	0,14	$5{,}4.10^{-3}$
30	0,16	$6{,}1.10^{-3}$
40	0,21	$8{,}1.10^{-3}$

On remarque un accroissement de la solubilité du sel lorsque la température augmente, ce qui implique que la dissolution est endothermique. On constate également que LiF est environ dix fois moins soluble dans PC que dans l'eau, ce que nous avons pu observer visuellement.

c) Solubilité de LiF dans l'éthylène carbonate

EC est solide en-dessous de 36 °C. La solubilité de LiF a donc été étudiée dans ce solvant à des températures relativement élevées : 40, 45, 50 et 60 °C. Néanmoins, l'éthylène carbonate se dissout aisément dans l'eau, par conséquent les solutions obtenues après dilution sont liquides et homogènes à température ambiante. Le facteur de dilution est ici de 200. Les valeurs de solubilité mesurées sont reportées dans le tableau suivant.

Tableau 5. Solubilité de LiF dans EC de 40 °C à 60 °C.

Température (°C)	Solubilité ($g.L^{-1}$)	Solubilité ($mol.L^{-1}$)
40	5,52	$2,1.10^{-1}$
45	6,94	$2,7.10^{-1}$
50	9,04	$3,5.10^{-1}$
60	12,90	$5,0.10^{-1}$

On observe que contrairement aux résultats obtenus pour PC, LiF est très soluble dans EC (environ cinq fois plus que dans l'eau). Cette forte différence de solubilité entre PC et EC est surprenante, étant donné que ces solvants présentent une structure cyclique similaire. On note également que l'élévation de température améliore la solubilisation du sel dans EC, comme cela a été observé pour PC.

d) Solubilité de LiF dans le diméthyl carbonate

Pour l'analyse dans DMC, les solutions saturées sont diluées 20 fois dans l'eau afin de rester dans la gamme étalon. La solubilité de LiF a été déterminée uniquement à 20 °C à cause de la forte volatilité du solvant. En effet, sa pression de vapeur élevée (29,32 kPa à 55°C pour DMC [80], contre 0,07 kPa à 55 °C pour PC [81]) entraîne une forte dispersion des résultats obtenus à haute température.

La valeur de solubilité obtenue à 20 °C est de 0,57 $g.L^{-1}$, soit $2,2.10^{-2}$ $mol.L^{-1}$. LiF est donc plus soluble dans DMC que dans PC, mais beaucoup moins soluble que dans EC.

e) Solubilité de LiF dans le diéthyl carbonate

La solubilité de LiF dans DEC à 20 °C est quasiment nulle. En effet, même en utilisant un facteur de dilution très faible (< 5), l'absorbance des échantillons analysés est nulle. La solubilité du sel est donc inférieure à 0,01 $g.L^{-1}$. Ce résultat est inattendu, puisque DEC et DMC présentent une structure linéaire très proche. Comme cela a été observé précédemment pour PC et EC, on remarque que la structure du solvant n'est pas le seul facteur contrôlant la solubilité de LiF.

f) Solubilité de LiF dans le vinylène carbonate

La détermination de la solubilité de LiF dans VC a été réalisée à 20 °C et à 25 °C, avec un facteur de dilution des solutions saturées égal à 5. L'étude n'a pas été réalisée à des températures supérieures car VC polymérise rapidement lorsqu'il est chauffé. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau 6. Solubilité de LiF dans VC à 20 °C et à 25 °C.

Température (°C)	Solubilité ($g.L^{-1}$)	Solubilité ($mol.L^{-1}$)
20	0,20	$7,7.10^{-3}$
25	0,25	$9,6.10^{-3}$

On observe que LiF est peu soluble dans VC. Cette valeur de solubilité est du même ordre de grandeur que celle obtenue dans PC.

g) Solubilité de LiF dans le mélange ternaire EC/PC/3DMC

La solubilité a été étudiée dans le mélange ternaire EC/PC/3DMC car celui-ci est couramment utilisé dans les accumulateurs lithium-ion. La détermination de la solubilité n'a été effectuée qu'à 20 °C, car la teneur importante en DMC du mélange gêne la précision des mesures à des températures plus élevées.

La solubilité obtenue dans le mélange ternaire à 20 °C est de 9,08 $g.L^{-1}$, soit 0,35 $mol.L^{-1}$. Cependant, la précision de cette mesure est affectée par la formation d'un dépôt gélifié lors de la préparation de la solution saturée, lié au caractère colloïdal de LiF. Ce phénomène sera développé dans la partie IV de ce chapitre.

On remarque que la solubilité dans le mélange ternaire est nettement supérieure à celle observée dans le solvant le plus solubilisant pour LiF, c'est-à-dire l'éthylène carbonate. Les solubilités vis-à-vis de LiF des différents solvants présents dans le mélange ne sont donc pas additives, et la solubilisation semble gouvernée par des effets d'ordre thermodynamique, liés probablement à la non-idéalité du milieu et à une meilleure stabilisation des agrégats colloïdaux en suspension.

Le tableau suivant regroupe les valeurs de solubilité du fluorure de lithium à 20 °C dans les différents solvants étudiés.

Tableau 7. Solubilité de LiF à 20 °C dans les alkylcarbonates étudiés.

Solvant	Solubilité ($g.L^{-1}$)
PC	0,13
EC (40 °C)	5,52
DMC	0,57
DEC	< 0,01
EC/PC/3DMC	9,08
VC	0,20

Ces données sur la solubilité de LiF dans les alkylcarbonates montrent que la structure du solvant n'est pas le seul facteur contrôlant le processus de solubilisation du sel, puisque des solvants de structure très proche (EC et PC, DMC et DEC) présentent des valeurs de solubilités très différentes. Ce phénomène peut être lié au caractère colloïdal du fluorure de lithium, et à la propension de certains solvants à favoriser la dispersion et la stabilisation des colloïdes de LiF préférentiellement à d'autres.

Il existe en effet trois mécanismes principaux de déstabilisation d'un système colloïdal :

- la *séparation des phases*, dans le cas où les phases présentent une différence de densité (sédimentation),
- la *floculation des particules* en cas d'attraction entre elles,
- la *coalescence ou fusion* des particules entre elles.

Pour la sédimentation, la chute de particules sphériques de rayon r sous l'influence de la pesanteur se fait à vitesse constante v selon la relation :

$$v = \frac{2}{9} r^2 \frac{\rho - \rho_0 \; g}{\eta} \qquad \textbf{(1)}$$

où ρ = densité de la particule

ρ_0 = densité de la phase dispersante

g = accélération de gravité

η = viscosité de la phase dispersante

La sédimentation est donc d'autant plus lente que la taille des particules est petite, que la différence de densité entre phase dispersante et particules dispersées est faible, et que la viscosité de la phase dispersante est élevée.

Contrairement au phénomène de coalescence où les particules fusionnent entre elles, la floculation correspond à une agrégation des particules en suspension, qui tendent à précipiter au fond de la solution. La vitesse de floculation k_0 est liée à la diffusion des espèces et s'écrit :

$$k_0 = 8 \Pi D r \qquad \textbf{(2)}$$

où D est le coefficient de diffusion, donné par l'équation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{k T}{6 \Pi \eta r} \qquad \textbf{(3)}$$

où k est la constante de Boltzmann. On obtient en combinant les équations précédentes :

$$k_0 = \frac{8 k T}{6 \eta} \qquad \textbf{(4)}$$

La vitesse de floculation diminue donc lorsque la viscosité de la phase dispersante augmente.

La floculation et la coalescence sont une conséquence de l'interaction entre particules, c'est-à-dire des forces d'attraction et de répulsion.

La force d'attraction entre particules colloïdales correspond à la force de Van der Waals. On peut ainsi décrire l'attraction entre particules sphériques en terme quantitatif comme une énergie :

$$V_A = -\frac{r A}{12 h} \qquad \textbf{(5)}$$

V_A est l'énergie d'attraction, r le rayon des particules, h est la distance entre les particules et A la constante de Hamaker. Celle-ci est caractéristique de la nature des particules et est de l'ordre de 10^{-20} J.

La répulsion entre particules est, quant à elle, soit de type électrostatique, soit de type stérique.

La combinaison des énergies de répulsion et d'attraction correspond à une énergie totale. Si l'énergie totale de ces interactions est positive, la répulsion est dominante et les systèmes colloïdaux sont stables. Si cette énergie est négative, l'attraction domine et les particules sont instables, d'où la floculation. La combinaison de l'attraction de Van der Waals et de la répulsion électrostatique s'appelle la théorie DLVO (d'après Deryagin, Landau, Verwey et Overbeek qui ont développé cette théorie) [82].

On peut donc noter que la stabilisation d'un système colloïdal dépend de nombreux facteurs physicochimiques : d'une part la densité et la taille des particules, d'autre part la viscosité et la densité de la phase dispersante.

Afin d'affiner la compréhension du processus de solubilisation de LiF dans les alkylcarbonates, les enthalpies de solubilisation du sel ont été déterminées dans ces milieux à partir des résultats des mesures de solubilité.

2. Détermination des enthalpies de solubilisation

La solubilité de LiF a été déterminée par absorption atomique dans l'eau, PC et EC à plusieurs températures et les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau 8. Solubilité de LiF dans l'eau, PC et EC à différentes températures.

Eau		PC		EC	
T (°C)	**s ($g.L^{-1}$)**	**T (°C)**	**s ($g.L^{-1}$)**	**T (°C)**	**s ($g.L^{-1}$)**
20	1,07	20	0,13	40	5,52
25	1,11	25	0,14	45	6,94
30	1,14	30	0,16	50	9,04
40	1,20	40	0,21	60	12,90

L'application de la loi de Van't Hoff permet de calculer l'enthalpie de dissolution de LiF dans chaque milieu d'après la relation :

$$\frac{d\ \ln(x_{sat})}{d\ (1/T)} = - \frac{\Delta_{diss}H^0}{R} \qquad \textbf{(6)}$$

x_{sat} : fraction molaire de LiF dans le solvant à saturation

T : température en K

$\Delta_{diss}H^0$: enthalpie standard de dissolution de LiF à saturation en kJ.mol^{-1}

R : constante des gaz parfaits = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}

En représentant ln(x_{sat}) en fonction de 1/T pour chacun des solvants, on obtient donc $\Delta_{diss}H^0$ à partir de la pente de la droite, comme cela est représenté dans la figure suivante.

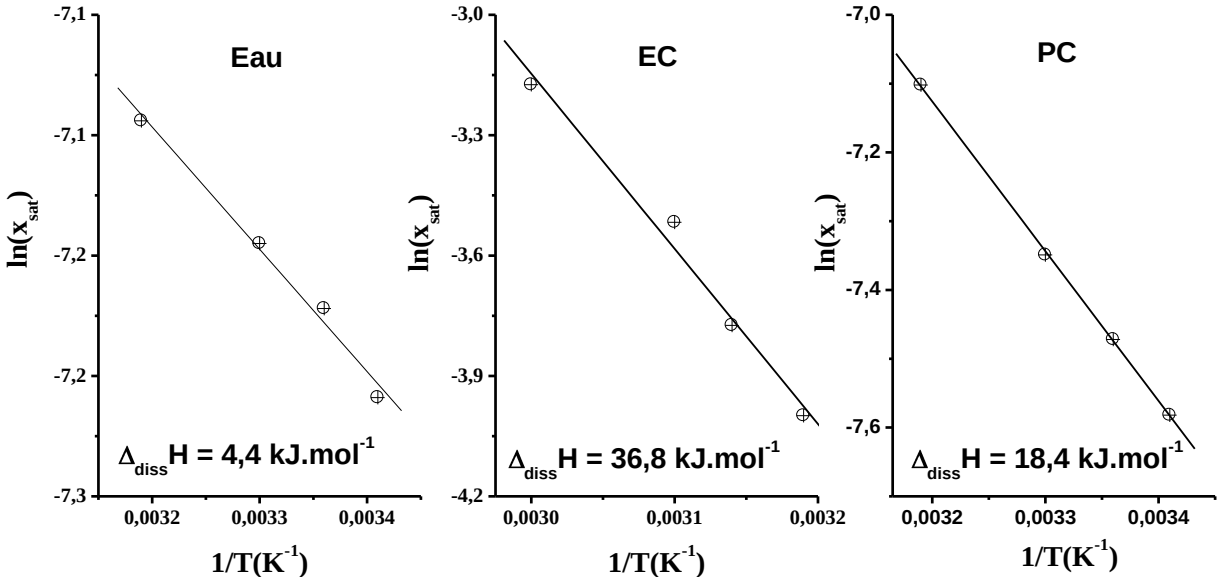


Figure 25. Solubilité en fraction molaire de LiF dans l'eau, EC et PC, exprimée en ln(x_{sat}) en fonction de 1/T.

On peut noter que la dissolution de LiF est endothermique dans chacun des solvants (valeurs de $\Delta_{diss}H^0$ positives). La valeur d'enthalpie de dissolution obtenue dans l'eau est proche de celle déterminée par Stephenson par calorimétrie, qui est de 4,47 kJ.mol^{-1} [83].

L'enthalpie libre standard de dissolution, $\Delta_{diss}G^0$, peut également être calculée avec la relation :

$$\Delta_{diss}G^0 = \mu°(LiF_{diss}) - \mu°(LiF_s) = - RT\ \ln(x_{sat}) \qquad \textbf{(7)}$$

On en déduit alors l'entropie de dissolution de LiF, $\Delta_{diss}S^0$:

$$\Delta_{diss}S^0 = \frac{\Delta_{diss}H^0 - \Delta_{diss}G^0}{T} \qquad \textbf{(8)}$$

Les grandeurs thermodynamiques liées à la dissolution de LiF dans chacun des solvants sont reportées dans le tableau suivant.

Tableau 9. Enthalpie, enthalpie libre et entropie standard de dissolution de LiF dans l'eau, PC et EC à 40 °C.

Solvant	$\Delta_{diss}H^0$ ($kJ.mol^{-1}$)	$\Delta_{diss}G^0$ ($kJ.mol^{-1}$)	$\Delta_{diss}S^0$ ($J.K^{-1}.mol^{-1}$)
Eau	4,4	18,5	- 45,1
PC	18,4	18,5	- 0,2
EC	36,8	10,4	84,2

La forte disparité dans les valeurs de $\Delta_{diss}S^0$ suggère que le processus de dissolution est un phénomène à dominante entropique, lié à la modification de l'ordre interne par ajout de LiF, et non pas uniquement à la solvatation du sel [84].

Dans EC, on observe une augmentation de l'entropie lors de la dissolution de LiF ($\Delta_{diss}S^0$ = 84,2 $kJ.mol^{-1}$). En effet, EC est un solvant fortement structuré à cause de la symétrie de la molécule. A l'état solide, on le retrouve dans la maille sous forme de dimères [85], et en solution la valeur du paramètre de Kirkwood est très élevée (g = 1,41 [86]) traduisant la forte structuration du milieu. L'introduction de LiF au sein du solvant engendre probablement une forte déstructuration des dimères de EC, d'où une élévation de l'entropie lors de la dissolution du sel.

Par comparaison, PC est un solvant moins organisé en raison de la présence du groupement méthyle, ce qui entraîne une dissymétrie de la molécule et donc une structuration du milieu plus faible (g = 1,19 [86]). L'introduction de LiF dans le solvant s'accompagne ainsi d'une variation de l'entropie de dissolution presque nulle ($\Delta_{diss}S^0$ = - 0,2 $kJ.mol^{-1}$).

Dans l'eau, qui est un solvant pourtant très structuré par liaisons hydrogène, la dissolution de LiF, puis sa dissociation en ions libres solvatés induit une augmentation de l'ordre au sein du solvant, les liaisons ion-solvant étant plus fortes que les liaisons solvant-solvant. On observe ainsi une forte diminution de l'entropie ($\Delta_{diss}S^0$ = - 45,1 $kJ.mol^{-1}$) lorsque LiF est introduit dans l'eau.

Ces observations sur la nature entropique du processus de dissolution permettent également d'expliquer la différence de solubilité notable entre EC et PC, dont les structures sont pourtant très proches. Ainsi, LiF aurait tendance à s'introduire entre les plans

intermoléculaires de EC, d'où une augmentation de l'entropie et une plus grande solubilité du sel. Au contraire, dans PC, LiF viendrait plutôt se loger entre deux molécules de PC d'un même plan du fait de la gêne engendrée par le groupement méthyle. Il en résulte une faible variation de l'entropie et une plus faible solubilité du sel. Le schéma suivant illustre le mécanisme proposé pour la dissolution de LiF dans PC et EC.

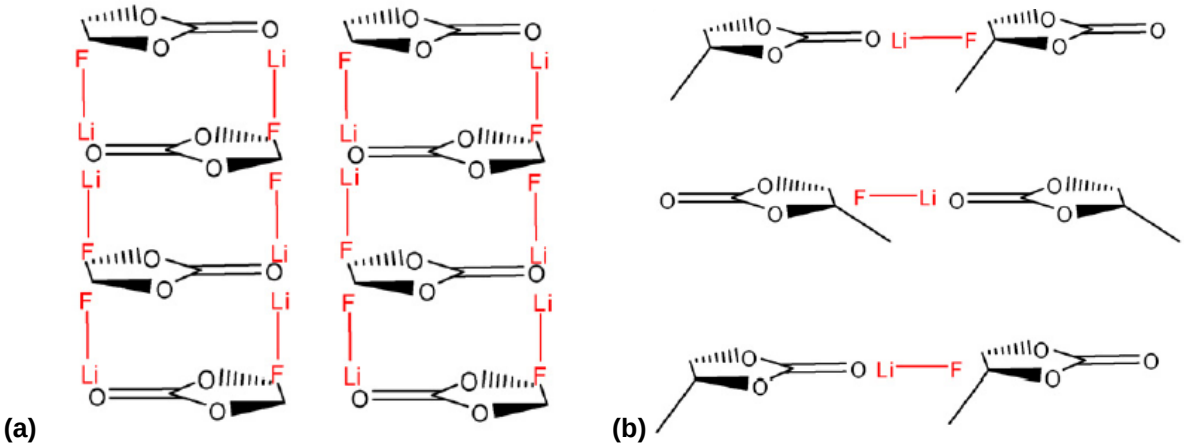


Figure 26. Schéma illustrant la structuration de EC (a) et de PC (b) lors de la dissolution de LiF.

Les arrangements proposés sont issus de calculs de simulation réalisés à l'aide du logiciel Chemdraw, la conformation la plus stable correspondant à celle de plus faible énergie.

L'effet de la structuration du solvant sur la dissolution de LiF permet également d'expliquer pourquoi les valeurs de solubilité obtenues dans PC et VC sont aussi proches (respectivement : 0,13 $g.L^{-1}$ et 0,20 $g.L^{-1}$ à 20 °C). En effet, ces solvants présentent tous deux un encombrement stérique plus important que la molécule de EC, du fait de la présence d'une double liaison pour VC et d'un groupement méthyle pour PC. Cette gêne stérique est défavorable à la dissolution de LiF, d'où une solubilité de LiF plus faible dans ces milieux. Les structures de ces solvants sont représentées dans la figure suivante.

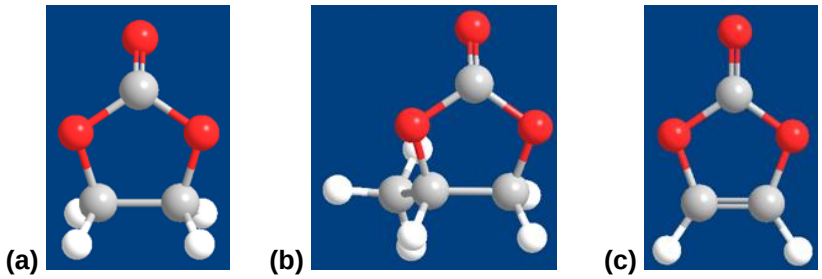


Figure 27. Structures de EC (a), PC (b) et VC (c), modélisées avec le logiciel Chemdraw.

La structuration du solvant n'est pas le seul paramètre à prendre en compte lorsque l'on étudie la solubilité d'un sel. En effet, la taille des particules dissoutes a également une influence sur les mesures de solubilité.

3. Solubilité et taille de particules

i. Loi de Kelvin et solubilité

Il convient de rappeler que la solubilité ne dépend pas seulement du milieu solubilisant, mais également de la taille des particules du sel étudié. La relation entre taille de particule et solubilité est décrite par l'équation d'Ostwald-Freundlich [87, 88], qui est la transposition de l'équation de Gibbs-Kelvin pour un mélange solide-liquide [89], et qui s'écrit comme suit :

$$\ln\left[\frac{s}{s_0}\right] = \frac{4\,\gamma_{SL}}{\nu\,D_p}\,\frac{V_m}{RT} \qquad \textbf{(9)}$$

s : solubilité des petites particules sphériques de rayon r

s_0 : solubilité d'équilibre (particules de taille infinie = surface cristalline plane)

γ_{SL} : tension interfaciale solide-liquide

V_m : volume molaire des particules

$\nu = \nu^+ + \nu^-$: nombre de moles d'ions pour une mole de soluté

D_p : diamètre des particules

R : constante des gaz parfaits

T : température

Cette équation est valable pour des particules sphériques et ne peut donc pas s'appliquer sous cette forme pour le fluorure de lithium, dont les particules sont de forme cubique. Nous allons cependant vérifier expérimentalement la validité de la loi de Kelvin pour la détermination de la solubilité de LiF dans les alkylcarbonates.

ii. Mesures de solubilité par filtration

Afin de vérifier l'impact de la taille des particules de fluorure de lithium sur la solubilité, des tests de filtration ont été réalisés sur une solution saturée de LiF préparée dans PC. Le mode opératoire pour la détermination de la solubilité est le même que précédemment, mais cette fois-ci la solution saturée est filtrée sur des creusets en céramique de porosité variable, avant d'être diluée et analysée par

absorption atomique. La porosité des creusets filtrants utilisés varie de 4 à 40 µm. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau 10. Valeurs de solubilité de LiF dans PC à 25 °C, selon le filtre utilisé.

Filtration	Taille des pores (µm)	Solubilité ($g.L^{-1}$)
Sans	-	0,14
Creuset de porosité 3	17 à 40	0,14
Creuset de porosité 4	11 à 16	~ 0,01
Creuset de porosité 5	4 à 10	~ 0,01

Lorsque la solution saturée est filtrée sur un creuset de porosité supérieure à 17 µm, la valeur de solubilité obtenue est la même qu'en l'absence de filtration. Au contraire, on constate que lorsque les pores du creuset filtrant présentent une taille inférieure à 16 µm, la solubilité de LiF dans PC est presque nulle. Les particules de fluorure de lithium sont donc majoritairement de dimension supérieure à 16 µm. La taille des particules d'un soluté a donc une incidence directe sur la solubilité mesurée, conformément à la loi de Kelvin.

Ces observations sont confirmées par l'étude menée par Tasaki sur la solubilité des sels de lithium dans DMC [90]. En effet, en filtrant une solution saturée de LiF dans DMC sur un filtre de 2 µm, il a déterminé une valeur de solubilité par conductimétrie de $1,7.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$ à 25 °C. Cette valeur est cent fois plus faible que celle que nous avons mesurée sans filtration dans le même milieu et qui vaut $2,2.10^{-2}$ $mol.L^{-1}$ à 20 °C. Par ailleurs, Tasaki a suggéré une corrélation entre la taille et la forme des molécules de solvant et la solubilité des sels de lithium, comme nous l'avons proposé pour LiF dans EC et PC [91].

Ces données établissent une relation directe entre la taille des particules et la solubilité du sel. En effet, la méthode par filtration élimine les agrégats colloïdaux présents en solution par adsorption et rétention sur le filtre, d'où l'obtention d'une valeur de solubilité beaucoup plus faible par rapport à la solubilité « réelle ».

Après avoir étudié les paramètres de solubilisation du fluorure de lithium, nous allons analyser les propriétés de transport des solutions de LiF dans les alkylcarbonates.

III. Propriétés de transport des solutions de LiF

1. Etude conductimétrique dans les mélanges eau-alkylcarbonates

Le but de cette étude est d'étudier la dissociation du fluorure de lithium dans l'eau et dans les solvants PC, EC et DMC par conductimétrie. Ces données viendront compléter les résultats de l'étude sur la solubilisation de LiF, ces deux processus étant intimement liés. Pour cela, des solutions de LiF ont été préparées dans des mélanges eau-alkylcarbonate, de composition 90/10 et 85/15 (v/v) pour EC et DMC, et 90/10 et 80/20 (v/v) pour PC. En effet, au-delà d'une certaine quantité de carbonate, les solutions sont constituées de deux phases non miscibles, gênant la précision des mesures. Des solutions de LiF préparées dans l'eau pure ont également été étudiées afin d'évaluer l'impact de la présence d'alkylcarbonate sur la conduction ionique.

i. Solubilisation et dissociation de LiF dans les mélanges eau-alkylcarbonates

L'évolution de la conductivité à 20 °C des solutions de LiF a été étudiée en fonction de la teneur en alkylcarbonate. Les données obtenues avec les solutions de PC sont présentées dans la figure suivante.

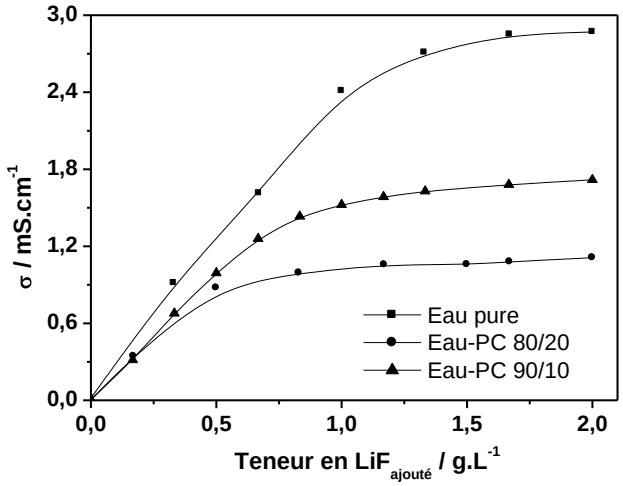


Figure 28. Evolution de la conductivité à 20 °C de solutions de LiF, en fonction de la teneur en sel et en PC.

La variation de la conductivité observée pour les solutions contenant PC est similaire à celle observée pour les solutions contenant EC et DMC. On constate tout d'abord une augmentation de la conductivité avec l'ajout de LiF en solution. Une fois la saturation en sel atteinte, la conductivité se stabilise. La solubilité de LiF peut ainsi

être déterminée par conductimétrie pour chacune des solutions étudiées, avec une précision de 0,01 $g.L^{-1}$. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau suivant.

Tableau 11. Solubilités à 20 °C des solutions étudiées par conductimétrie.

Composition volumique du milieu	Solubilité ($g.L^{-1}$)
Eau pure	1,07
Eau - PC 90/10	0,81
Eau - PC 80/20	0,57
Eau - EC 90/10	0,55
Eau - EC 85/15	0,57
Eau - DMC 90/10	0,76
Eau - DMC 85/15	0,70

La valeur de solubilité mesurée dans l'eau pure est la même que celle déterminée précédemment par absorption atomique, ce qui permet de valider la méthode utilisée. On peut noter que la solubilité de LiF en présence de PC et de DMC est plus faible que dans l'eau pure, car ces solvants ont un pouvoir solubilisant plus faible (s = 0,13 $g.L^{-1}$ dans PC et 0,57 $g.L^{-1}$ dans DMC à 20 °C). Cependant, bien que EC soit un solvant très solubilisant vis-à-vis de LiF (5,52 $g.L^{-1}$ à 40 °C), sa présence en solution diminue la solubilité de LiF. Ce phénomène peut être attribué en partie au fait que les solutions eau-EC sont moins structurées que l'éthylène carbonate pur, et sont donc moins favorables à la solubilisation du sel.

Afin de pouvoir comparer la conductivité des différentes solutions étudiées, les valeurs obtenues pour une concentration de LiF égale à 0,5 $g.L^{-1}$ ont été regroupées dans le tableau suivant.

Tableau 12. Conductivité des solutions étudiées pour une concentration en sel de 0,5 g.L^{-1}.

Composition volumique du milieu	$\sigma_{0,5}$ (mS.cm^{-1})
Eau pure	1,4
Eau - PC 90/10	1,0
Eau - PC 80/20	0,9
Eau - EC 90/10	1,3
Eau - EC 85/15	1,0
Eau - DMC 90/10	0,9
Eau - DMC 85/15	0,7

On remarque que la conductivité est plus faible en présence d'alkylcarbonate que dans l'eau pure. Ce phénomène ne peut pas s'expliquer uniquement par la viscosité des carbonates. En effet, si PC (η = 2,53 mPa.s à 25 °C) et EC (η = 1,90 mPa.s à 40 °C) sont plus visqueux que l'eau, ce n'est pas le cas de DMC qui présente une viscosité de seulement 0,63 mPa.s à 25 °C [92]. Par conséquent, la diminution de conductivité observée en présence d'alkylcarbonate est liée à une moindre dissociation de LiF dans ces milieux par rapport à l'eau.

Afin d'évaluer la dissociation du sel dans chacun des milieux étudiés, la conductivité molaire des solutions a été représentée en fonction de la racine carrée de la concentration en LiF dans la figure suivante.

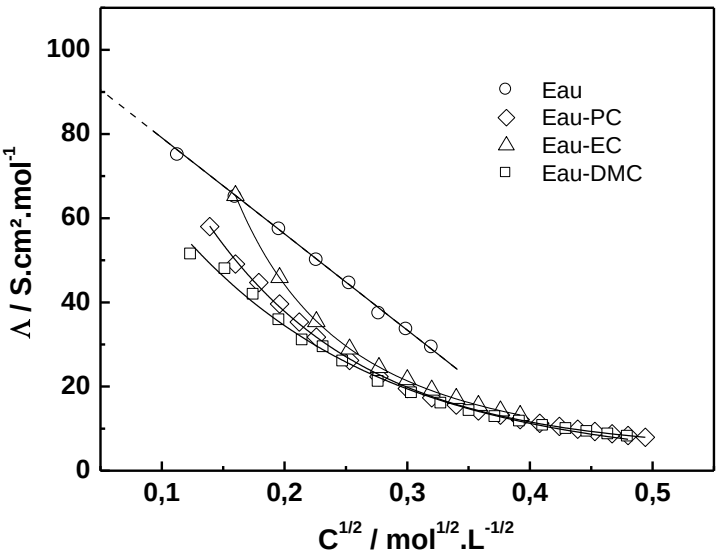


Figure 29. Evolution de la conductivité molaire des solutions de LiF dans l'eau pure et avec 10 % d'alkylcarbonate en volume, en fonction de √C.

On observe que LiF se comporte comme un électrolyte fort dans l'eau, puisque l'évolution de la conductivité molaire est linéaire dans ce milieu. L'application de la loi de Kohlrausch permet alors de déterminer la conductivité molaire à dilution infinie par extrapolation, suivant la relation :

$$\Lambda = \Lambda_0 - K\sqrt{C} \qquad \textbf{(10)}$$

La valeur obtenue (Λ_0 = 90 $S.cm^2.mol^{-1}$) est proche de la valeur de 94,1 $S.cm^2.mol^{-1}$ donnée par la littérature à 25 °C. LiF est donc dissocié sous forme d'ions libres dans l'eau à ces concentrations.

En présence d'alkylcarbonate, on note une diminution exponentielle de la conductivité molaire, caractéristique du comportement d'un électrolyte faible, et cela quelle que soit la teneur en carbonate introduite. LiF se dissocie donc plus difficilement dans EC, PC et DMC que dans l'eau.

Ces résultats sont corroborés par des données de la littérature sur la faible conduction des ions Li^+ dans PC [93]. Il a également été démontré que la conductivité molaire [94] et la solvatation [95] des halogénures de lithium LiBr et LiCl sont plus faibles dans PC que dans l'eau.

ii. Détermination des énergies d'activation

L'évolution de la conductivité des solutions avec la température a été étudiée entre 20 °C et 50 °C. Les solutions analysées montrent toutes un comportement analogue. Les résultats obtenus pour la solution comportant 20 % en volume de PC sont présentés à titre d'exemple dans la figure suivante.

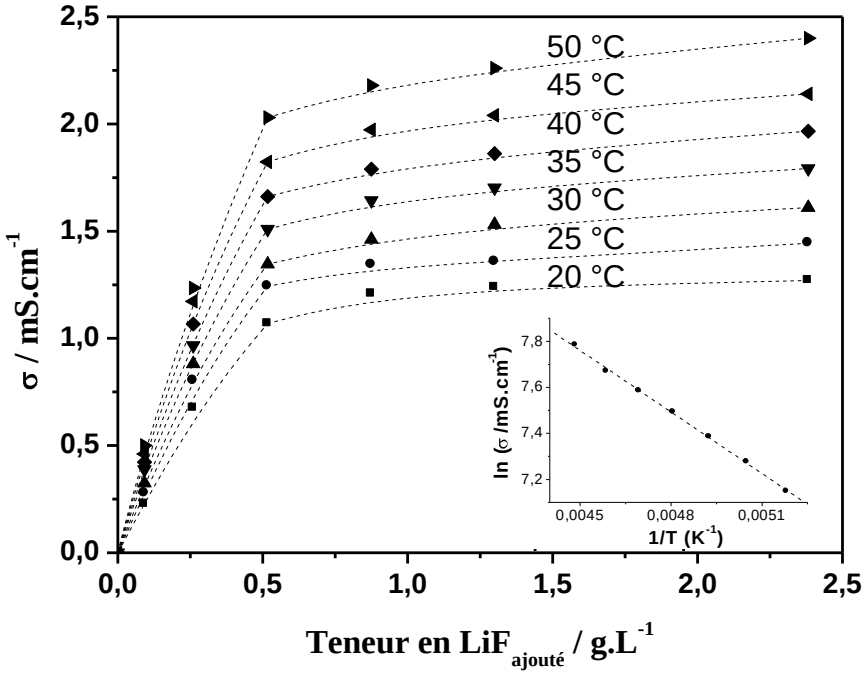


Figure 30. Evolution de la conductivité de la solution contenant 20 % en volume de PC, en fonction de la température et de la concentration en LiF. En incrustation est présentée la droite d'Arrhénius pour la solution à 0,5 g.L^{-1}.

La conductivité des solutions étudiées augmente de façon linéaire avec la température et suit la loi d'Arrhénius :

$$\ln(\sigma) = -\frac{E_a}{RT} + cte \qquad \textbf{(11)}$$

En représentant ln(σ) en fonction de l'inverse de la température, l'énergie d'activation pour la conductivité E_a peut être déterminée à partir de la pente de la droite, dans chacun des milieux étudiés. L'une de ces droites d'Arrhénius est ainsi présentée en incrustation dans la figure précédente. Les valeurs d'énergie d'activation obtenues dans les différents milieux étudiés sont regroupées dans le tableau suivant.

Tableau 13. Energie d'activation des solutions étudiées.

Composition volumique du milieu	E_a (kJ.mol^{-1})
Eau pure	22,4
Eau - PC 90/10	18,1
Eau - PC 80/20	16,7
Eau - EC 90/10	20,5
Eau - EC 85/15	20,2
Eau - DMC 90/10	22,9
Eau - DMC 85/15	26,6

L'énergie d'activation diminue en présence de PC et EC, et augmente en présence de DMC comparativement à l'eau pure. Ces variations peuvent s'expliquer par la force relative des liaisons intermoléculaires entre l'eau et les alkylcarbonates, qui diffèrent d'un solvant à l'autre.

iii. Détermination des enthalpies de dissolution

La solubilité de LiF dans les milieux étudiés a été déterminée entre 20 °C et 50 °C en étudiant l'évolution de la conductimétrie avec la quantité de sel ajouté. L'ensemble des données obtenues est regroupé dans le tableau suivant.

Tableau 14. Solubilité de LiF entre 20 °C et 50 °C dans les solutions étudiées.

Solubilité (g.L^{-1})							
Température (°C)	**Eau pure**	**10 % PC**	**20 % PC**	**10 % EC**	**15 % EC**	**10 % DMC**	**15 % DMC**
20	1,07	0,81	0,57	0,55	0,57	0,76	0,70
25	1,09	0,83	0,60	0,57	0,62	0,79	0,75
30	1,14	0,85	0,62	0,60	0,62	0,83	0,79
35	1,17	0,87	0,68	0,62	0,69	0,87	0,84
40	1,20	0,89	0,70	0,67	0,73	0,91	0,89
45	1,22	0,96	0,73	0,68	0,77	0,95	0,93
50	1,27	0,99	0,75	0,70	0,81	0,99	0,97

A partir des solubilités déterminées à diverses températures, il est possible de calculer par la loi de Van't Hoff les enthalpies de dissolution de LiF dans les différents milieux étudiés. Ces données sont regroupées dans le tableau suivant.

Tableau 15. Enthalpies de dissolution de LiF dans les solutions étudiées.

Composition volumique du milieu	$\Delta_{diss}H$ (kJ.mol^{-1})
Eau pure	4,5
Eau - PC 90/10	5,2
Eau - PC 80/20	7,5
Eau - EC 90/10	6,9
Eau - EC 85/15	9,1
Eau - DMC 90/10	7,0
Eau - DMC 85/15	8,6

La valeur obtenue dans l'eau pure est en accord avec celle déterminée précédemment par absorption atomique (4,4 kJ.mol^{-1}). L'addition d'alkylcarbonate augmente l'enthalpie de dissolution du sel. Ce phénomène est particulièrement exacerbé en présence de EC, pour lequel on observe qu'un ajout de 15 % en volume suffit à doubler la chaleur de dissolution par rapport à l'eau pure.

On peut également noter que l'enthalpie de dissolution diminue linéairement avec la quantité d'eau présente, et cela pour toutes les solutions étudiées. Cette évolution pour les solutions contenant du DMC est représentée dans la figure suivante.

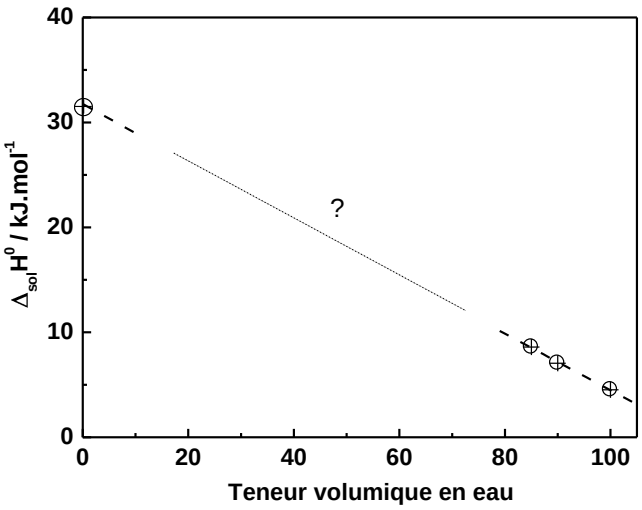


Figure 31. Evolution de l'enthalpie de dissolution avec la teneur en eau pour les solutions contenant DMC.

En supposant un comportement idéal des solutions quelle que soit la teneur en eau, il est possible de déterminer par extrapolation l'enthalpie de dissolution de LiF dans les alkylcarbonates purs. Ces valeurs sont données dans le tableau suivant et comparées à celles obtenues précédemment par absorption atomique.

Tableau 16. Enthalpies de dissolution de LiF dans les alkylcarbonates purs, déterminées par conductimétrie et par absorption atomique.

Solvant	$\Delta_{diss}H$ (kJ.mol^{-1})	
	Conductimétrie	Absorption atomique
PC	19,3	18,4
EC	36,0	36,8
DMC	31,4	-

Les valeurs obtenues pour PC et EC par conductimétrie sont proches de celles déterminées par absorption atomique et démontrent la convergence de ces deux méthodes analytiques. Cependant, l'idéalité de ces solutions reste indéterminée et ces valeurs d'enthalpie sont donc marquées d'incertitude.

La détermination des enthalpies de dissolution de LiF dans les alkylcarbonates est essentielle pour comprendre le mécanisme de solubilisation du sel. En effet, l'enthalpie de dissolution est la somme de l'énergie réticulaire du sel et de l'enthalpie de solvatation : $\Delta_{diss}H = \Delta_{ret}H + \Delta_{solv}H$.

L'énergie réticulaire $\Delta_{ret}H$ correspond à la quantité de chaleur nécessaire pour détruire le cristal LiF sous forme d'ions à l'état gazeux : $LiF_{(s)} \rightarrow Li^+_{(g)} + F^-_{(g)}$. Cette énergie vaut 1 049 kJ.mol^{-1} pour le fluorure de lithium [96], et est intrinsèque à la nature du sel.

L'enthalpie de solvatation $\Delta_{solv}H$ est la quantité de chaleur liée à la solvatation des ions gazeux par les molécules de solvant : $Li^+_{(g)} + F^-_{(g)} \rightarrow Li^+_{(solv)} + F^-_{(solv)}$. Cette énergie varie en fonction du solvant étudié et correspond à l'enthalpie d'hydratation lorsque le milieu solubilisant est l'eau.

L'énergie réticulaire étant identique quel que soit le milieu solubilisant, les valeurs d'enthalpies de dissolution de LiF déterminées précédemment permettent de calculer les énergies de solvatation correspondantes dans les différents milieux étudiés. Les données obtenues sont reportées dans le tableau suivant.

Tableau 17. Enthalpies de solvatation de LiF, calculées à partir des enthalpies de dissolution.

Solvant	$\Delta_{solv}H$ (kJ.mol^{-1})
Eau	- 1 044,5
PC	- 1 029,7
EC	- 1 013,0
DMC	- 1 017,6

La solvatation de LiF est plus favorable dans l'eau, où elle correspond à l'hydratation des ions libres Li^+ et F^-. Dans les alkylcarbonates, le processus de solvatation est moins exothermique car il correspond à la solvatation d'espèces associées dû à une faible dissociation de LiF dans ces solvants.

iv. Mécanisme proposé pour la dissolution de LiF

L'étude par conductimétrie a établi que LiF se dissocie faiblement dans les alkylcarbonates et presque totalement dans l'eau. Le processus de dissolution du fluorure de lithium dans ces milieux est schématisé dans la figure suivante.

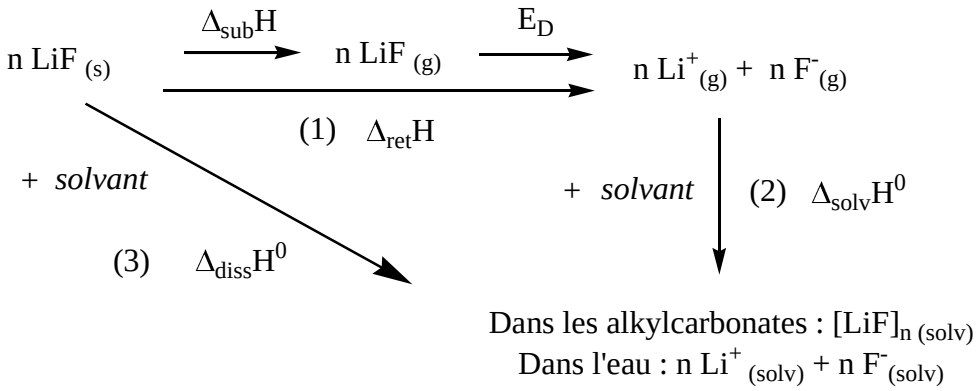


Figure 32. Mécanisme de dissolution proposé pour LiF.

Dans ce cycle, l'étape (1) correspond à la destruction du cristal de LiF en ions à l'état gazeux, quantifiée par l'énergie réticulaire $\Delta_{ret}H$.

L'étape (2) est relative à la solvatation des espèces dissoutes (rupture des liaisons intermoléculaires au sein du solvant et formation des liaisons soluté-solvant). Dans les alkylcarbonates, cette étape de solvatation s'accompagne d'une association des espèces (formation de liaisons soluté-soluté).

Enfin, l'étape (3), qui est la somme des étapes (1) et (2), correspond à la réaction de dissolution de LiF, quantifiée par la chaleur $\Delta_{diss}H^0$.

Une étude par impédance complexe de ces solutions a été mise en œuvre afin de préciser la nature des espèces formées lors de la dissolution de LiF dans l'eau et les alkylcarbonates.

2. Détermination de la nature des espèces dissoutes dans les solutions de LiF par impédance complexe

Cette étude a pour but d'identifier la nature des espèces présentes dans les solutions de LiF, lorsque celui-ci est dissous dans l'eau et dans les alkylcarbonates PC, EC et DMC. Les mesures par impédance complexe permettent en effet de déterminer certaines propriétés électriques des solutions analysées, telles que la résistance et la capacité. Ces données vont permettre d'accéder aux valeurs de conductivité et de permittivité électrique des milieux étudiés, qui fournissent des informations importantes sur l'organisation des différentes espèces au sein des solutions. Les mesures ont été réalisées à 25 °C.

i. Présentation de la méthode d'analyse par impédance complexe

La spectroscopie d'impédance électrochimique, ou impédance complexe, repose sur l'analyse de l'impédance (résistance en courant alternatif) du système étudié en fonction de la fréquence du signal appliqué. Les mesures d'impédance complexe permettent de déterminer certaines propriétés électriques des solutions analysées, telles la résistance et la capacité. La cellule de mesure utilisée pour l'analyse de ces échantillons liquides est schématisée dans la figure suivante.

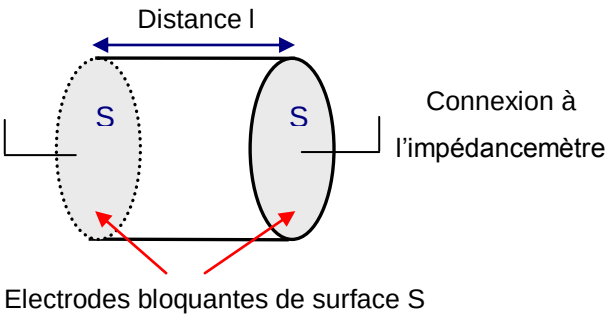


Figure 33. Représentation schématique de la cellule d'analyse.

La détermination des propriétés électriques s'effectue à partir de l'exploitation du spectre d'impédance de l'échantillon analysé, appelé diagramme de Nyquist.

On détermine la valeur de la conductivité à partir de la mesure de la résistance des échantillons :

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{l}{S} \qquad \textbf{(12)}$$

Le rapport $\frac{l}{S}$ correspond à la constante de cellule k et vaut ici 5,45.10^{-2} cm^{-1}.

La constante diélectrique relative ε_r, également appelée permittivité relative, traduit la réponse des dipôles présents dans le milieu étudié sous l'effet du champ électrique. Elle est obtenue à partir de la mesure de la capacité de l'échantillon :

$$C = \varepsilon \frac{S}{l} \quad \text{et} \quad \varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad \textbf{(13)}$$

ε_0 correspond à la permittivité du vide et vaut 8,85.10^{-12} F.

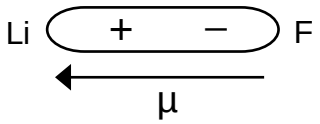
Cette capacité ne peut être déterminée que pour des solutions suffisamment résistives, pour lesquels le diagramme de Nyquist prend l'allure d'un demi-cercle. La méthode d'analyse par impédance complexe est décrite plus en détail en annexe 3.

ii. Détermination de l'organisation de LiF en solution par impédance complexe

Si LiF se dissocie en solution, des ions Li^+ et F^- seront libérés dans le milieu, sous forme d'ions simples ou triples (Li_2F^+ ou LiF_2^-), d'où une augmentation de la conductivité avec l'ajout de sel.

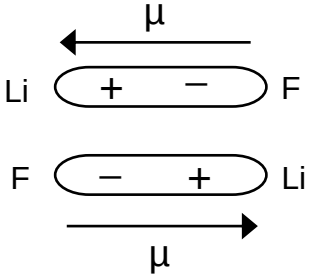
Si LiF ne se dissocie pas en solution, on peut supposer alors qu'il s'associe selon la relation : n $LiF_{(s)} \leftrightarrow$ n $(LiF)_{solvaté} \leftrightarrow (LiF)_n$.

- si n = 1 : LiF est présent sous forme de dipôle. Ceci entraîne une forte polarisation de la solution, qui se traduit par une augmentation de la permittivité avec l'ajout de sel dans le milieu :



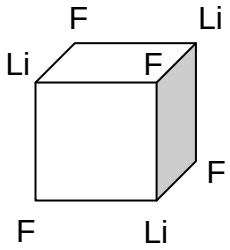
$\mu_{total} \neq 0$

- si n = 2 : LiF est organisé sous forme de quadrupôle (deux dipôles avec des moments dipolaires de sens opposés). La résultante du moment dipolaire est alors nulle, d'où l'absence de variation de la permittivité avec l'ajout de sel en solution :



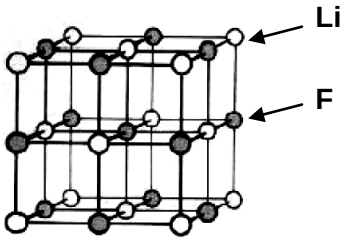
$\mu_{total} = 0$

- si n = 3 : LiF s'organise sous forme de dipôles. Le moment dipolaire résultant des trois dipôles est non nul, d'où un accroissement de la permittivité avec l'ajout de sel.
- Si n = 4 : LiF est présent sous forme d'octopôle (deux quadrupôles). La résultante du moment dipolaire est nulle, d'où l'absence de variation de la permittivité de la solution avec l'ajout de sel :



$\mu_{total} = 0$

- En ce qui concerne les agrégats supérieurs, on s'achemine petit à petit vers la formation de la structure cristalline de LiF, correspondant à un réseau cubique à faces centrées (CFC) :



Les mesures de conductivité et de permittivité par impédance complexe vont donc permettre de déterminer l'organisation de LiF dans les solvants étudiés.

iii. Propriétés électriques des solutions de LiF

a) Etude de LiF dans l'eau

Afin de vérifier que l'on retrouve par impédance complexe des valeurs de conductivité proches de celles obtenues précédemment par conductimétrie, des solutions aqueuses de LiF de concentrations comprises entre 10^{-3} et 1 $g.L^{-1}$ ont été analysées. En effet, au-delà de 1,1 $g.L^{-1}$, la saturation en sel est atteinte.

On observe deux comportements différents pour ces solutions, selon leur concentration en LiF.

- Solutions peu concentrées

Les solutions présentant une teneur en sel inférieure à 10^{-1} g.L^{-1} se distinguent par leur faible conductivité (< 200 µS.cm^{-1}), qui se traduit par l'obtention d'un diagramme de Nyquist sous forme de demi-cercle. La figure suivante présente l'allure du spectre obtenu pour la solution de LiF dans l'eau à 10^{-3} g.L^{-1}.

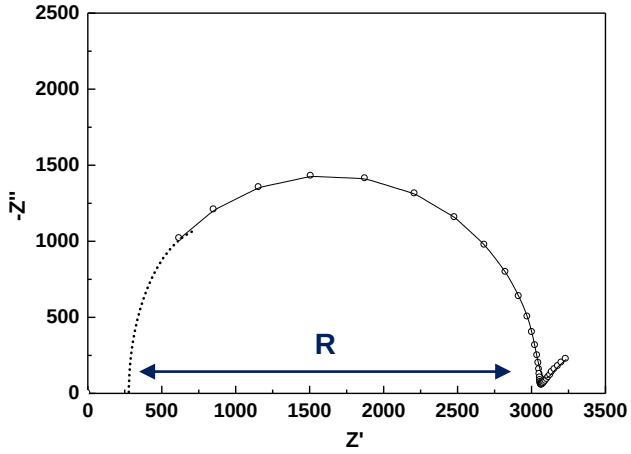


Figure 34. Diagramme de Nyquist obtenu avec une solution aqueuse de LiF à 10^{-3} g.L^{-1}.

Les valeurs de résistance R et de capacité C des échantillons sont déterminées à partir du demi-cercle par lissage avec le logiciel Z-View.

- Solutions fortement concentrées

Au-delà d'une concentration en sel de 10^{-1} g.L^{-1}, les solutions prennent l'allure d'une droite, traduisant une conductivité importante (> 200 µS.cm^{-1}). Le spectre obtenu pour la solution à 10^{-1} g.L^{-1} est présenté dans la figure suivante.

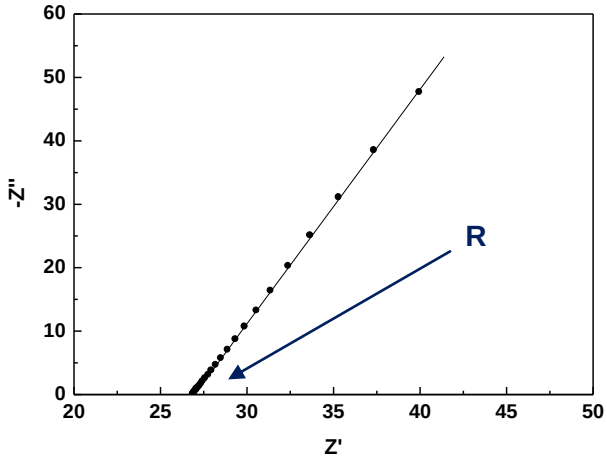


Figure 35. Diagramme de Nyquist obtenu avec une solution aqueuse de LiF à 10^{-1} g.L^{-1}.

La résistance R des échantillons correspond au point d'intersection de la droite avec l'axe des abscisses. La capacité, et donc la permittivité de ces solutions conductrices ne peut pas être déterminée avec ce type de diagramme.

Les valeurs de conductivité σ et de permittivité ε_r obtenues suite à l'analyse des solutions aqueuses de LiF sont reportées dans le tableau suivant.

Tableau 18. Conductivités et permittivités des solutions aqueuses de LiF.

[LiF] ($g.L^{-1}$)	σ ($\mu S.cm^{-1}$)	ε_r
0	12,7	83,1
10^{-3}	19,0	80,5
2.10^{-3}	47,5	98,0
10^{-2}	86,4	155,4
2.10^{-2}	177,4	319,1
10^{-1}	332,2	-
2.10^{-1}	561,3	-
5.10^{-1}	1 040,3	-
1	2 019,9	-

On observe une augmentation de la conductivité avec la concentration en LiF. Ceci traduit le fait qu'il y a de plus en plus d'ions libres présents en solution qui assurent la conduction ionique. LiF se dissocie donc partiellement dans l'eau sous forme d'ions libres. Quant à l'évolution de la permittivité, elle traduit une augmentation de la quantité de paires d'ions en solution lorsque l'on ajoute du sel dans le milieu. LiF est donc également présent sous forme de dipôles dans l'eau et n'est donc pas totalement dissocié. Ces résultats ont été confirmés par le calcul de la prépondérance des espèces présenté dans le paragraphe 3.

La figure suivante compare les valeurs de conductivité obtenues pour les solutions aqueuses de LiF analysées par conductimétrie et par impédance complexe.

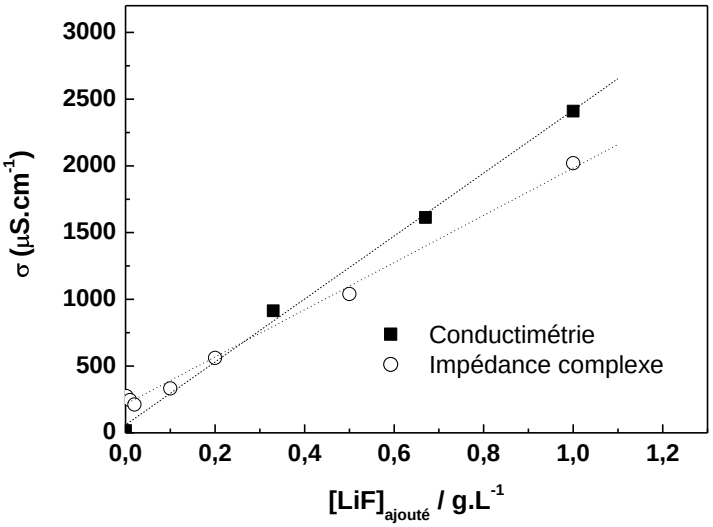


Figure 36. Comparaison des conductivités des solutions aqueuses de LiF, mesurées par conductimétrie et par impédance complexe.

On constate une bonne corrélation des valeurs de conductivité obtenues avec les deux méthodes, en particulier aux faibles concentrations, car la spectroscopie d'impédance complexe est plus précise pour analyser des solutions peu conductrices.

b) Etude de LiF dans le propylène carbonate

Des solutions de LiF ont été préparées dans PC, avec des teneurs en sel variant de 0 à 150 mg.L^{-1}. En effet, au-delà de cette concentration, la saturation en sel est atteinte. La figure suivante présente l'allure du diagramme de Nyquist obtenu pour la solution à 50 mg.L^{-1}, sachant que toutes les solutions analysées présentent un spectre similaire.

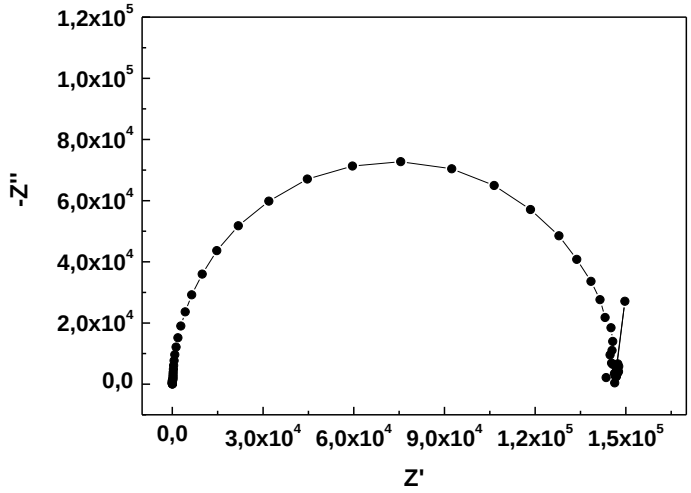


Figure 37. Diagramme de Nyquist obtenu pour une solution de LiF dans PC à 50 mg.L^{-1}.

Le tableau suivant regroupe les valeurs de conductivité et de permittivité obtenues à partir des spectres d'impédance des solutions de LiF dans PC.

Tableau 19. Conductivités et permittivités des solutions de LiF dans PC.

[LiF] ($mg.L^{-1}$)	σ ($\mu S.cm^{-1}$)	ε_r
0	0,7	65,5
5	0,4	63,4
10	0,4	64,4
50	0,4	64,5
100	0,4	65,2
150	0,4	62,7

On observe que la conductivité varie peu avec l'ajout de LiF en solution. La faible conductivité observée (σ < 0,7 $\mu S.cm^{-1}$) traduit une faible quantité d'ions conducteurs en solution. LiF est donc peu dissocié dans PC.

La valeur de la permittivité reste quasiment constante dans tout l'intervalle de concentration et vaut en moyenne 64,4 dans l'intervalle de concentration étudié. Cette valeur est très proche de celle donnée dans la littérature pour PC pur, qui est de 64,92 à 25 °C [6]. Les solutions de LiF dans PC se comportent donc comme des solutions de PC pur, traduisant une faible dissociation du sel dans le milieu.

LiF s'associe probablement sous forme d'agrégats quadrupôlaires non conducteurs. En effet, la présence de paires d'ions est à écarter puisque la constante diélectrique du milieu ne varie pas. De plus, la présence d'ions simples ou triples est à exclure au vu de la faible conductivité du milieu. LiF s'associe donc sous forme d'oligomères présentant un moment dipolaire total nul.

c) Etude de LiF dans l'éthylène carbonate

Les solutions étudiées présentent des teneurs en LiF variant de 0 à 4 $g.L^{-1}$. La saturation en sel est atteinte au-delà de cette concentration. Les mesures ont été réalisées à 50 °C, à cause de la température de fusion élevée de EC (36 °C). Les diagrammes de Nyquist obtenus traduisent le caractère résistant des solutions (allure en demi-cercle). La figure suivante présente l'allure du diagramme de Nyquist obtenu pour la solution à 0,05 $g.L^{-1}$, sachant que toutes les solutions analysées présentent un spectre similaire.

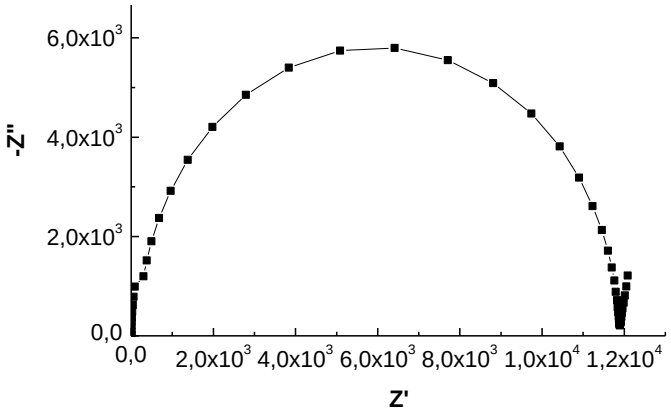


Figure 38. Diagramme de Nyquist obtenu pour une solution de LiF dans EC à 0,05 g.L^{-1}.

Le tableau suivant regroupe les valeurs de conductivité et de permittivité obtenues pour l'analyse des solutions de LiF dans EC.

Tableau 20. Conductivités et permittivités des solutions de LiF dans EC.

[LiF] (g.L^{-1})	σ (µS.cm^{-1})	ε_r
0	6,4	86,0
0,05	4,6	76,5
0,1	5,1	85,8
0,5	4,8	87,1
1	4,0	82,4
2	7,0	87,2
4	5,3	85,7

On note qu'avec l'ajout de sel la conductivité varie peu et reste comprise entre 4 et 7 µS.cm^{-1}. On peut donc conclure que LiF est très peu dissocié dans EC.

La permittivité reste stable dans tout l'intervalle de concentration, et vaut en moyenne 84,4. Cette valeur est proche de celle mesurée dans EC pur (86,0 à 50 °C), qui est en accord avec celle donnée dans la littérature : 89,78 à 25 °C [6]. Les solutions de LiF se comportent donc comme des solutions de EC pur. L'absence d'évolution de la permittivité exclut la présence de dipôles en solution, et suggère une organisation du sel sous forme d'agrégats de type quadrupôle à moment dipolaire nul.

L'analyse par impédance complexe de LiF dans EC a donc révélé un comportement similaire à celui observé dans PC.

d) Etude de LiF dans le diméthyl carbonate

Les mesures dans DMC pur sont inexploitables, du fait de perturbations trop importantes sur le diagramme de Nyquist. L'origine de ces perturbations est probablement liée à la résistance élevée du solvant et à sa forte volatilité. En effet, le diméthyl carbonate contient généralement une quantité très faible d'impuretés en raison de sa facilité à être purifié par distillation, et présente donc une résistance très élevée ($R > 10^5$ Ω). Pour pouvoir néanmoins analyser des solutions contenant DMC par impédance complexe, nous avons choisi de mélanger le solvant à une faible quantité de PC afin d'obtenir un diagramme de Nyquist exploitable. Des mélanges DMC-PC ont ainsi été étudiés afin de déterminer la quantité minimale de PC à ajouter à DMC pour obtenir un spectre d'impédance satisfaisant. Les spectres des solutions étudiées, présentant un rapport volumique DMC/PC variant de 1 à 10, sont présentés dans la figure suivante.

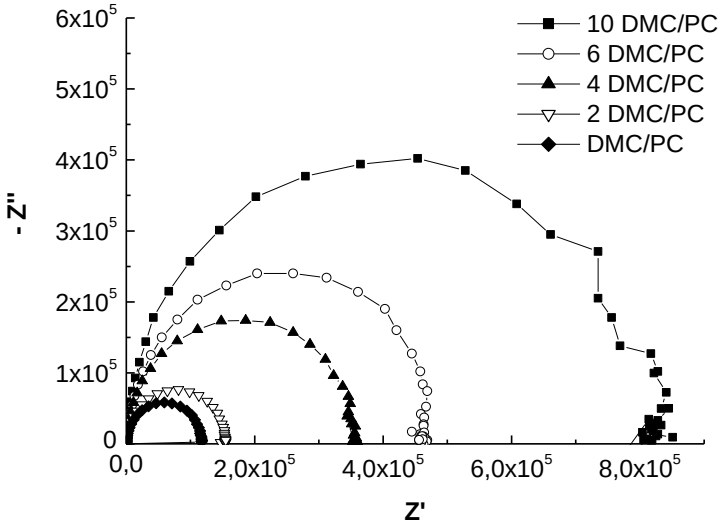


Figure 39. Diagrammes de Nyquist des mélanges binaires DMC-PC.

On observe que le mélange optimal est 6DMC/PC v/v, qui contient 15 % de PC en volume. Cette composition permet en effet de minimiser les perturbations sur le diagramme de Nyquist, avec une teneur en DMC maximale. On peut également remarquer que la permittivité de ces mélanges varie linéairement avec la quantité de PC en solution dans l'intervalle considéré, comme le montre la figure suivante dans laquelle la quantité de PC introduite est exprimée en pourcentage volumique.

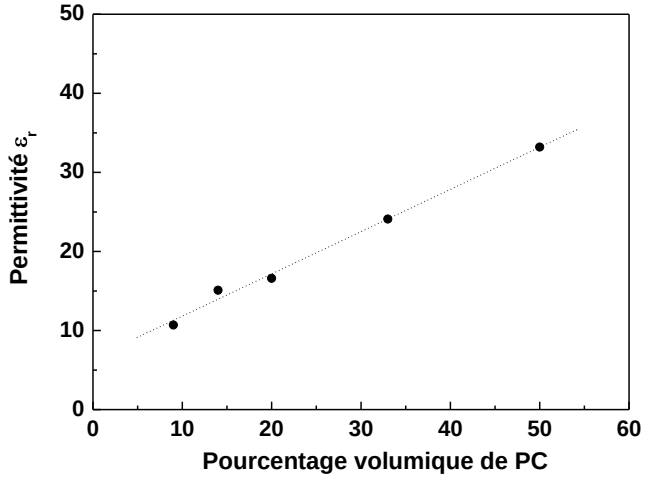


Figure 40. Evolution de la permittivité des mélanges DMC-PC avec le pourcentage volumique de PC en solution.

L'étude des solutions de LiF dans le mélange 6DMC/PC a été réalisée avec des concentrations en sel variant de 0 à 3 $g.L^{-1}$, correspondant à la limite de saturation. Les valeurs de conductivité et de permittivité obtenues sont regroupées dans le tableau suivant.

Tableau 21. Conductivités et permittivités des solutions de LiF dans 6DMC/PC.

[LiF] ($g.L^{-1}$)	σ ($\mu S.cm^{-1}$)	ε_r
0	0,1	13,0
0,1	0,1	12,7
0,4	0,1	12,6
0,7	0,1	12,8
1,1	0,1	12,8
1,4	0,1	12,8
2,1	0,1	12,7
2,8	0,1	13,1

On note que la conductivité est faible (0,1 $\mu S.cm^{-1}$) et ne varie pas dans l'intervalle de concentration étudié. On remarque également peu de variations de la permittivité. La valeur moyenne obtenue (12,8) est proche de la permittivité calculée par additivité pour un mélange 6DMC/PC supposé idéal (11,8). L'ajout de LiF modifie donc peu les propriétés de transport par rapport à la solution initiale de 6DMC/PC.

Ces observations démontrent l'absence d'ions simples ou triples, ainsi que de dipôles en solution. En supposant que le mélange binaire 6DMC/PC se comporte de façon similaire à DMC pur, LiF a donc plutôt tendance à former des agrégats quadrupôlaires à moment dipolaire nul dans DMC, tout comme cela a été constaté pour PC et EC.

e) Etude de LiF dans le mélange EC/PC/3DMC

Les solutions préparées dans le mélange ternaire présentent des teneurs en LiF variant de 0 à 10 $g.L^{-1}$. La saturation en sel est atteinte au-delà de cette concentration. Les valeurs de conductivité et de permittivité obtenues sont regroupées dans le tableau suivant.

Tableau 22. Conductivités et permittivités des solutions de LiF dans le mélange EC/PC/3DMC.

[LiF] ($g.L^{-1}$)	σ ($\mu S.cm^{-1}$)	ε_r
0	0,4	29,6
0,2	0,4	29,9
0,6	0,4	29,0
1,6	0,4	29,7
3,6	0,4	29,6
5,6	0,4	29,8
9,6	0,3	29,8

La conductivité reste faible ($\sigma < 0,4\ \mu S.cm^{-1}$) et stable dans tout l'intervalle de concentration. On remarque également peu de variations de la permittivité. La valeur moyenne obtenue (29,6) est plus faible que la permittivité calculée de manière additive en utilisant les fractions volumiques (35,6) et traduit probablement la non-idéalité du mélange EC/PC/3DMC. Les valeurs stables de conductivité et de permittivité démontrent l'absence d'ions simples ou triples, ainsi que de dipôles en solution. LiF tend à former des agrégats quadrupôlaires dans le mélange ternaire, tout comme dans EC, PC et DMC. Les mélanges d'alkylcarbonates présentent donc un comportement similaire aux alkylcarbonates purs du point de vue de la dissociation de LiF en solution.

Pour conclure quant à cette étude, les résultats suggèrent que le fluorure de lithium s'associe de manière prépondérante dans EC, PC, DMC et leurs mélanges sous forme de quadrupôles et d'agrégats supérieurs apolaires.

3. Calcul de la prépondérance des espèces dans les solutions de LiF

Les mesures par impédance complexe ont permis de proposer une organisation du fluorure de lithium en agrégats de type quadrupolaire dans les alkylcarbonates, et sous forme d'ions libres et de dipôles en solution aqueuse. Afin d'affiner la compréhension du comportement de LiF dans ces milieux, des calculs de prépondérance des espèces présentes en solution ont été réalisés dans l'eau, PC et EC.

A partir des valeurs de conductivité obtenues par impédance complexe, les constantes d'association de LiF dans les solvants étudiés ont pu être déterminées. La quantité d'ions simples, de dipôles, d'ions triples et de quadrupôles en solution a été calculée en se basant sur les équations de conservation et les équilibres entre les différentes espèces.

La formation de dipôles LiF en solution correspond à l'équilibre de constante K_1 :

$$Li^+ + F^- \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} LiF \qquad \textbf{(14)}$$

La formation d'ions triples Li_2F^+ et LiF_2^- correspond aux constantes K_2 et K_3 :

$$2\,Li^+ + F^- \overset{K_2}{\rightleftharpoons} Li_2F^+ \qquad \textbf{(15)}$$

$$Li^+ + 2\,F^- \overset{K_3}{\rightleftharpoons} LiF_2^- \qquad \textbf{(16)}$$

La formation de quadrupôles Li_2F_2 correspond à la constante d'équilibre K_4 :

$$2\,LiF \overset{K_4}{\rightleftharpoons} Li_2F_2 \qquad \textbf{(17)}$$

La formation d'espèces de degré d'agrégation supérieur, comme $Li_3F_2^+$, $Li_2F_3^-$ et Li_3F_3, est très peu probable du fait des constantes diélectriques élevées des solvants étudiés ($\varepsilon > 65$). De ce fait, elle peut être considérée comme négligeable.

A partir de cette hypothèse, la loi de conservation de la masse pour le fluorure de lithium s'écrit alors :

$$c = [Li^+] + [LiF] + [LiF_2^-] + 2\,[Li_2F^+] + 2\,[Li_2F_2] \qquad \textbf{(18)}$$

où c correspond à la concentration totale en LiF introduit.

L'ion triple LiF_2^- étant peu stable à cause de la forte répulsion des ions fluorures [97], la constante d'équilibre K_3 est supposée nulle.

La concentration des différentes espèces considérées (ions simples Li^+, dipôles LiF, ions triples Li_2F^+ et quadrupôles Li_2F_2) est liée aux constantes d'équilibres K_1, K_2 et K_4 :

$$[LiF] = K_1\,[Li^+]^2 \;\; ; \;\; [Li_2F^+] = K_2\,[Li^+]^3 \;\; ; \;\; [Li_2F_2] = K_4K_1^{\,2}\,[Li^+]^4 \qquad \textbf{(19)}$$

A partir de ces équations, la loi de conservation de la masse peut alors s'écrire :

$$2\,K_4K_1^{\,2}\,[Li^+]^4 + 3\,K_2\,[Li^+]^3 + K_1\,[Li^+]^2 + [Li^+] - c = 0 \qquad \textbf{(20)}$$

La concentration en Li^+ à l'équilibre pour une concentration c donnée est alors calculée par la résolution de cette équation du quatrième degré, en utilisant le logiciel Mathcad. Le calcul s'effectue par itérations, jusqu'à ce que l'erreur relative soit inférieure à 0,005 % pour chacune des valeurs de c. Une fois les valeurs de $[Li^+]$ et de constantes d'équilibre calculées, la concentration des différentes espèces considérées peut alors être déterminée.

L'ensemble des résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau 23. **Constantes d'équilibres et concentration des différentes espèces présentes dans PC, dans EC et dans l'eau en fonction de la concentration en LiF introduit.**

Solvant et constantes d'équilibres	Concentration en mol.L^{-1}				
	c : $[LiF]_0$ initiale	Ions simples $[Li^+],[F^-]$	Dipôles [LiF]	Ions triples $[Li_2F^+]$	Quadrupôles $[Li_2F_2]$
PC : $K_1 = 10$ $K_2 = 5.10^6$ $K_4 = 2.10^{11}$	$1,47.10^{-4}$	$4,03.10^{-5}$	$1,62.10^{-8}$	$3,27.10^{-7}$	$5,27.10^{-5}$
	$1,78.10^{-4}$	$4,28.10^{-5}$	$1,83.10^{-8}$	$3,92.10^{-7}$	$6,71.10^{-5}$
	$2,41.10^{-4}$	$4,68.10^{-5}$	$2,19.10^{-8}$	$5,14.10^{-7}$	$9,62.10^{-5}$
	$3,03.10^{-4}$	$5,01.10^{-5}$	$2,51.10^{-8}$	$6,28.10^{-7}$	$1,26.10^{-4}$
	$4,19.10^{-4}$	$5,49.10^{-5}$	$3,01.10^{-8}$	$8,26.10^{-7}$	$1,81.10^{-4}$
	$5,91.10^{-4}$	$6,02.10^{-5}$	$3,63.10^{-8}$	$1,10.10^{-7}$	$2,64.10^{-4}$
	$7,41.10^{-4}$	$6,40.10^{-5}$	$4,10.10^{-8}$	$1,31.10^{-7}$	$3,30.10^{-4}$
	$9,96.10^{-4}$	$6,74.10^{-5}$	$4,54.10^{-8}$	$1,53.10^{-7}$	$4,12.10^{-4}$
EC : $K_1 = 7$ $K_2 = 10^2$ $K_4 = 2.10^{10}$	$1,90.10^{-3}$	$1,72.10^{-4}$	$2,08.10^{-7}$	$6,19.10^{-12}$	$8,64.10^{-4}$
	$2,50.10^{-3}$	$1,85.10^{-4}$	$2,40.10^{-7}$	$6,36.10^{-10}$	$1,15.10^{-3}$
	$3,80.10^{-3}$	$2,07.10^{-4}$	$2,30.10^{-7}$	$8,86.10^{-10}$	$1,80.10^{-3}$
	$6,40.10^{-3}$	$2,37.10^{-4}$	$3,92.10^{-7}$	$1,33.10^{-9}$	$3,08.10^{-3}$
	$1,00.10^{-3}$	$2,65.10^{-4}$	$4,93.10^{-7}$	$1,87.10^{-9}$	$4,87.10^{-3}$
	$1,44.10^{-2}$	$2,91.10^{-4}$	$5,94.10^{-7}$	$2,47.10^{-9}$	$7,06.10^{-3}$
	$1,92.10^{-2}$	$3,13.10^{-4}$	$6,87.10^{-7}$	$3,07.10^{-9}$	$9,44.10^{-3}$
	$2,25.10^{-2}$	$3,26.10^{-4}$	$7,44.10^{-7}$	$3,47.10^{-9}$	$0,11.10^{-1}$
	$3,84.10^{-2}$	$3,73.10^{-4}$	$9,75.10^{-7}$	$5,20.10^{-9}$	$0,19.10^{-1}$
Eau : $K_1 = 60$ $K_2 = 10$ $K_4 = 1.10^{-9}$	$7,69.10^{-4}$	$7,36.10^{-4}$	$3,25.10^{-5}$	$3,99.10^{-9}$	0
	$3,85.10^{-3}$	$3,22.10^{-3}$	$6,24.10^{-4}$	$3,35.10^{-7}$	0
	$7,69.10^{-3}$	$5,70.10^{-3}$	$1,96.10^{-3}$	$1,87.10^{-6}$	$3,80.10^{-15}$
	$1,92.10^{-2}$	$1,14.10^{-2}$	$7,77.10^{-3}$	$1,48.10^{-5}$	$6,04.10^{-14}$
	$3,85.10^{-2}$	$1,83.10^{-2}$	$2,00.10^{-2}$	$6,10.10^{-5}$	$4,02.10^{-13}$
	$5,00.10^{-2}$	$2,16.10^{-2}$	$2,80.10^{-2}$	$1,01.10^{-4}$	$7,88.10^{-13}$

Les données obtenues ont permis de déterminer la prédominance des espèces dans chaque milieu. Leur distribution est représentée dans la figure suivante.

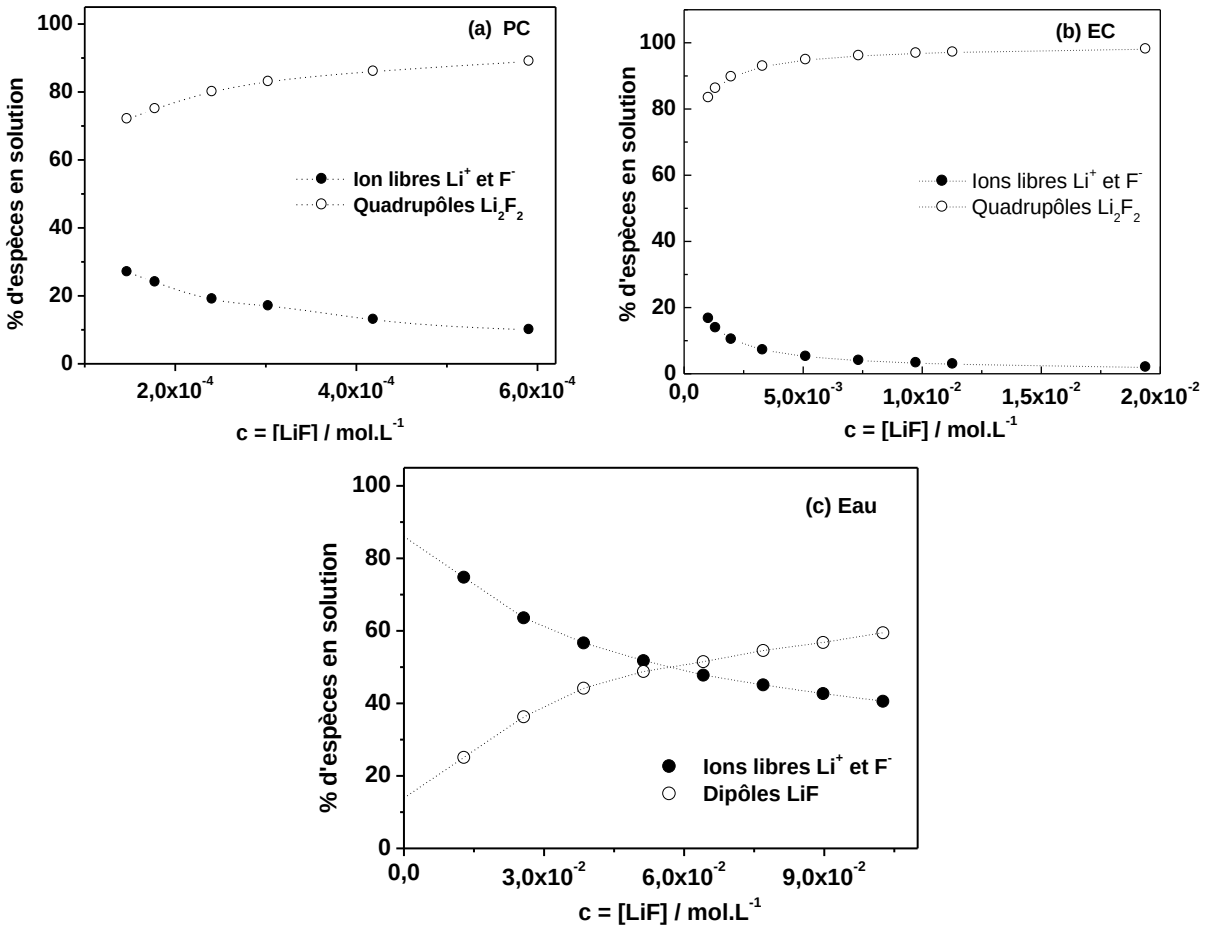


Figure 41. **Distribution des espèces dans PC (a), dans EC (b) et dans l'eau (c) en fonction de la concentration en LiF introduit.**

On constate que dans les alkylcarbonates les quadrupôles sont les espèces majoritaires (> 70 %) tandis que les ions simples sont présents en faible quantité (< 30 %), particulièrement dans EC. Ce phénomène s'accroît avec l'augmentation de la concentration en LiF introduit. Ces résultats viennent confirmer les résultats obtenus précédemment par impédance complexe, indiquant une organisation de LiF sous forme d'agrégats quadrupôlaires dans PC et EC.

Dans l'eau, les ions simples prédominent aux faibles concentrations ($c < 6.10^{-2}$ $mol.L^{-1}$). Au fur et à mesure que la teneur en LiF ajouté augmente, les dipôles sont de plus en plus nombreux en solution, jusqu'à devenir majoritaires. Lorsque la saturation en sel est atteinte, les solutions aqueuses de LiF contiennent 60 % de dipôles et 40 % d'ions simples.

Ces résultats confirment ceux obtenus précédemment par impédance complexe, qui montraient une augmentation de la quantité de dipôles en solution avec l'ajout de LiF.

De nombreuses études par simulation, utilisant des calculs ab initio des orbitales moléculaires, ont porté sur l'organisation des halogénures de lithium. Baskin a ainsi démontré que la structure de LiF en quadrupôles est très stable du point de vue énergétique [98]. Lintuluoto a, quant à lui, travaillé sur l'agrégation des halogénures de lithium en clusters de grande taille, rassemblant jusqu'à 14 molécules de sel [97]. Il a constaté que les agrégats les plus stables pour LiF présentent 4, 6 ou 8 molécules. Ces structures comportent toutes un moment dipolaire total nul. Le cluster le plus stable est celui comportant 12 molécules de LiF, correspondant à l'agglomération de trois mailles de LiF de structure CFC.

Ces résultats obtenus par des calculs de simulation, bien que n'ayant pas été réalisés avec les mêmes conditions expérimentales, confirment nos observations concernant la structure de LiF.

Après avoir étudié le comportement des solutions de LiF dans les alkylcarbonates, nous allons nous intéresser aux propriétés particulières de ces milieux lorsque le sel est introduit en quantité importante, bien au-delà de la limite de solubilité.

IV. Etude des sols de LiF dans les alkylcarbonates

1. Préparation des sols

Il a été constaté que lorsque l'on introduit le fluorure de lithium en large excès dans les alkylcarbonates, le sel a tendance à former un dépôt blanc d'aspect gélifié, probablement en raison du caractère colloïdal de LiF, lié à la présence de particules de taille inférieure à 500 nm.

Le phénomène observé peut s'apparenter à la formation d'un gel lors de la mise en solution d'un sel dans un liquide. En effet, les molécules de solvant semblent piégées entre les amas de LiF. On remarque que lorsque ce dépôt gélifié est exposé à l'air libre, il s'assèche par évaporation des solvants et devient pâteux. Si l'assèchement est prolongé ou si le gel est étalé sur une surface, l'évaporation est complète et on retrouve l'aspect initial de la poudre de LiF telle qu'elle a été introduite. Ce comportement est plutôt représentatif de la nature d'un « sol », c'est-à-dire d'une solution colloïdale de forte viscosité, plutôt que de celle d'un « gel » qui présenterait une tenue mécanique supérieure.

La formation de sols de LiF a été observée dans les alkylcarbonates EC, PC, DMC, DEC et leurs mélanges, ainsi que dans l'électrolyte de référence : EC/PC/3DMC - $LiPF_6$ 1 $mol.L^{-1}$ + 1 % VC. Il a par ailleurs été vérifié qu'aucun sol ne se forme avec les autres sels de lithium étudiés : Li_2CO_3, LiOH, Li_2O, $LiOCH_3$ et $LiOC_2H_5$. De même, LiF ne forme pas de sol dans le vinylène carbonate.

Afin d'étudier les propriétés des sols de LiF, des solutions saturées ont été préparées dans les alkylcarbonates et dans l'électrolyte de référence, avec une concentration en sel supérieure à 100 $g.L^{-1}$. La composition en volume de ces échantillons est donnée dans le tableau suivant.

Tableau 24. Composition volumique des solutions saturées de LiF.

Solvants purs	Mélanges PC + EC	Mélanges PC + DEC	Mélanges EC + DEC	Mélanges EC + DMC	Mélanges PC + DMC	Mélanges ternaires
PC	PC/EC	PC/DEC	EC/2DEC	EC/DMC	PC/DMC	PC/EC/DEC
DEC	2PC/EC	PC/2DEC		2EC/DMC	2PC/DMC	PC/EC/3DEC
DMC	3PC/EC	2PC/DEC		EC/2DMC	PC/2DMC	PC/EC/DMC
	PC/2EC					PC/EC/3DMC
						Electrolyte de référence

Il faut noter que EC n'a pas été étudié du fait de son point de fusion élevé (T_f = 36 °C). La préparation des échantillons est réalisée dans des tubes à essais pour faciliter la formation du sol. Après introduction du sel en excès, les solutions sont décantées pendant une heure, sauf pour l'électrolyte de référence où la formation du sol était plus lente (deux heures environ). La présence de $LiPF_6$ et de VC dans l'électrolyte est probablement responsable de ce phénomène. Les échantillons présentent tous un aspect identique après formation du sol de LiF, à savoir celui d'un liquide transparent, surnageant au-dessus d'un dépôt blanc précipité au fond du tube. Ce dépôt est suffisamment dense pour adhérer aux parois du tube à essais lorsque celui-ci est retourné. La figure suivante montre les clichés obtenus pour certaines de ces solutions, qui sont représentatives de tous les échantillons préparés.

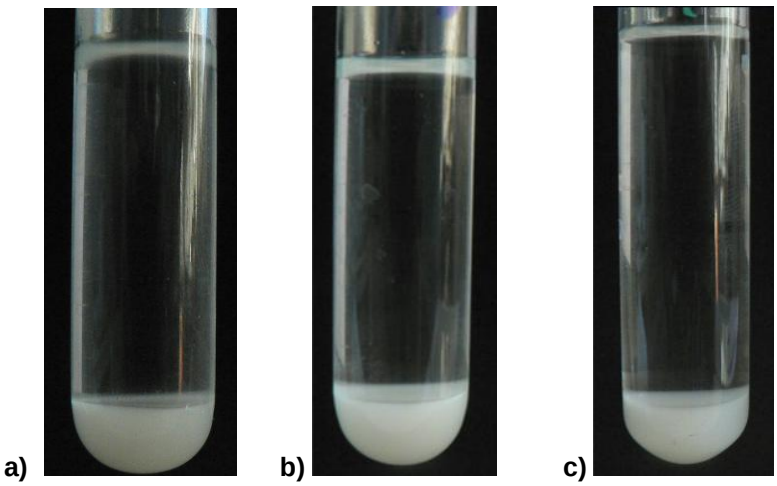


Figure 42. Photographies des sols de LiF préparés dans PC (a), PC/EC (b) et PC/EC/DEC (c).

Chacune des deux phases, surnageant et sol, a fait l'objet d'investigations afin d'en déterminer les caractéristiques physicochimiques. Dans un premier temps nous examinerons la morphologie des sols pour déterminer leur organisation. Nous vérifierons ensuite si LiF forme ou non des solvates avec les alkylcarbonates. Enfin, nous étudierons l'influence de la formation du sol sur les propriétés de chacune des deux phases et sur leur composition respective, notamment pour les sols préparés dans des mélanges de solvants.

2. Morphologie des sols

i. Caractérisations optiques

Des observations au microscope optique ont tout d'abord été réalisées sur les sols de LiF en les étalant sur une lame de verre. Une photographie de l'échantillon préparé dans le mélange EC/PC/3DMC est présentée dans la figure suivante.

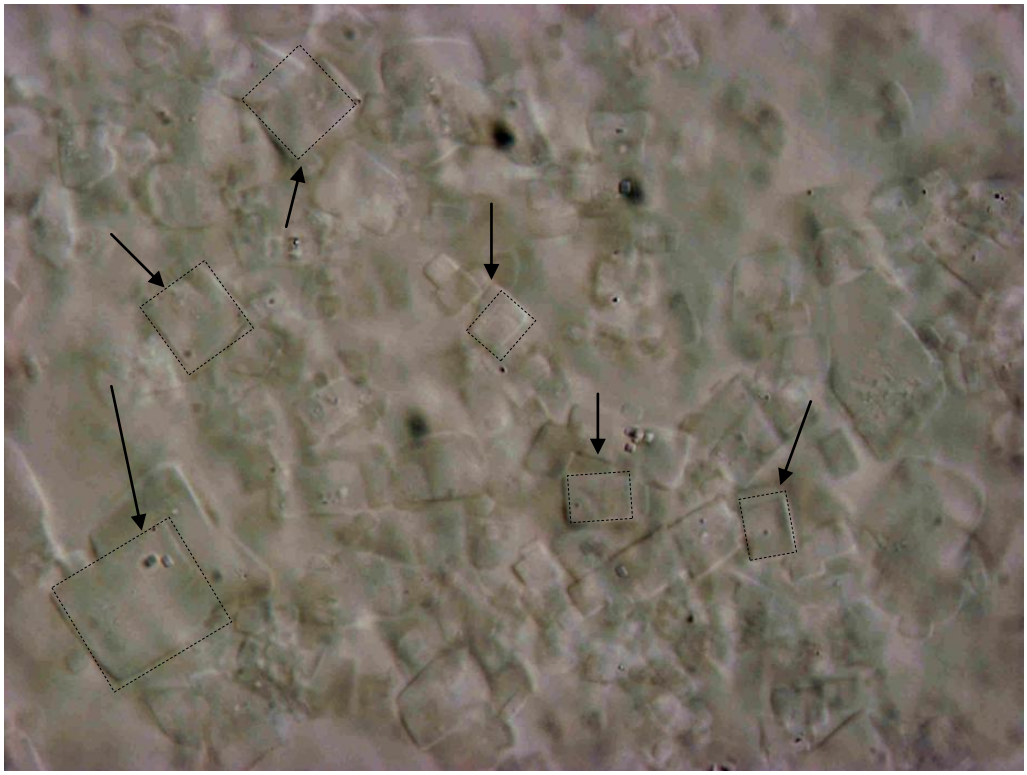


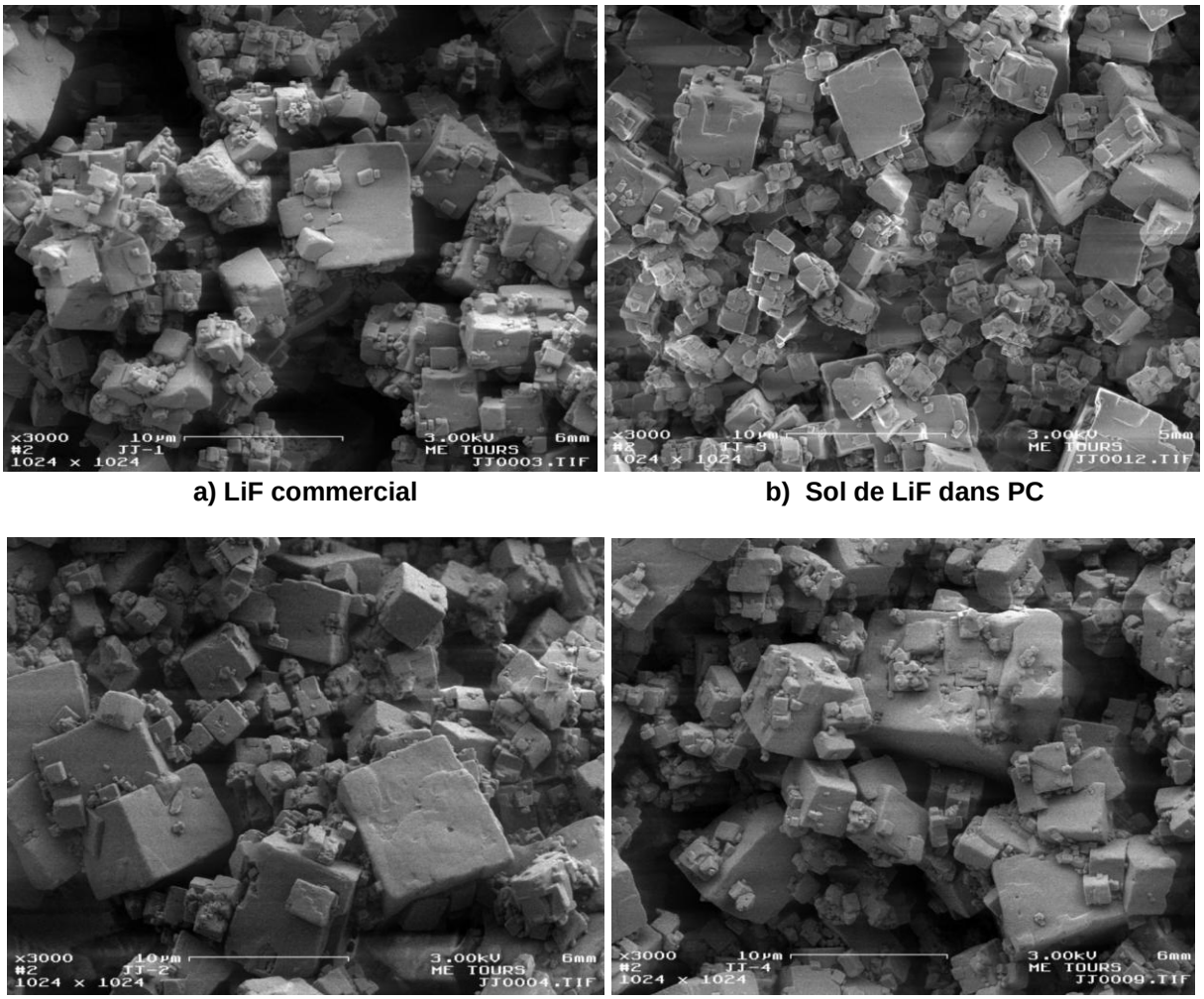
Figure 43. Cliché au microscope du sol de LiF préparé dans EC/PC/3DMC (zoom x 1 000).

On remarque la présence de petits amas cubiques, de taille comprise entre 100 et 800 nm. La forme de ces agrégats peut s'expliquer par l'organisation cristallographique du fluorure de lithium en réseau CFC.

Afin d'améliorer la qualité des clichés, les sols ont ensuite été observés au microscope électronique à balayage (MEB). Des observations ont également été réalisées sur le fluorure de lithium commercial afin de comparer sa morphologie à celle des sols.

Avant observation, les échantillons sont déposés sur une pastille de carbone, puis recouverts d'une couche de platine de 5 à 8 nm d'épaisseur par métallisation sous vide (P = 5 Pa). Cette étape est indispensable pour obtenir des échantillons suffisamment conducteurs et donc des clichés au MEB de bonne qualité.

Les clichés obtenus pour LiF commercial, ainsi que pour les sols préparés dans PC, PC/DMC et EC/PC/3DMC sont présentés dans la figure suivante.



a) LiF commercial **b) Sol de LiF dans PC**

c) Sol de LiF dans PC/DMC **d) Sol de LiF dans EC/PC/3DMC**

Figure 44. Photographies des échantillons observés au MEB (zoom x 3 000).

Les photographies des échantillons montrent que la morphologie des sols est la même que celle de LiF commercial. En effet, la structure cubique du fluorure de lithium et la taille des grains observés sont les mêmes pour tous les échantillons, ce qui confirme que les précipités de LiF présentent les caractéristiques de « sols » et non de gels. Les clichés montrent bien qu'il s'agit d'une mise en suspension des cristaux colloïdaux dans le solvant, et non d'un phénomène de précipitation qui aurait donné des cristaux de structure différente. La préservation de la structure cubique des particules de LiF dans les sols indique également une croissance isotrope des cristaux colloïdaux au sein de la solution. Il faut cependant noter que l'opération de séchage, lors de l'anodisation sous vide, pourrait avoir une influence sur la structure des sols observés.

ii. Analyse granulométrique

La granulométrie laser permet de déterminer la répartition statistique de la taille des particules d'un échantillon donné par diffraction de la lumière. Cette analyse permet de détecter les grains de taille microscopique, et a pour but de comparer la taille des agrégats de fluorure de lithium dans la phase sol et dans le surnageant. Les particules de taille nanométrique ne sont pas visibles par cette méthode car leur signal est noyé dans le bruit de fond.

L'étude a été réalisée sur une solution saturée de LiF dans PC. L'analyse a tout d'abord été effectuée sur le surnageant après décantation de LiF et formation du sol, puis sur ce même surnageant mais après avoir agité la solution et donc solubilisé une partie du sol en solution. Les résultats obtenus pour l'analyse de la solution décantée et de la solution agitée sont présentés dans la figure suivante.

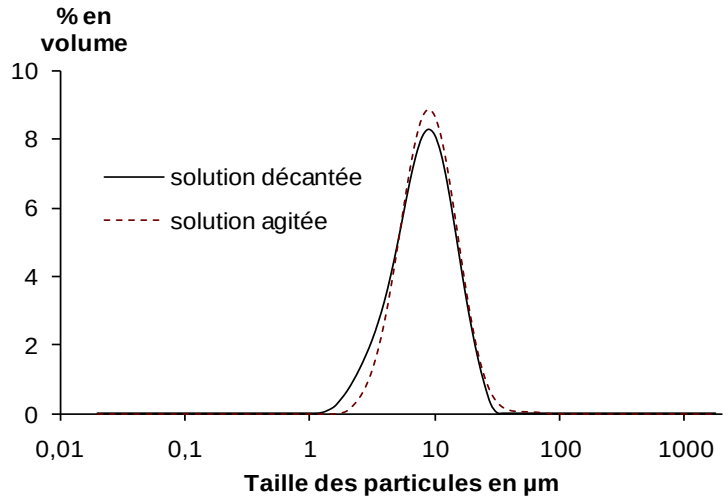


Figure 45. Taille des particules dans le surnageant pour LiF dans PC, avant et après agitation.

Le diamètre moyen des particules est de 9,9 µm pour la solution décantée et de 10,8 µm dans la solution agitée. On remarque que la dissolution du sol de LiF par agitation de la solution n'a pas une grande incidence sur la répartition de la taille des particules. Les agrégats de LiF présentent donc une taille similaire dans le surnageant et dans la phase sol.

3. Détermination de la présence de solvates

L'ajout de fluorure de lithium dans les alkylcarbonates pourrait s'accompagner de la formation de solvates. Pour vérifier leur présence dans les milieux étudiés, nous avons caractérisé les solutions saturées de LiF par diffraction des rayons X et par calorimétrie différentielle à balayage.

i. Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) permet de déterminer la structure cristallographique d'un échantillon. Les sols de LiF ont été caractérisés par DRX afin de vérifier la présence de solvates, qui se traduirait sur les diffractogrammes soit par une modification de l'aspect et de la position des pics de cristallisation, soit par l'apparition de nouveaux pics correspondant à une nouvelle phase cristalline. Le spectre obtenu pour le sol préparé dans le mélange EC/PC/3DMC est reporté dans la figure suivante.

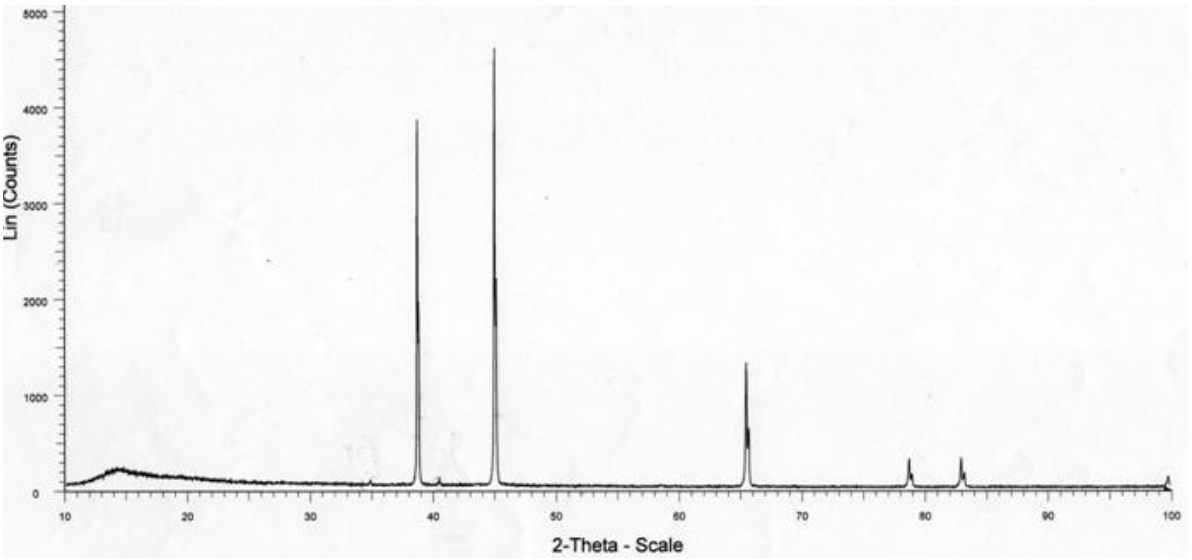


Figure 46. Diffractogramme du sol de LiF préparé dans EC/PC/3DMC.

Le diffractogramme obtenu présente les pics caractéristiques de LiF à l'état cristallin, comme le montre le spectre réalisé avec le fluorure de lithium commercial qui est présenté dans la figure suivante.

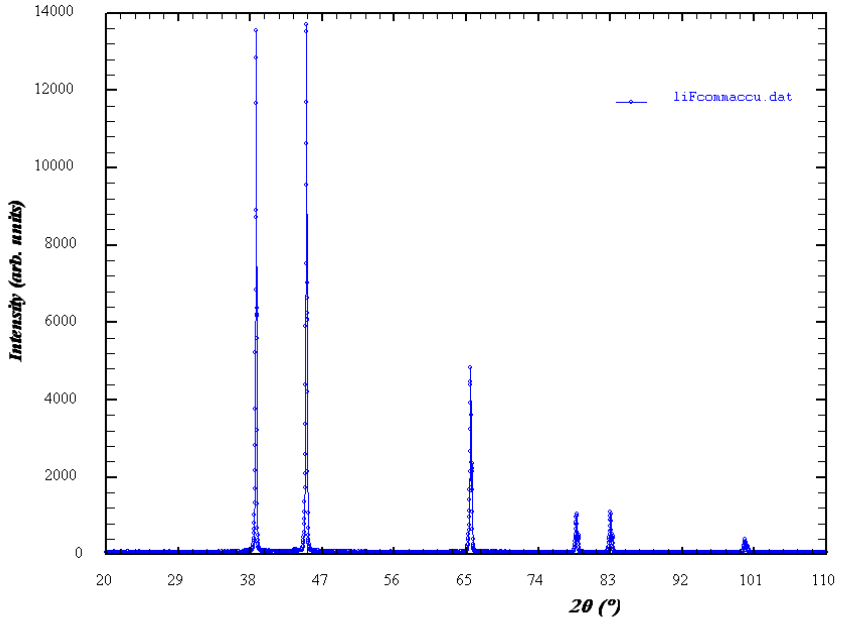


Figure 47. Diffractogramme obtenu avec LiF commercial.

Il n'y a donc pas de modification cristallographique de LiF lors de la formation du sol, ce qui exclut la présence de solvates dans les alkylcarbonates.

ii. Analyse par DSC

La caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage (ou DSC) permet de déterminer les températures d'ébullition des solvants présents dans les échantillons analysés. Les deux phases des solutions saturées de LiF (surnageant et sol) ont été caractérisées, tout d'abord pour vérifier si la présence de LiF en excès modifie les propriétés du surnageant, puis afin d'examiner l'influence de la nature de la phase (liquide ou sol) sur le comportement thermique des échantillons. Des mélanges d'alkylcarbonates exempts de sel ont également été analysés afin de comparer ces données avec celles des surnageants contenant LiF. L'analyse a été réalisée entre 25 °C et 350 °C, à une vitesse de 5 °C.min^{-1}. Les spectres obtenus présentent tous des pics endothermiques, correspondant au point d'ébullition des solvants utilisés. La figure suivante représente les spectres obtenus pour le mélange 2PC/DEC sans LiF, ainsi que pour le surnageant et la phase sol préparés dans le même mélange et contenant LiF en excès.

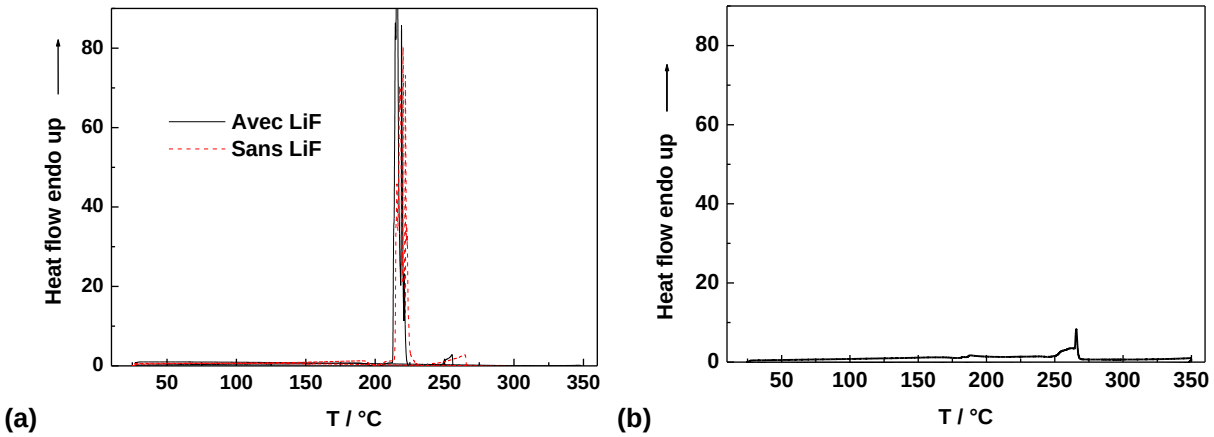


Figure 48. Thermogrammes obtenus pour le mélange 2PC/DEC avec et sans LiF (a) et pour la phase sol préparée dans le même mélange (b).

On observe pour tous les échantillons analysés que la température d'ébullition des solvants est légèrement plus faible en présence de LiF (de 5 °C à 20 °C). La formation de solvates semble peu probable car la présence de LiF modifie peu le comportement thermique des échantillons analysés. Ceci confirme les résultats obtenus précédemment par DRX.

De plus, on constate que la quantité de chaleur dégagée est beaucoup plus importante pour les phases liquides que pour les sols, en raison d'une teneur plus élevée en solvant. On observe également que la position du pic endothermique est décalée vers des températures plus élevées pour les phases sols par rapport aux phases surnageantes correspondantes. Ce phénomène peut être expliqué de différentes façons. D'une part, l'existence d'interactions plus fortes entre LiF et les alkylcarbonates en phases sols (milieux organisés) pourrait entraîner un retard à l'évaporation des solvants. D'autre part, il est possible que les sols préparés dans des mélanges de solvants présentent une composition différente de celle de la phase surnageante. Dans ce cas, si le sol est appauvri en solvant volatil (DEC ou DMC), alors la température d'ébullition du mélange est décalée vers des valeurs plus élevées. Le tableau suivant compare la température et l'enthalpie de vaporisation des alkylcarbonates.

Tableau 25. Température et enthalpie de vaporisation des alkylcarbonates [6, 99].

Solvant	T_{vap} (°C)	$\Delta_{vap}H$ (kcal.mol^{-1})
EC	248	14
PC	242	14
DEC	126	10
DMC	91	9

L'analyse thermique par DSC a donc confirmé que LiF ne forme pas de solvates dans les alkylcarbonates, et a démontré un comportement thermique différent pour les phases sols et surnageantes.

Afin de déterminer les propriétés physicochimiques et la composition de chacune des deux phases (sol et surnageant), des analyses complémentaires ont été réalisées sur les solutions saturées de LiF.

4. Propriétés physicochimiques des sols

i. Analyse par ATG-SM

Des mesures d'analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse (ATG-SM) ont été réalisées sur les échantillons de sols de LiF. Cette analyse consiste à suivre la perte de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à un gradient de température, tout en détectant la nature des espèces dégagées lors de l'échauffement de l'échantillon par spectrométrie. L'objectif est de vérifier si la composition des phases surnageantes est différente de celle des phases sols, en particulier pour les échantillons préparés dans des mélanges de solvants. Des solutions d'alkylcarbonates exemptes de LiF ont également été analysées pour vérifier l'impact de l'ajout de sel sur le comportement thermique.

L'analyse a été réalisée sous argon entre 25 °C et 350 °C, à une vitesse de 5 °C.mn^{-1}. Les produits de la décomposition thermique des échantillons sont analysés en temps réel par spectrométrie de masse. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau 26. Résultats de l'analyse des échantillons par ATG-SM.

Echantillon	Phase analysée	% molaire d'EC	% molaire de PC	% molaire de DMC
EC/PC/3DMC	Surnageant	27,2	19,3	53,5
	Sol	28,8	19,6	51,6
EC/PC	Surnageant	58,1	41,9	0
	Sol	57,4	42,6	0
PC/DMC	Surnageant	0	46,7	53,3
	Sol	0	45,6	54,4
EC/DMC	Surnageant	53,0	0	47,0
	Sol	50,2	0	49,8
DMC	Surnageant	0	0	100
	Sol	0	0	100
PC	Surnageant	0	100	0
	Sol	0	100	0

On observe que les phases surnageantes et les phases sols présentent une teneur en solvant identique. Cette composition n'a pas varié par rapport aux quantités de solvant introduites. La formation du sol n'a donc pas d'effet sur la composition de chacune des phases.

En ce qui concerne la décomposition thermique des échantillons, le comportement observé est similaire pour le solvant pur (sans LiF), le surnageant (saturé en sel) et le sol de LiF, quel que soit l'échantillon analysé. La présence de fluorure de lithium et la nature de la phase étudiée (surnageant ou sol) n'a donc pas d'influence sur le comportement thermique des échantillons. La courbe de décomposition thermique obtenue pour la phase surnageante dans PC est représentée dans la figure suivante.

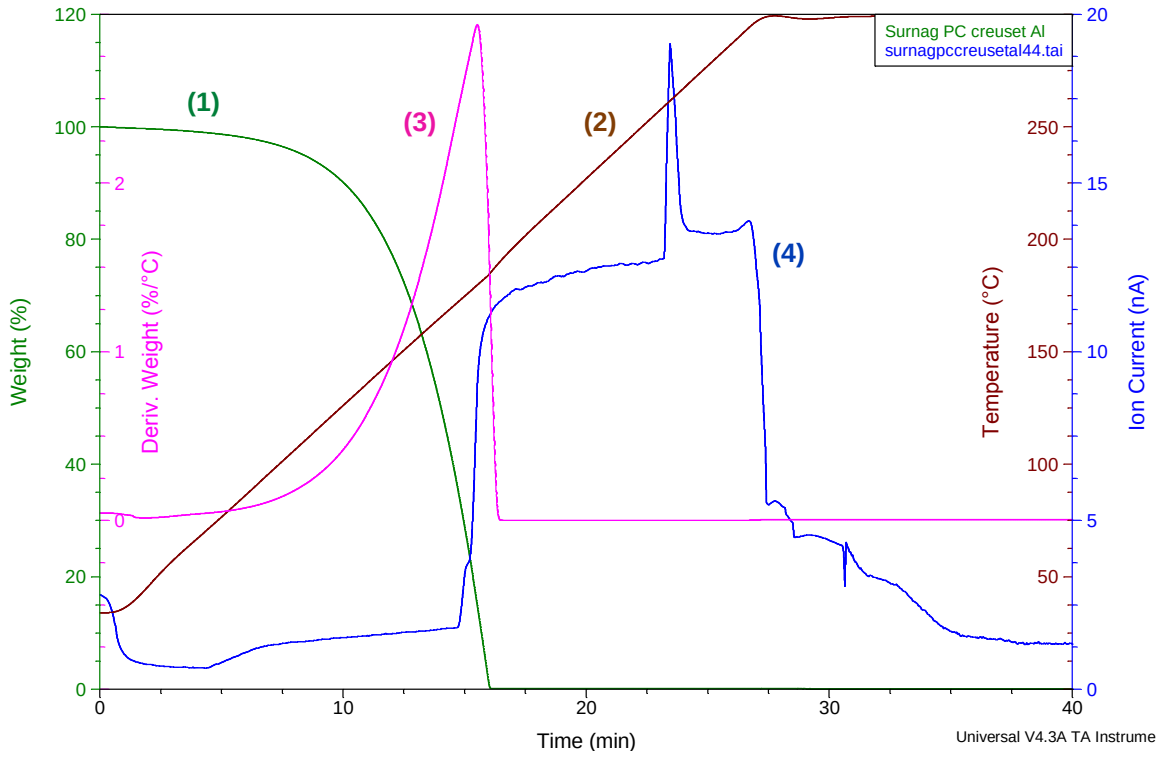


Figure 49. Décomposition thermique du surnageant préparé dans PC.

La courbe en vert (1) représente l'évolution du pourcentage de perte massique de l'échantillon au cours du chauffage, tandis que celle en marron (2) correspond à la température en °C. La dérivée du pourcentage de perte massique, figurée en rose (3), permet de déterminer la température à laquelle la perte de masse est la plus élevée. On observe ainsi que le surnageant préparé dans PC subit une perte massique entre 70 et 170 °C, avec un maximum vers 150 °C, qui correspond à l'évaporation du propylène carbonate.

La courbe en bleu (4) indique le courant ionique en nA, correspondant à la quantité de CO_2 dégagé par l'échantillon pendant le chauffage et détecté par spectrométrie de masse. Ainsi, on constate que l'évaporation du solvant s'accompagne d'un dégagement important de dioxyde de carbone, caractéristique de la décomposition thermique d'un alkylcarbonate.

D'après les résultats des analyses par ATG-SM, les phases sols et surnageantes présentent une composition identique. La présence de LiF et la nature des échantillons (phase sol ou surnageant) n'ont pas d'influence sur le comportement thermique des alkylcarbonates.

ii. Analyse par rhéologie

L'analyse par rhéologie permet de vérifier l'impact de la présence de LiF sur la viscosité des solvants. Des solutions d'alkylcarbonates exemptes de LiF ont été analysées pour comparer leurs propriétés rhéologiques à celles des phases surnageantes contenant LiF. Concernant les phases sols, elles ne peuvent pas être caractérisées car leur viscosité est trop importante pour l'analyse avec un rhéomètre cône-plan. Les mesures de viscosité ont été réalisées à 25 °C, avec une vitesse de 40 $rad.s^{-1}$. Les résultats obtenus pour les échantillons comportant des mélanges de solvants sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau 27. Viscosité η des mélanges de solvants avec et sans LiF à 25 °C.

Echantillon	η sans LiF (mPa.s)	η avec LiF (mPa.s)
EC/2DEC	1,51	1,41
EC/DMC	1,77	1,46
EC/PC	2,72	2,69
PC/DEC	1,67	1,76
PC/DMC	1,71	1,34
Electrolyte de référence	3,74	3,17

On note que pour la majorité des échantillons analysés, la présence de LiF a tendance à diminuer la viscosité du milieu. Cette diminution peut s'expliquer par une fluidification des solvants par l'ajout de sel, liée à une déstructuration des liaisons intermoléculaires. La rupture des liaisons entre les solvants peut s'expliquer notamment par le fort moment dipolaire de LiF (μ = 6,3 D).

Les caractérisations rhéologiques ont donc montré que la présence de LiF tend à diminuer la viscosité du milieu en déstructurant les alkylcarbonates.

iii. Analyse par impédance complexe

L'analyse par impédance complexe permet d'étudier les propriétés électriques des phases surnageantes et des sols de LiF, notamment leur conductivité et leur permittivité. La nature différente de ces deux phases oblige à utiliser pour chacune une cellule de mesure adaptée.

a) Analyse des surnageants

Les surnageants des sols ont été analysés par impédance complexe avec la cellule de mesure décrite précédemment, de constante de cellule k = 5,45.10^{-2} cm^{-1}. Les données obtenues pour les surnageants sont comparées à celles des alkylcarbonates purs sans LiF. Les résultats obtenus pour les mélanges de solvants à 25 °C sont reportés dans le tableau suivant.

Tableau 28. Conductivité σ et permittivité ε_r des mélanges de solvants avec et sans LiF à 25 °C.

Echantillon	σ (µS.cm^{-1})		ε_r	
	Sans LiF	Avec LiF	Sans LiF	Avec LiF
EC/2DEC	1,08	0,77	24,4	27,2
EC/DMC	1,61	3,16	35,3	41,4
EC/PC	1,15	1,56	73,7	73,3
PC/DEC	1,06	1,80	27,8	39,3
PC/DMC	3,00	1,23	28,9	30,4
Electrolyte de référence	1,15.10^4	1,09.10^4	-	-

Les échantillons analysés présentent tous un comportement similaire, leur spectre d'impédance ayant l'allure d'un demi-cercle qui traduit le caractère très résistant des solutions analysées (conductivités de l'ordre du µS.cm^{-1}). Seuls les échantillons préparés dans l'électrolyte de référence présentent un spectre ayant l'allure d'une droite, en raison de leur conductivité importante (11 mS.cm^{-1}). Le diagramme de Nyquist obtenu avec le surnageant préparé dans 2PC/DMC est présenté dans la figure suivante.

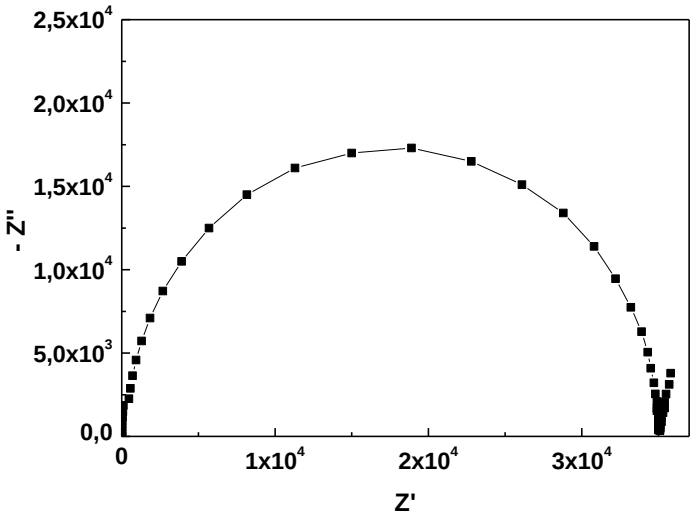


Figure 50. Diagramme de Nyquist obtenu pour le surnageant préparé dans 2PC/DMC.

L'ajout de LiF modifie peu les propriétés électriques des milieux étudiés. Ces résultats sont compatibles avec l'étude par impédance complexe réalisée précédemment sur des solutions non saturées de LiF dans les alkylcarbonates.

b) Analyse des sols

Les phases sols de LiF ont été analysées par pressage entre deux électrodes en acier inoxydable, avec un montage similaire à celui utilisé précédemment pour les liquides. Cependant, l'épaisseur des échantillons pressés n'est pas uniforme du fait de la grande viscosité des sols et de leur tendance à devenir pâteux lorsqu'ils sont étalés sur une surface. La mesure de cette épaisseur étant imprécise, seules les valeurs de résistance et de capacité pourront être déterminées pour les phases sols, puisque l'on ne peut pas calculer la constante de cellule.

Comme précédemment pour les surnageants, les échantillons présentent tous un caractère fortement résistant ($R > 10\ 000\ \Omega$), sauf l'électrolyte de référence qui lui est très conducteur ($R = 3\ \Omega$). Les capacités mesurées sont comprises entre 10^{-10} F et 10^{-11} F, ce qui est du même ordre de grandeur que les valeurs obtenues pour les phases surnageantes. Au vu de ces données, il semble que les phases sols présentent un comportement électrique similaire à celui des surnageants.

L'étude par impédance complexe a confirmé la faible influence de LiF sur les propriétés électriques des alkylcarbonates et son caractère non dissocié dans ces milieux.

L'ensemble des caractérisations effectuées sur les solutions saturées de LiF dans les alkylcarbonates démontrent que le sel précipite sous forme de sol et non de gel, puisque le sel et les solvants préservent leur structure et leurs propriétés initiales. La formation de ces solutions colloïdales s'explique principalement par la faible taille des particules de LiF et par l'aptitude du sel à s'associer dans les alkylcarbonates.

Chapitre III : Comportement des sels de lithium dans les alkylcarbonates : Li_2CO_3, LiOH, $LiOCH_3$, $LiOC_2H_5$ et Li_2O

Après avoir déterminé les propriétés des solutions de fluorure de lithium dans les alkylcarbonates, nous allons aborder l'étude du comportement en solution des autres sels de lithium présents dans les couches de passivation, à savoir le carbonate, l'hydroxyde, le méthanolate, l'éthanolate et l'oxyde de lithium. Ces composés sont en quantité moindre dans la SEI et présentent un comportement moins atypique que LiF en solution. Les investigations se focaliseront donc sur les propriétés de solubilisation et de transport de ces sels dans les alkylcarbonates, afin de pouvoir étudier par la suite leur comportement en cyclage.

I. Propriétés de solubilisation des sels de lithium

La méthode de détermination de la solubilité de ces sels par absorption atomique est identique à celle utilisée précédemment pour le fluorure de lithium.

1. Le carbonate de lithium Li_2CO_3

Le carbonate de lithium cristallise dans un réseau monoclinique, dont la maille est représentée dans la figure suivante.

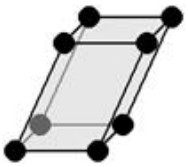


Figure 51. Structure cristallographique du carbonate de lithium Li_2CO_3.

Une photographie prise au MEB de la poudre de Li_2CO_3 commerciale est présentée dans la figure suivante.

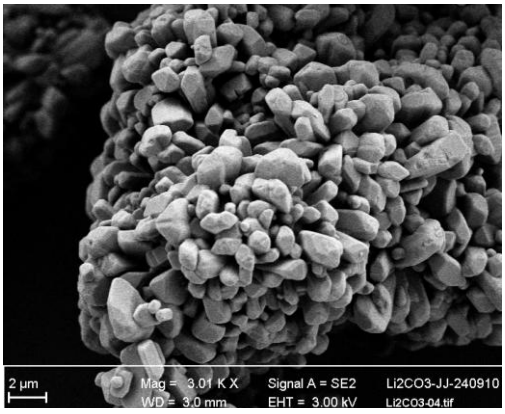


Figure 52. Cliché au MEB du carbonate de lithium commercial.

La solubilité de Li_2CO_3 dans l'eau est de 13,2 $g.L^{-1}$ à 20 °C, et présente la particularité de décroître avec la température [100].

La solubilité du carbonate de lithium a été déterminée par absorption atomique dans PC, DMC et le mélange EC/PC/3DMC à 20 °C, ainsi que dans EC à 40 °C. Les valeurs de solubilité obtenues sont regroupées dans le tableau suivant.

Tableau 29. Solubilité de Li_2CO_3 à 20 °C dans les alkylcarbonates.

Solvant	Solubilité ($g.L^{-1}$)	Solubilité ($mol.L^{-1}$)
PC	0,19	$2,6.10^{-3}$
DMC	0,09	$1,2.10^{-3}$
EC (40 °C)	0,87	$1,2.10^{-2}$
EC/PC/3DMC	0,04	$5,4.10^{-4}$

La solubilité de Li_2CO_3 dans les alkylcarbonates varie selon le solvant étudié. Les valeurs obtenues sont dans l'ensemble très inférieures à celles obtenues pour LiF. La solubilité est plus élevée dans PC que dans DMC, tandis que EC est le solvant le plus solubilisant. La solubilité la plus faible est obtenue dans le mélange ternaire, contrairement à ce qui a été observé pour LiF.

La solubilité de Li_2CO_3 dans DMC a été déterminée par conductimétrie par Tasaki en filtrant la solution saturée [90]. La faible valeur obtenue ($0,9.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$ à 25 °C) traduit l'impact de la taille des particules sur la solubilité, conformément à la loi de Kelvin.

La faible solubilité du carbonate de lithium dans les alkylcarbonates peut s'expliquer par sa forte énergie réticulaire (2 254 $kJ.mol^{-1}$) et par la taille importante de l'anion CO_3^{2-}, qui subit une forte répulsion électrostatique de la part des groupements carbonates présents dans les solvants étudiés.

2. L'hydroxyde de lithium LiOH

L'hydroxyde de lithium cristallise dans un réseau tétragonal, dont la maille est représentée dans la figure suivante.

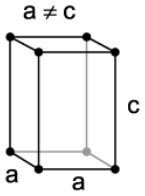


Figure 53. Structure cristallographique de l'hydroxyde de lithium LiOH.

Une photographie de la poudre de LiOH commerciale observée au MEB est représentée dans la figure suivante.

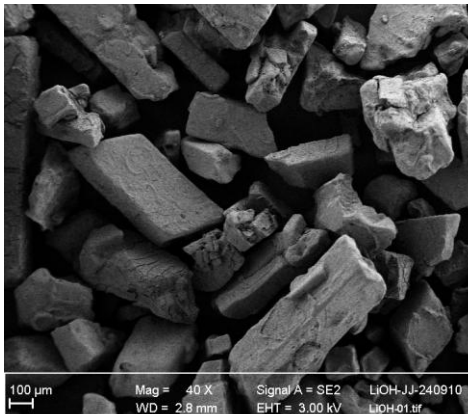


Figure 54. Cliché au MEB de l'hydroxyde de lithium commercial.

LiOH est très soluble dans l'eau (110,8 $g.L^{-1}$ à 20 °C [101]) et présente un moment dipolaire élevé (4,75 D [96]).

Les valeurs de solubilité de l'hydroxyde de lithium dans les alkylcarbonates, déterminées par absorption atomique, sont reportées dans le tableau suivant.

Tableau 30. Solubilité de LiOH à 20 °C dans les alkylcarbonates.

Solvant	Solubilité ($g.L^{-1}$)	Solubilité ($mol.L^{-1}$)
PC	0,59	$2,5.10^{-2}$
DMC	0,05	$2,1.10^{-3}$
EC (40 °C)	1,37	$5,7.10^{-2}$
EC/PC/3DMC	0,06	$2,5.10^{-3}$

La valeur de solubilité la plus faible est obtenue dans DMC et la plus forte dans EC. Dans le mélange ternaire, la solubilité est proche de celle de DMC. Tout comme Li_2CO_3, l'hydroxyde de lithium se solubilise peu dans EC/PC/3DMC, contrairement à LiF.

Tasaki a déterminé par conductimétrie une solubilité de $6,8.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$ à 25 °C pour LiOH dans DMC, par filtration de la solution saturée [90].

On peut noter que malgré une énergie réticulaire du même ordre de grandeur que LiF (1 028 $kJ.mol^{-1}$), LiOH est beaucoup moins soluble dans les alkylcarbonates.

3. Le méthanolate de lithium $LiOCH_3$

La structure des alcoolates de lithium, tels que $LiOCH_3$ et $LiOC_2H_5$, reste encore méconnue. Bradley a proposé deux organisations possibles pour ces composés organiques : soit une structure ionique, soit un arrangement de type polymérique, par l'intermédiaire de liaison métal-oxygène [102]. Wheatley a, quant à lui, démontré que $LiOCH_3$ présente une structure similaire à celle de LiOH [103].

Un cliché pris au MEB de la poudre de $LiOCH_3$ commerciale est représentée dans la figure suivante.

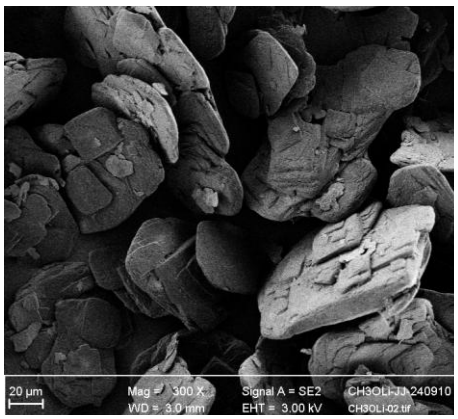


Figure 55. Cliché au MEB du méthanolate de lithium commercial.

Les valeurs de solubilité du méthanolate de lithium dans les alkylcarbonates, déterminées par absorption atomique, sont reportées dans le tableau suivant.

Tableau 31. Solubilité de $LiOCH_3$ à 20 °C dans les alkylcarbonates.

Solvant	Solubilité ($g.L^{-1}$)	Solubilité ($mol.L^{-1}$)
PC	0,05	$1,3.10^{-3}$
DMC	0,09	$2,4.10^{-3}$
EC (40 °C)	0,64	$1,7.10^{-2}$
EC/PC/3DMC	0,01	$2,6.10^{-4}$

La solubilité la plus faible est obtenue dans le mélange ternaire et la plus élevée dans EC. Dans l'ensemble, les valeurs de solubilité obtenues sont faibles. Contrairement à LiF, le méthanolate de lithium est très peu soluble dans EC/PC/3DMC.

4. L'éthanolate de lithium $LiOC_2H_5$

Tout comme $LiOCH_3$, la structure de l'éthanolate de lithium n'est pas définie avec certitude, et présente un caractère ionique ou polymérique [102].

Les valeurs de solubilité de l'éthanolate de lithium dans les alkylcarbonates, déterminées par absorption atomique, sont reportées dans le tableau suivant.

Tableau 32. Solubilité de $LiOC_2H_5$ à 20 °C dans les alkylcarbonates.

Solvant	Solubilité ($g.L^{-1}$)	Solubilité ($mol.L^{-1}$)
PC	0,02	$3,8.10^{-4}$
DMC	0,30	$5,8.10^{-3}$
EC (40 °C)	0,12	$2,3.10^{-3}$
EC/PC/3DMC	0,09	$1,7.10^{-3}$

La solubilité la plus faible est obtenue dans PC et la plus élevée dans DMC. Le mélange ternaire est peu favorable à la solubilisation de $LiOC_2H_5$.

5. L'oxyde de lithium Li_2O

L'oxyde de lithium Li_2O cristallise dans un réseau cubique à face centrées, dont la maille est représentée dans la figure suivante.

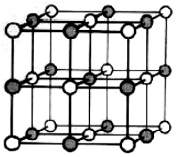


Figure 56. Structure cristallographique de l'oxyde de lithium Li_2O.

Une photographie de la poudre de Li_2O commerciale prise au MEB est présentée dans la figure suivante.

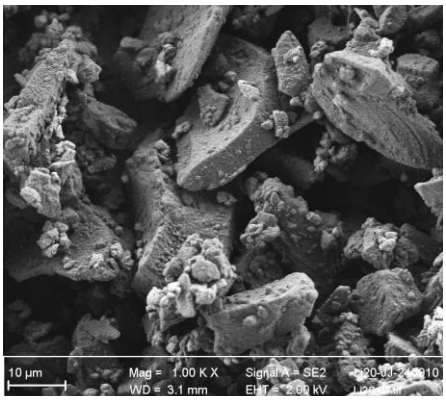


Figure 57. Cliché au MEB de l'oxyde de lithium commercial.

La solubilité de Li_2O a été déterminée à 20 °C dans PC, DMC et le mélange ternaire EC/PC/3DMC par absorption atomique. Il est important de noter que l'étude de l'oxyde de lithium interdit toute dilution dans l'eau des solutions saturées, pour éviter la formation de l'hydroxyde LiOH. Or, les alkylcarbonates utilisés purs ont tendance à perturber la flamme du spectromètre lors des mesures, d'où une incertitude concernant les résultats obtenus. Ceux-ci sont néanmoins donnés à titre indicatif dans le tableau suivant.

Tableau 33. Solubilité de Li_2O à 20 °C dans les alkylcarbonates.

Solvant	Solubilité ($g.L^{-1}$)	Solubilité ($mol.L^{-1}$)
PC	0,04	$1,3.10^{-3}$
DMC	0,01	$3,3.10^{-4}$
EC/PC/3DMC	0,01	$3,3.10^{-4}$

La solubilité de Li_2O dans EC n'a pas pu être déterminée puisque ce solvant est solide jusqu'à 36 °C et qu'il risque de cristalliser sur les parois du spectromètre lors des mesures. On observe que la solubilité est extrêmement faible dans tous les solvants, en particulier dans DMC et dans le mélange ternaire où elle est presque nulle. Li_2O est le moins soluble de tous les composés étudiés. Ce phénomène est probablement lié à la forte énergie réticulaire de ce sel (2 814 $kJ.mol^{-1}$ [96]) qui limite sa dissolution.

Le tableau suivant récapitule les solubilités des sels de lithium dans les alkylcarbonates à 20 °C.

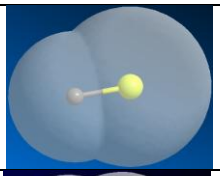
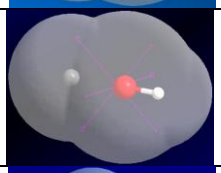
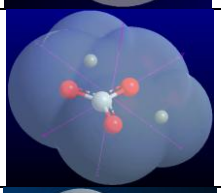
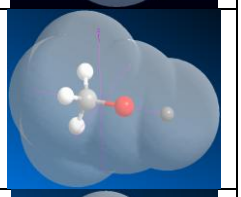
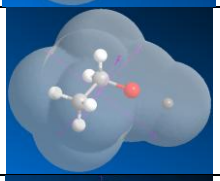
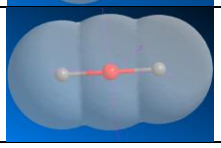
Tableau 34. Solubilités à 20 °C des sels de lithium dans les alkylcarbonates.

	Solubilité à 20 °C ($g.L^{-1}$)			
Sel	**PC**	**EC (40 °C)**	**DMC**	**EC/PC/3DMC**
LiF	0,13	5,52	0,57	9,08
Li_2CO_3	0,19	0,87	0,09	0,04
LiOH	0,59	1,37	0,05	0,06
$LiOCH_3$	0,05	0,64	0,09	0,01
$LiOC_2H_5$	0,02	0,12	0,30	0,09
Li_2O	0,04	-	0,01	0,01

Ces sels de lithium sont dans l'ensemble moins solubles dans les alkylcarbonates que LiF. EC est le solvant le plus solubilisant pour ces composés, tandis que le mélange ternaire est globalement le milieu le plus défavorable à leur solubilisation.

La faible solubilité de ces sels comparativement à LiF peut s'expliquer notamment par la combinaison des effets de taille d'anion et de moment dipolaire. La structure de ces différents sels de lithium a été modélisée par la méthode ab initio avec le logiciel Chemdraw sur l'interface Gaussian RHF/6-31G, afin de déterminer le moment dipolaire, la charge portée par les atomes et le volume molaire de ces composés. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau 35. Propriétés structurales des sels de lithium étudiés.

Composé	μ (D)	Charge de Mulliken	Volume molaire ($cm^3.mol^{-1}$)	Sphère de solvatation
LiF	6,55	Li 0,74 F -0,74	22,2	
LiOH	4,21	O -0,69 H 0 Li 0,69	22,2	
Li_2CO_3	7,43	Li 0,75 C 1,06 $O_{(1 et 2)}$ -0,79 $O_{(3)}$ -0,97	47,9	
$LiOCH_3$	4,87	C 0,26 O -0,97 H 0 Li 0,71	20,6	
$LiOC_2H_5$	5,09	$C_{(1)}$ -0,06 $C_{(2)}$ 0,33 O -0,97 H 0 Li 0,70	57,2	
Li_2O	0	Li 0,56 O -1,13	33,9	

Les moments dipolaires des sels sont tous supérieurs à 4 D, sauf pour Li_2O où il est nul, ce qui traduit la forte polarité de ces composés. Concernant le volume molaire de ces molécules dans le vide, il est d'environ 20 $cm^3.mol^{-1}$ pour $LiOCH_3$, LiF et LiOH, et est compris entre 34 et 57 $cm^3.mol^{-1}$ pour Li_2O, Li_2CO_3 et $LiOC_2H_5$. La charge portée par les atomes est très variable d'un composé à l'autre : en effet, pour Li elle varie de 0,56 à 0,75 et pour l'oxygène de - 1,13 à - 0,69. La sphère de solvatation de chaque molécule, schématisée dans le tableau précédent, correspond au volume occupé par le composé en solution.

Après avoir étudié la solubilisation des différents sels de lithium dans les alkylcarbonates, nous allons déterminer leurs propriétés de transport en solution.

II. Etude de la conductivité des solutions de sels de lithium

1. Etude par conductimétrie

Les différents sels de lithium étudiés précédemment ont été caractérisés par conductimétrie, en étudiant l'évolution de la conductivité de solutions d'alkylcarbonates avec l'ajout de ces sels. Le comportement de ces différents composés a ainsi été étudié dans EC, PC, DMC et EC/PC/3DMC. On observe que quel que soit le composé analysé, la conductivité n'évolue pas avec l'ajout de sel en solution, traduisant le caractère non dissocié de ces composés dans les alkylcarbonates. Les résultats obtenus pour Li_2CO_3 et LiOH sont présentés dans la figure suivante.

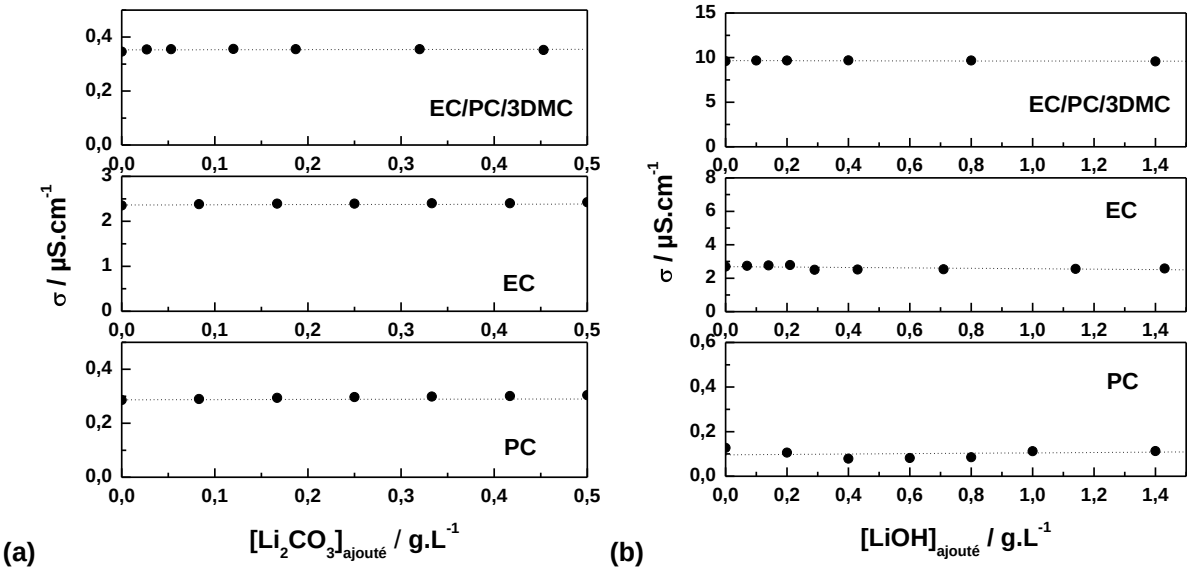


Figure 58. Evolution de la conductivité de solutions de Li_2CO_3 (a) et de LiOH (b) dans PC et dans EC/PC/3DMC à 20 °C, et dans EC à 40 °C, avec la concentration en sel.

L'absence d'espèces conductrices dans tous les milieux étudiés montre que, tout comme LiF, les autres sels de lithium (Li_2CO_3, LiOH, Li_2O, $LiOCH_3$ et $LiOC_2H_5$) ne se dissocient pas dans les alkylcarbonates, purs ou en mélange.

2. Etude par impédance complexe

Comme précédemment, les différents sels de lithium ont été caractérisés par impédance complexe afin de préciser la nature des espèces présentes lorsqu'ils sont dissous dans les alkylcarbonates. On observe que quel que soit le composé analysé, la conductivité et la permittivité n'évoluent pas avec l'ajout de sel en solution, traduisant une organisation de ces composés en agrégats quadrupolaires dans les alkylcarbonates. Les résultats obtenus pour Li_2CO_3 sont présentés dans la figure suivante.

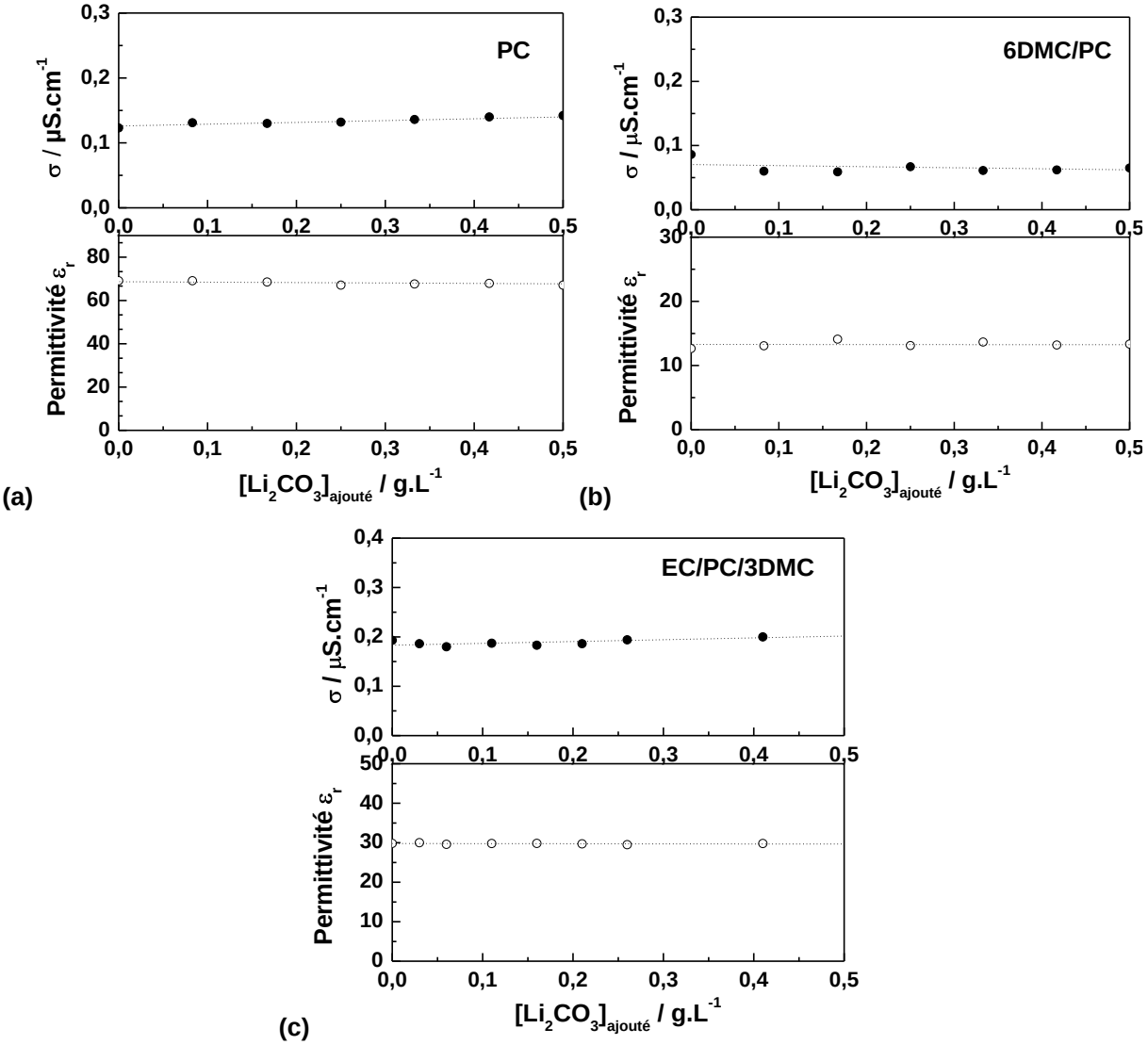


Figure 59. Evolution de la conductivité et de la permittivité de solutions de Li_2CO_3 dans PC (a), 6 DMC/PC (b), et EC/PC/3DMC (c) à 20 °C avec la concentration en sel.

On peut déduire de ces mesures que les différents sels de lithium étudiés (Li_2CO_3, LiOH, Li_2O, $LiOCH_3$ et $LiOC_2H_5$) présentent le même comportement que LiF dans les alkylcarbonates : ils s'associent sous forme d'agrégats de type quadrupôles, non polaires et non conducteurs.

Après avoir déterminé les différentes propriétés des sels de lithium en solution dans les alkylcarbonates, nous allons étudier leur comportement en cyclage afin d'évaluer dans quelle mesure leur présence dans l'accumulateur est néfaste à son fonctionnement.

Chapitre IV : Influence des sels de lithium sur le comportement électrochimique des électrolytes

I. Introduction

Après avoir étudié le comportement des sels de lithium en solution dans les alkylcarbonates, nous allons nous intéresser à l'influence de ces différents composés sur les propriétés électrochimiques des électrolytes. Les sels étudiés (LiF, Li_2CO_3, LiOH, Li_2O, $LiOCH_3$ et $LiOC_2H_5$) sont ajoutés en quantité inférieure ou égale à la saturation dans l'électrolyte de référence afin d'observer s'il y a une altération des performances en cyclage en présence de ces composés. Les mesures galvanostatiques s'effectuent en demi-accumulateur pour étudier le comportement de chaque électrode séparément, à savoir le carbone graphite et l'oxyde de cobalt lithié. Toutes les valeurs de potentiel données par la suite sont exprimées par rapport au couple Li^+/Li, puisque l'électrode de référence utilisée est en lithium métal.

Une vitesse de cyclage de C/10 a été choisie pour ces essais. Ce régime relativement lent (10 heures de charge, 10 heures de décharge) permet d'obtenir des performances optimales pour ce type de système. Les demi-accumulateurs sont cyclés à une température de 25 °C et sont caractérisés avant, pendant et après cyclage par impédance complexe.

En effet, l'évolution de leurs propriétés électriques, à savoir la résistance à haute fréquence R_{HF}, la résistance à basse fréquence R_{BF}, et la capacité de double couche C_{dl}, apporte des informations sur le comportement en cyclage de l'accumulateur. Le diagramme de Nyquist obtenu pour tous les demi-accumulateurs présente l'allure d'un demi-cercle, comme le montre le spectre obtenu pour $LiCoO_2$ avant cyclage dans l'électrolyte de référence, et qui est présenté dans la figure suivante à titre d'exemple.

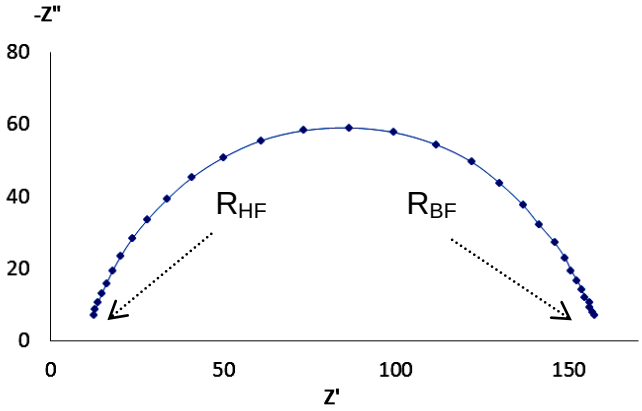


Figure 60. Spectre d'impédance obtenu pour $LiCoO_2$ avant cyclage dans l'électrolyte de référence.

R_{HF} est liée à la résistance de l'électrolyte et à la géométrie de l'électrode, tandis que R_{BF} correspond à l'interface électrode/électrolyte et à la résistance au transfert de charge. C_{dl} est la capacité interfaciale, ou capacité de double couche (« double layer »).

Après cyclage, les différentes électrodes ont été récupérées pour être caractérisées par DRX et par MEB, afin d'étudier leur état de surface.

II. Cyclages sur l'électrode de graphite

1. Caractéristiques de l'électrode et conditions de cyclage

Les premiers cycles s'effectuent à chaud dans une étuve à 60 °C afin de permettre la stabilisation de la couche de passivation sur le graphite. La capacité théorique du carbone graphite est de 372 $mAh.g^{-1}$, et correspond à l'intercalation de six atomes de lithium pour un atome de carbone. Chaque électrode, d'un diamètre de 1 cm, comporte 2,85 mg de matière active déposée sur un collecteur en cuivre. La figure suivante montre le cyclage galvanostatique obtenu sur carbone graphite avec l'électrolyte de référence EC/PC/3DMC - $LiPF_6$ 1 $mol.L^{-1}$ + 1 % VC.

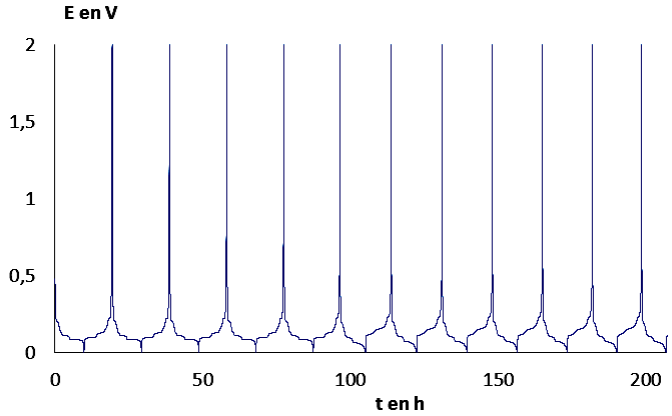


Figure 61. Cyclage obtenu avec l'électrolyte de référence sur graphite.

Un cyclage correspond à une succession de cycles, c'est-à-dire à une série d'étapes de charge et de décharge de l'accumulateur. Ces cycles successifs sont obtenus en inversant le sens du courant imposé à la fin de chaque étape. Les mesures sont réalisées entre 0,01 V et 2 V par rapport au lithium, car l'insertion et la désinsertion des ions Li^+ dans le graphite s'effectue dans ce domaine de potentiel, comme le montre la figure suivante représentant les différents stades d'intercalation.

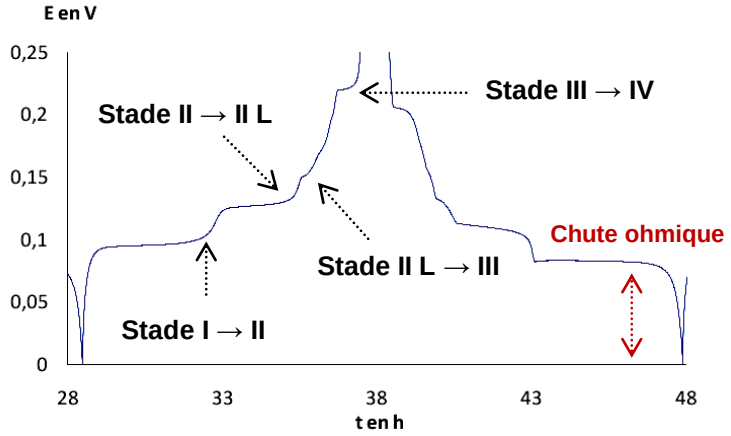


Figure 62. Paliers d'intercalation du lithium dans le graphite avec l'électrolyte de référence.

Le calcul de la capacité massique expérimentale permet d'évaluer la qualité des performances en cyclage du demi-accumulateur étudié. Celle-ci est déterminée pour chaque cycle de charge et de décharge, avec une précision de ± 5 $mAh.g^{-1}$, de la façon suivante :

$$Q = \frac{I \times t}{m} \qquad \textbf{(21)}$$

Q : capacité massique

I : intensité du courant appliqué

t : durée de l'étape de charge ou de décharge considérée

m : masse de matière active de l'électrode

L'évolution des capacités en charge et en décharge, obtenues expérimentalement par cyclage avec l'électrolyte de référence sur graphite, est donnée dans le tableau suivant.

Tableau 36. Capacités de charge et de décharge lors du cyclage du graphite avec l'électrolyte de référence.

Capacité en $mAh.g^{-1}$		Electrolyte de référence
5ème cycle	Charge	315
	Décharge	315
10ème cycle	Charge	300
	Décharge	300
15ème cycle	Charge	290
	Décharge	290
20ème cycle	Charge	285
	Décharge	285

On observe que les capacités expérimentales avec ce type d'électrode sont de l'ordre de 300 $mAh.g^{-1}$. La capacité a tendance à diminuer au cours du cyclage (- 15 % environ après vingt cycles) car la technique expérimentale utilisée (montage en cellule Swagelok) ne garantit pas une étanchéité de longue durée du demi-accumulateur. Une vingtaine de cycles est nécessaire pour juger des performances en cyclage d'un système.

L'évolution des propriétés électriques du demi-accumulateur de graphite au cours du cyclage permet d'évaluer ses performances. Ces données, déterminées à partir de l'exploitation du spectre d'impédance mesuré avant et après cyclage dans l'électrolyte de référence, sont regroupées dans le tableau suivant.

Tableau 37. Résultats d'impédance complexe obtenus avec le graphite, avant et après cyclage dans l'électrolyte de référence.

	R_{HF} (Ω)	R_{BF} (Ω)	C_{dl} (F)
Avant cyclage	5	36	$1,5.10^{-6}$
Après cyclage	2	128	$1,7.10^{-6}$

On observe que R_{HF} diminue très légèrement après cyclage. Ceci traduit une augmentation de la conductivité due à un meilleur mouillage de l'électrode par l'électrolyte et

éventuellement à une modification de la géométrie de l'électrode. L'augmentation de R_{BF} après cyclage est causée par un épaississement du film de passivation, ainsi que par un accroissement de son caractère résistif, lié à la formation de composés minéraux. La valeur de la capacité de double couche est corrélée à la force ionique de la solution et à la nature des ions dans la couche de Helmholtz à la surface de l'électrode. On remarque ici qu'elle varie peu au cours du cyclage.

Après avoir déterminé le comportement en demi-accumulateur du graphite dans l'électrolyte de référence, nous allons étudier l'influence de l'ajout de sels de lithium dans cet électrolyte sur les performances en cyclage.

2. Cyclage en présence de LiF

La limite de solubilité du fluorure de lithium dans l'électrolyte de référence (EC/PC/3DMC - $LiPF_6$ 1 mol.L^{-1} + 1 % VC) est de 0,35 mol.L^{-1}. Des solutions de LiF, ayant une teneur comprise entre 0,01 mol.L^{-1} et 0,5 mol.L^{-1}, ont été préparées dans l'électrolyte de référence afin d'être testées en cyclage, pour déterminer l'effet de la concentration du sel sur les performances de l'accumulateur.

i. LiF à 0,01 mol.L^{-1}

Les résultats obtenus lors du cyclage effectué avec le demi-accumulateur contenant 0,01 mol.L^{-1} de LiF dans l'électrolyte de référence (soit 228 ppm) sont présentés dans la figure suivante.

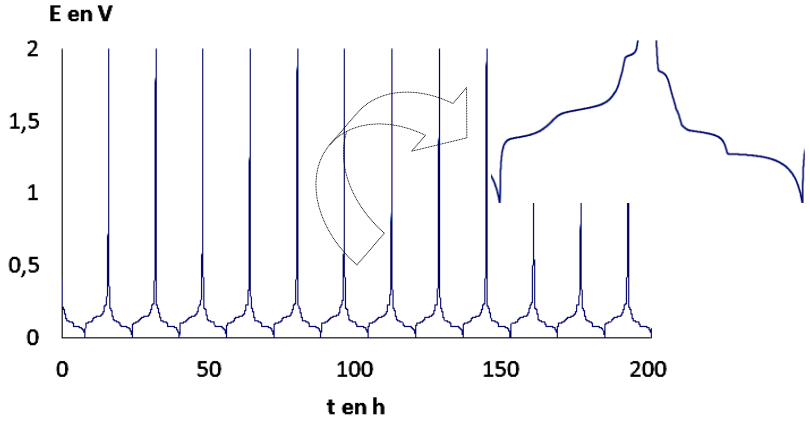


Figure 63. Cyclage obtenu avec 0,01 mol.L^{-1} de LiF dans l'électrolyte.

Les performances en présence de 0,01 mol.L^{-1} de LiF sont équivalentes à celles obtenues avec l'électrolyte de référence, comme le montre la comparaison de leurs capacités respectives reportées dans le tableau suivant.

Tableau 38. Comparaison des capacités obtenues avec 0,01 mol.L^{-1} de LiF et avec l'électrolyte de référence.

Capacité en mAh.g^{-1}		Electrolyte de référence	Avec LiF à 0,01 mol.L^{-1}
5ème cycle	Charge	315	300
	Décharge	315	295
10ème cycle	Charge	300	300
	Décharge	300	300
15ème cycle	Charge	290	300
	Décharge	290	300
20ème cycle	Charge	285	300
	Décharge	285	295

A cette teneur en LiF, la capacité est un peu plus faible aux premiers cycles, mais elle reste très stable au cours du cyclage (environ 300 mAh.g^{-1}) et ne décroît pas, contrairement à ce qui observé avec l'électrolyte de référence.

L'évolution des propriétés électriques au cours du cyclage du demi-accumulateur contenant 0,01 mol.L^{-1} de LiF est donnée dans le tableau suivant.

Tableau 39. Résultats d'impédance complexe obtenus avec 0,01 mol.L^{-1} de LiF et avec l'électrolyte de référence.

		R_{HF} (Ω)	R_{BF} (Ω)	C_{dl} (F)
Electrolyte de référence	Avant cyclage	5	36	$1,5.10^{-6}$
	Après cyclage	2	128	$1,7.10^{-6}$
Avec LiF à 0,01 mol.L^{-1}	Avant cyclage	6	14	$2,3.10^{-6}$
	Après cyclage	6	16	$3,7.10^{-6}$

On observe que les résistances R_{HF} et R_{BF} varient peu avec le cyclage en présence de 0,01 mol.L^{-1} de LiF. La capacité de double couche est cependant plus élevée, ce qui peut indiquer la présence de LiF dans la couche de Helmholtz (composé à fort moment dipolaire). Ces données indiquent qu'à cette concentration le fluorure de lithium ne perturbe pas le fonctionnement de l'accumulateur.

ii. LiF à 0,15 mol.L^{-1}

Les résultats obtenus lors du cyclage effectué avec le demi-accumulateur contenant 0,15 mol.L^{-1} de LiF dans l'électrolyte de référence (soit 3 420 ppm) sont présentés dans la figure suivante.

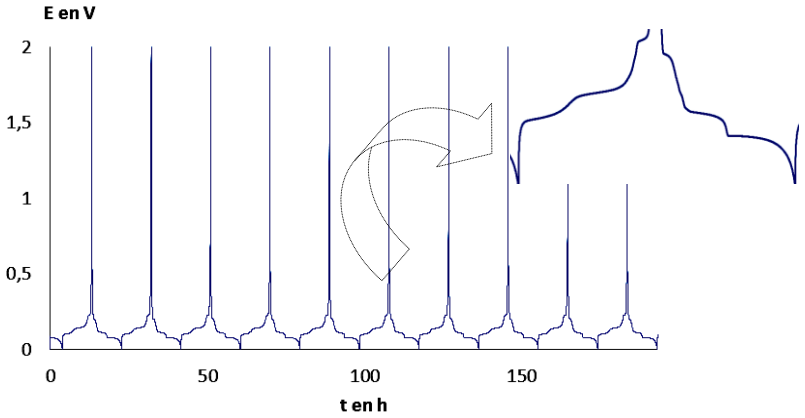


Figure 64. Cyclage obtenu avec 0,15 mol.L^{-1} de LiF dans l'électrolyte.

Les performances en présence de 0,15 mol.L^{-1} de LiF sont supérieures à celles obtenues avec l'électrolyte de référence. Leurs capacités respectives sont comparées dans le tableau suivant.

Tableau 40. Comparaison des capacités obtenues avec 0,15 mol.L^{-1} de LiF et avec l'électrolyte de référence.

Capacité en mAh.g^{-1}		Electrolyte de référence	Avec LiF à 0,15 mol.L^{-1}
5ème cycle	Charge	315	345
	Décharge	315	345
10ème cycle	Charge	300	350
	Décharge	300	350
15ème cycle	Charge	290	350
	Décharge	290	350
20ème cycle	Charge	285	350
	Décharge	285	350

A cette teneur en LiF, la capacité est nettement plus importante qu'avec l'électrolyte de référence, et ceci dès les premiers cycles. Elle reste également parfaitement stable tout au long du cyclage et atteint 350 mAh.g^{-1} après vingt cycles.

L'ajout de 0,15 mol.L^{-1} de LiF dans l'électrolyte semble améliorer les performances en cyclage de l'accumulateur.

L'étude par impédance complexe réalisée sur ce demi-accumulateur confirme ces observations, comme le montre le tableau suivant.

Tableau 41. Résultats d'impédance complexe obtenus avec 0,15 mol.L^{-1} de LiF et avec l'électrolyte de référence.

		R_{HF} (Ω)	R_{BF} (Ω)	C_{dl} (F)
Electrolyte de référence	Avant cyclage	5	36	$1,5.10^{-6}$
	Après cyclage	2	128	$1,7.10^{-6}$
Avec LiF à 0,15 mol.L^{-1}	Avant cyclage	7	20	$2,8.10^{-6}$
	Après cyclage	6	21	$3,9.10^{-6}$

On observe qu'en présence de 0,15 mol.L^{-1} de LiF, les résistances R_{HF} et R_{BF} varient peu au cours du cyclage. On remarque également que la capacité de double couche est légèrement plus importante à cette teneur en LiF. Ces mesures confirment qu'à cette concentration le fluorure de lithium améliore les performances de l'accumulateur, notamment en diminuant le caractère résistif de la surface de l'électrode. Une teneur de 0,15 mol.L^{-1} de fluorure de lithium est donc favorable au cyclage.

iii. LiF à 0,3 mol.L^{-1}

Les résultats obtenus lors du cyclage effectué avec le demi-accumulateur contenant 0,3 mol.L^{-1} de LiF dans l'électrolyte de référence (soit 6 840 ppm) sont présentés dans la figure suivante.

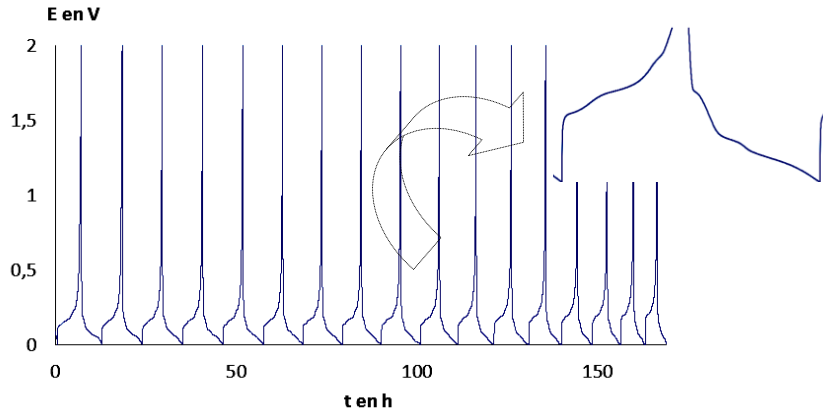


Figure 65. Cyclage obtenu avec 0,3 mol.L^{-1} de LiF dans l'électrolyte.

On constate une altération progressive des paliers d'insertion dans le graphite au cours du cyclage. Les performances en présence de 0,3 mol.L^{-1} de LiF sont très inférieures à celles obtenues avec l'électrolyte de référence, comme le montre l'évolution de leurs capacités présentée dans le tableau suivant.

Tableau 42. Comparaison des capacités obtenues avec 0,3 mol.L^{-1} de LiF et avec l'électrolyte de référence.

Capacité en mAh.g^{-1}		Electrolyte de référence	Avec LiF à 0,3 mol.L^{-1}
5ème cycle	Charge	315	205
	Décharge	315	205
10ème cycle	Charge	300	200
	Décharge	300	200
15ème cycle	Charge	290	165
	Décharge	290	155
20ème cycle	Charge	285	95
	Décharge	285	85

A cette teneur en LiF, la capacité obtenue est plus faible qu'avec l'électrolyte de référence, et ceci dès les premiers cycles. Elle diminue progressivement au cours du cyclage (- 55 % environ), pour donner une capacité de seulement 85 mAh.g^{-1} après vingt cycles. L'ajout de 0,3 mol.L^{-1} de LiF dans l'électrolyte semble dégrader les performances de l'accumulateur.

L'évolution des propriétés électriques de ce demi-accumulateur au cours du cyclage, présentée dans le tableau suivant, confirme ces observations.

Tableau 43. Résultats d'impédance complexe obtenus avec 0,3 mol.L^{-1} de LiF et avec l'électrolyte de référence.

		R_{HF} (Ω)	R_{BF} (Ω)	C_{dl} (F)
Electrolyte de référence	Avant cyclage	5	36	$1,5.10^{-6}$
	Après cyclage	2	128	$1,7.10^{-6}$
Avec LiF à 0,3 mol.L^{-1}	Avant cyclage	7	43	$2,7.10^{-6}$
	Après cyclage	15	969	$6,8.10^{-7}$

On observe que la résistance R_{BF} augmente de façon conséquente au fil des cycles, ce qui indique une altération de l'interface électrode/électrolyte qui devient plus résistive. A l'inverse, la capacité de double couche diminue au cours du cyclage, traduisant une modification des espèces présentes dans la couche de Helmholtz. Ces mesures confirment le caractère néfaste du fluorure de lithium à cette teneur. En effet, à cette concentration LiF augmente la résistance interne de la batterie, diminuant ainsi ses performances. Une concentration de 0,3 mol.L^{-1} de LiF semble défavorable au cyclage, contrairement aux résultats obtenus précédemment avec 0,15 mol.L^{-1}. Ce phénomène peut s'expliquer par la teneur élevée en LiF, qui est proche de la saturation (0,35 mol.L^{-1}).

iv. LiF à 0,5 mol.L^{-1}

Le cyclage d'un demi-accumulateur contenant 0,5 mol.L^{-1} de LiF dans l'électrolyte de référence (soit 11 400 ppm) a été réalisé pour vérifier l'impact du fluorure de lithium introduit en large excès sur les performances galvanostatiques. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure suivante.

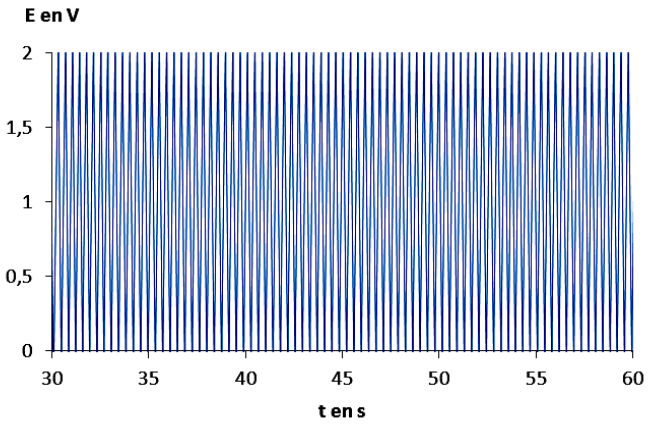


Figure 66. Cyclage obtenu avec 0,5 mol.L^{-1} de LiF dans l'électrolyte.

On observe que le cyclage avec cette teneur en LiF dans l'électrolyte est impossible, l'électrode étant bloquée par la présence du sel en excès.

Il semble que lorsque le fluorure de lithium est introduit à des concentrations inférieures ou égales à 0,2 mol.L^{-1}, il permet d'améliorer les performances en cyclage de l'accumulateur en stabilisant l'interface électrode/électrolyte. Lorsque l'on s'approche de la saturation, les capacités obtenues sont plus faibles et la résistance interne de la batterie est plus importante. Lorsque le sel est introduit en quantité

supérieure à la saturation (> 0,35 mol.L^{-1}), le cyclage est impossible, l'électrode étant probablement bloquée par un dépôt de LiF à sa surface.

Après avoir étudié l'impact de l'ajout de fluorure de lithium dans l'électrolyte, nous allons vérifier l'effet des autres sels de lithium sur le cyclage. Pour ces composés (Li_2CO_3, LiOH, Li_2O, $LiOCH_3$ et $LiOC_2H_5$), les performances en demi-accumulateur sont analysées pour des concentrations en sel proches de la saturation.

3. Cyclage en présence des autres sels de lithium

i. Cyclage en présence de Li_2O

La solubilité de l'oxyde de lithium dans l'électrolyte de référence, déterminée précédemment par absorption atomique, est de 3,3.10^{-4} mol.L^{-1}. Les résultats obtenus pour le cyclage en demi-accumulateur à cette concentration de Li_2O, qui correspond à 9 ppm, sont présentés dans la figure suivante.

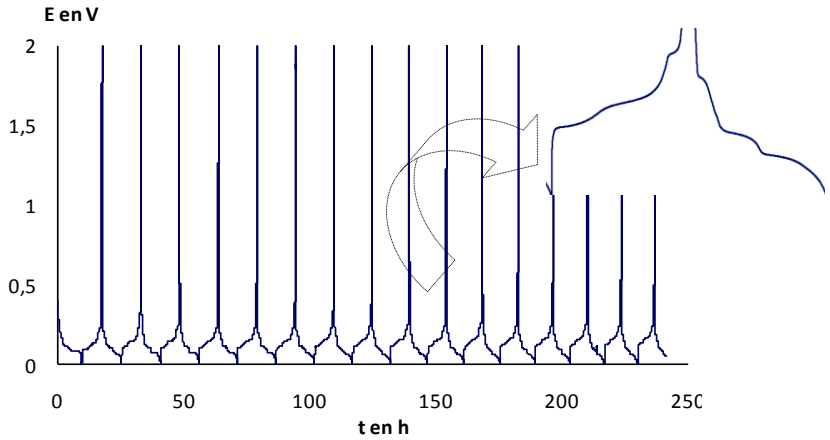


Figure 67. Cyclage obtenu avec 3,3.10^{-4} mol.L^{-1} de Li_2O dans l'électrolyte.

Les performances en présence d'oxyde de lithium sont inférieures à celles obtenues avec l'électrolyte de référence. Leurs capacités respectives sont reportées dans le tableau suivant.

Tableau 44. Comparaison des capacités obtenues avec $3,3.10^{-4}$ mol.L^{-1} de Li_2O et avec l'électrolyte de référence.

Capacité en mAh.g^{-1}		Electrolyte de référence	Avec Li_2O
5ème cycle	Charge	315	290
	Décharge	315	285
10ème cycle	Charge	300	275
	Décharge	300	265
15ème cycle	Charge	290	255
	Décharge	290	240
20ème cycle	Charge	285	230
	Décharge	285	210

En présence d'oxyde de lithium, la capacité obtenue est plus faible qu'avec l'électrolyte de référence, et ceci dès les premiers cycles. Elle diminue de plus de 20 % au cours du cyclage, pour atteindre 210 mAh.g^{-1} après vingt cycles. L'ajout de Li_2O à cette teneur dans l'électrolyte est donc défavorable au fonctionnement de l'accumulateur.

Les propriétés électriques de ce demi-accumulateur au cours du cyclage, regroupées dans le tableau suivant, viennent confirmer le phénomène observé.

Tableau 45. Résultats d'impédance complexe obtenus avec $3,3.10^{-4}$ mol.L^{-1} de Li_2O et avec l'électrolyte de référence.

		R_{HF} (Ω)	R_{BF} (Ω)	C_{dl} (F)
Electrolyte de référence	Avant cyclage	5	36	$1,5.10^{-6}$
	Après cyclage	2	128	$1,7.10^{-6}$
Avec Li_2O	Avant cyclage	6	44	$1,8.10^{-6}$
	Après cyclage	15	218	$3,0.10^{-5}$

On observe que les résistances R_{HF} et R_{BF} augmentent au cours du cyclage, de même que la capacité de double couche, traduisant une altération de l'interface électrode/électrolyte. Ces mesures confirment le caractère néfaste de l'oxyde de lithium vis-à-vis du cyclage de l'accumulateur, qui agit en augmentant la résistance interne de la batterie.

La présence de Li_2O à cette concentration dans l'électrolyte est donc défavorable au fonctionnement de l'accumulateur.

ii. Cyclage en présence de Li_2CO_3

La solubilité du carbonate de lithium dans l'électrolyte de référence, déterminée précédemment par absorption atomique, est de $5{,}4.10^{-4}$ mol.L^{-1}. Les résultats obtenus pour le cyclage en demi-accumulateur à cette concentration de Li_2CO_3, qui correspond à 35 ppm, sont présentés dans la figure suivante.

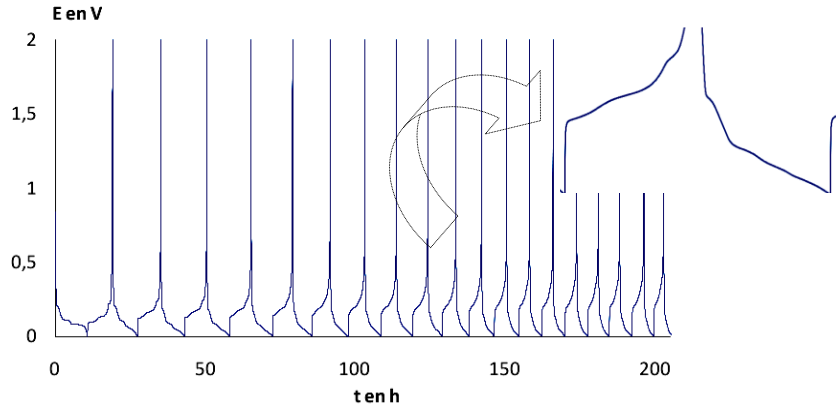


Figure 68. Cyclage obtenu avec $5{,}4.10^{-4}$ mol.L^{-1} de Li_2CO_3 dans l'électrolyte.

On constate une dégradation progressive des paliers d'insertion dans le graphite au cours du cyclage. Les performances en présence de carbonate de lithium sont inférieures à celles obtenues avec l'électrolyte de référence, comme le montre la comparaison de leurs capacités respectives présentées dans le tableau suivant.

Tableau 46. Comparaison des capacités obtenues avec $5{,}4.10^{-4}$ mol.L^{-1} de Li_2CO_3 et avec l'électrolyte de référence.

Capacité en mAh.g^{-1}		Electrolyte de référence	Avec Li_2CO_3
5ème cycle	Charge	315	260
	Décharge	315	260
10ème cycle	Charge	300	180
	Décharge	300	170
15ème cycle	Charge	290	150
	Décharge	290	145
20ème cycle	Charge	285	120
	Décharge	285	115

En présence de carbonate de lithium, la capacité obtenue est plus faible qu'avec l'électrolyte de référence, et diminue de plus de 50 % au cours du cyclage pour atteindre 115 $mAh.g^{-1}$ après vingt cycles. L'ajout de Li_2CO_3 dans l'électrolyte est donc défavorable au fonctionnement de l'accumulateur.

L'étude par impédance complexe confirme ces observations, les résultats obtenus étant regroupés dans le tableau suivant.

Tableau 47. Résultats d'impédance complexe obtenus avec $5,4.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$ de Li_2CO_3 et avec l'électrolyte de référence.

		R_{HF} (Ω)	R_{BF} (Ω)	C_{dl} (F)
Electrolyte de référence	Avant cyclage	5	36	$1,5.10^{-6}$
	Après cyclage	2	128	$1,7.10^{-6}$
Avec Li_2CO_3	Avant cyclage	5	24	$2,9.10^{-6}$
	Après cyclage	223	376	$6,0.10^{-6}$

On observe qu'en présence de Li_2CO_3 les résistances R_{HF} et R_{BF}, ainsi que la capacité de double couche augmentent au cours du cyclage, ce qui indique que l'interface électrode/électrolyte est modifiée en présence de carbonate de lithium. Ce phénomène est probablement lié à une adsorption de Li_2CO_3 à la surface de l'électrode, qui engendre une plus forte résistivité de l'interface et une altération de la couche de Helmholtz, liée au fort moment dipolaire de ce composé (7,4 D).

La présence de Li_2CO_3 à cette concentration dans l'électrolyte est donc défavorable au fonctionnement de l'accumulateur.

iii. Cyclage en présence de LiOH

La solubilité de l'hydroxyde de lithium dans l'électrolyte de référence, déterminée précédemment par absorption atomique, est de $2,5.10^{-3}$ $mol.L^{-1}$. Un demi-accumulateur a été testé à cette concentration de LiOH, mais le cyclage s'est révélé impossible avec cette teneur en sel, l'électrode étant bloquée. Un autre demi-accumulateur contenant 3.10^{-4} $mol.L^{-1}$ de LiOH dans l'électrolyte de référence (soit 6 ppm) a alors été testé, pour vérifier si en diminuant la quantité d'hydroxyde de lithium ajouté les performances en cyclage pouvaient être améliorées. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure suivante.

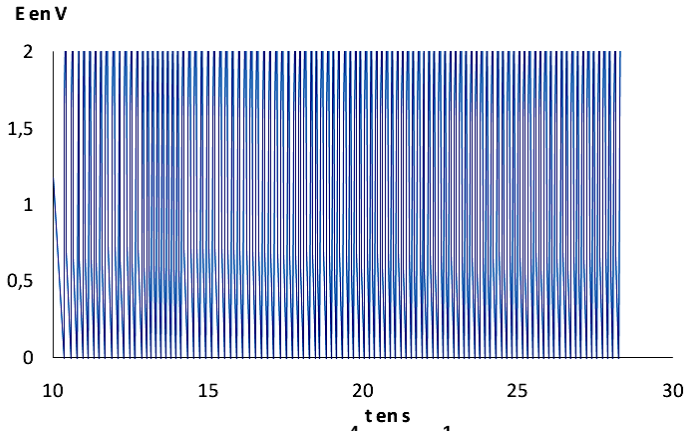


Figure 69. Cyclage obtenu avec 3.10^{-4} mol.L^{-1} de LiOH dans l'électrolyte.

Le cyclage est impossible en présence d'hydroxyde de lithium à cette teneur et l'électrode de graphite semble bloquée. La présence de LiOH est à priori très néfaste au fonctionnement de l'accumulateur.

Les propriétés électriques de ce demi-accumulateur au cours du cyclage, regroupées dans le tableau suivant, viennent confirmer le phénomène observé.

Tableau 48. Résultats d'impédance complexe obtenus avec 3.10^{-4} mol.L^{-1} de LiOH et avec l'électrolyte de référence.

		R_{HF} (Ω)	R_{BF} (Ω)	C_{dl} (F)
Electrolyte de référence	Avant cyclage	5	36	$1,5.10^{-6}$
	Après cyclage	2	128	$1,7.10^{-6}$
Avec LiOH	Avant cyclage	1 264	6 628	$3,2.10^{-8}$
	Après cyclage	737	10 546	$4,4.10^{-8}$

On observe qu'en présence d'hydroxyde de lithium les résistances R_{HF} et R_{BF} sont très élevées. La capacité de double couche est par contre beaucoup plus faible. L'interface électrode/électrolyte est donc fortement perturbée par la présence de LiOH. L'adsorption d'hydroxyde de lithium en grande quantité à la surface de l'électrode pourrait expliquer ces observations.

L'ajout de LiOH dans l'électrolyte à cette concentration augmente de façon très importante la résistance de l'accumulateur et rend donc le cyclage impossible.

iv. Cyclage en présence de $LiOCH_3$

Le méthanolate de lithium présente la particularité d'être un sel organique, contrairement aux composés minéraux étudiés précédemment. La solubilité de $LiOCH_3$ dans l'électrolyte de référence, déterminée par absorption atomique, est de $2{,}6.10^{-4}$ mol.L^{-1}. Les résultats obtenus pour le cyclage en demi-accumulateur à cette concentration en sel, qui correspond à 9 ppm, sont présentés dans la figure suivante.

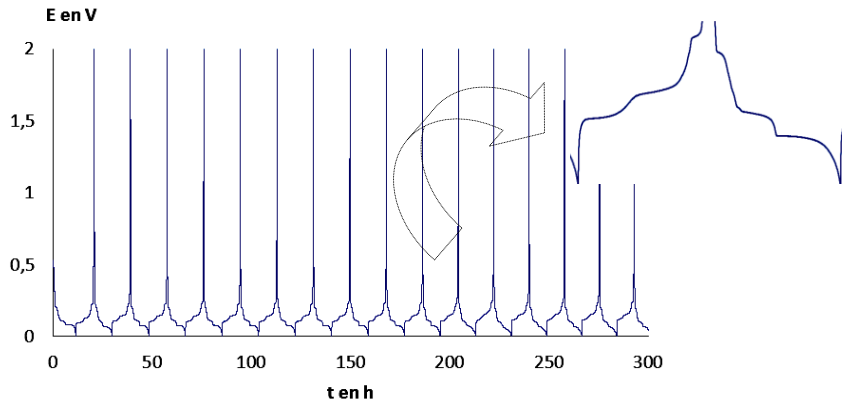


Figure 70. Cyclage obtenu avec $2{,}6.10^{-4}$ mol.L^{-1} de $LiOCH_3$ dans l'électrolyte.

Les performances en présence de méthanolate de lithium sont supérieures à celles obtenues avec l'électrolyte de référence, et leurs capacités respectives sont comparées dans le tableau suivant.

Tableau 49. Comparaison des capacités obtenues avec $2{,}6.10^{-4}$ mol.L^{-1} de $LiOCH_3$ et avec l'électrolyte de référence.

Capacité en mAh.g^{-1}		Electrolyte de référence	Avec $LiOCH_3$
5ème cycle	Charge	315	350
	Décharge	315	340
10ème cycle	Charge	300	350
	Décharge	300	335
15ème cycle	Charge	290	335
	Décharge	290	315
20ème cycle	Charge	285	330
	Décharge	285	300

En présence de méthanolate de lithium, la capacité reste plus stable au cours du cyclage qu'avec l'électrolyte de référence (diminution < 10 %), pour atteindre

300 mAh.g^{-1} après vingt cycles. L'ajout de $LiOCH_3$ dans l'électrolyte de référence ne perturbe donc pas le fonctionnement de l'accumulateur.

Les résultats de l'étude par impédance complexe réalisée sur ce demi-accumulateur au cours du cyclage sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau 50. Résultats d'impédance complexe obtenus avec 2,6.10^{-4} mol.L^{-1} de $LiOCH_3$ et avec l'électrolyte de référence.

		R_{HF} (Ω)	R_{BF} (Ω)	C_{dl} (F)
Electrolyte de référence	Avant cyclage	5	36	1,5.10^{-6}
	Après cyclage	2	128	1,7.10^{-6}
Avec $LiOCH_3$	Avant cyclage	5	10	1,8.10^{-6}
	Après cyclage	22	115	3,6.10^{-6}

On observe qu'en présence de $LiOCH_3$ la résistance R_{BF} présente des valeurs comparables à celles obtenues avec l'électrolyte de référence, tandis que la capacité de double couche augmente faiblement. La résistance R_{HF} augmente nettement au cours du cyclage, ce qui traduit une modification de la structure de l'électrode, probablement liée à l'adsorption de $LiOCH_3$ en surface.

Il convient de rappeler que la présence d'alcoolates de lithium dans l'électrolyte favorise la polymérisation de EC (voir Chapitre I). Ce phénomène pourrait être accru par l'ajout de $LiOCH_3$ en solution et engendrer une altération de la couche de passivation. La formation d'un film polymérique serait alors responsable de l'amélioration des performances de l'accumulateur, en permettant de limiter sa dégradation au cours du cyclage.

La présence de méthanolate de lithium à cette concentration dans l'électrolyte permet donc d'obtenir des capacités plus élevées, mais tend à augmenter la résistance globale de la batterie.

v. Cyclage en présence de $LiOC_2H_5$

L'éthanolate de lithium présente la particularité d'être un sel organique, tout comme $LiOCH_3$. La solubilité de $LiOC_2H_5$ dans l'électrolyte de référence, déterminée précédemment par absorption atomique, est de 1,7.10^{-3} mol.L^{-1}. Les résultats obtenus pour le cyclage en demi-accumulateur à cette concentration en sel, qui correspond à 77 ppm, sont présentés dans la figure suivante.

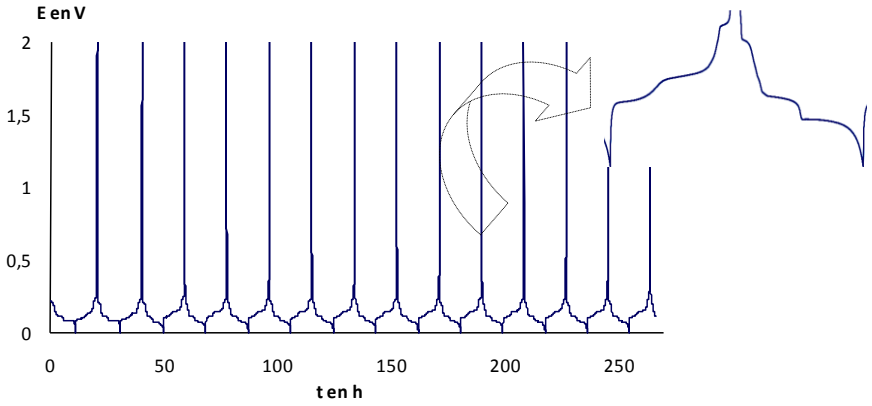


Figure 71. Performances obtenues en cyclage avec $1,7.10^{-3}$ mol.L^{-1} de $LiOC_2H_5$ dans l'électrolyte.

Les performances en présence d'éthanolate de lithium sont supérieures à celles obtenues avec l'électrolyte de référence, l'évolution de leurs capacités étant reportée dans le tableau suivant.

Tableau 51. Comparaison des capacités obtenues avec $1,7.10^{-3}$ mol.L^{-1} de $LiOC_2H_5$ et avec l'électrolyte de référence.

Capacité en mAh.g^{-1}		Electrolyte de référence	Avec $LiOC_2H_5$
5ème cycle	Charge	315	350
	Décharge	315	350
10ème cycle	Charge	300	350
	Décharge	300	350
15ème cycle	Charge	290	345
	Décharge	290	345
20ème cycle	Charge	285	335
	Décharge	285	335

En présence d'éthanolate de lithium, la capacité reste parfaitement stable au cours du cyclage (diminution < 5 %), pour atteindre 335 mAh.g^{-1} après vingt cycles. L'ajout de $LiOC_2H_5$ dans l'électrolyte est donc favorable au maintien des performances de l'accumulateur.

L'évolution des propriétés électriques au cours du cyclage confirme ces observations, comme cela est figuré dans le tableau suivant.

Tableau 52. Résultats d'impédance complexe obtenus avec $1,7.10^{-3}$ mol.L^{-1} de $LiOC_2H_5$ et avec l'électrolyte de référence.

		R_{HF} (Ω)	R_{BF} (Ω)	C_{dl} (F)
Electrolyte de référence	Avant cyclage	5	36	$1,5.10^{-6}$
	Après cyclage	2	128	$1,7.10^{-6}$
Avec $LiOC_2H_5$	Avant cyclage	6	25	$3,2.10^{-6}$
	Après cyclage	11	45	$1,1.10^{-5}$

On observe qu'en présence de $LiOC_2H_5$ la résistance R_{BF} augmente très peu au cours du cyclage. La capacité de double couche est plus importante après cyclage, traduisant une action du composé ajouté sur la surface de l'électrode. La résistance R_{HF} augmente légèrement au cours du cyclage, comme cela a été observé précédemment pour $LiOCH_3$.

Le cyclage en présence de $LiOC_2H_5$ à cette concentration permet donc d'obtenir d'excellentes performances en demi-accumulateur.

4. Conclusions

Le tableau suivant compare les performances obtenues après vingt cycles pour les différents composés étudiés en demi-accumulateur sur électrode de graphite.

Tableau 53. Comparaison des performances après 20 cycles, obtenues avec les différents sels de lithium étudiés sur graphite.

Composé introduit	Concentration		Q décharge (mAh.g^{-1})	R_{HF} (Ω)	R_{BF} (Ω)
	mol.L^{-1}	ppm			
Sans	-		285	2	128
LiF	0,01	228	295	6	16
	0,15	3 420	350	6	21
	0,2	4 560	335	10	37
	0,3	6 840	85	15	969
Li_2O	$3,3.10^{-4}$	9	210	15	218
Li_2CO_3	$5,4.10^{-4}$	35	115	223	376
LiOH	3.10^{-4}	6	0	737	10 546
$LiOCH_3$	$2,6.10^{-4}$	9	300	22	115
$LiOC_2H_5$	$1,7.10^{-3}$	77	335	11	45

Pour conclure sur les résultats de cyclage obtenus sur l'électrode de graphite, il a été observé que le fluorure de lithium est le sel qui perturbe le moins les performances de l'accumulateur. Ainsi, une plus grande stabilité des capacités en cyclage a été constatée avec ce composé. En ajoutant LiF à une concentration inférieure à 0,2 $mol.L^{-1}$ dans l'électrolyte de référence, on remarque une amélioration des performances de l'accumulateur, puisque les valeurs de capacité se maintiennent même après vingt cycles. En revanche, l'effet contraire a été constaté pour des concentrations plus élevées. Ces observations sont corrélées aux variations de la résistance R_{BF} observées pour ces demi-accumulateurs. Les phénomènes observés pourraient s'expliquer par un meilleur transport des ions Li^+ en présence de LiF. Ceci engendrerait une augmentation de la capacité, qui serait liée à une insertion plus efficace du lithium dans le graphite.

Les alcoolates de lithium $LiOCH_3$ et $LiOC_2H_5$ semblent également favorables au cyclage et permettent de maintenir une capacité supérieure à 300 $mAh.g^{-1}$ après vingt cycles.

Les autres composés minéraux étudiés (Li_2CO_3, LiOH et Li_2O) diminuent les performances de l'accumulateur. Le sel le plus néfaste est l'hydroxyde de lithium, qui empêche tout cyclage même à faible concentration. De même, le carbonate de lithium engendre une dégradation rapide des performances en augmentant la résistance interne de l'accumulateur. L'oxyde de lithium présente un comportement similaire et semble néfaste au cyclage.

L'impact de la teneur en sel ajouté sur les performances de l'accumulateur reste encore à déterminer pour les composés autres que LiF.

En résumé, il est possible de classer les sels de lithium étudiés en fonction de leur aptitude à dégrader les performances sur électrode de graphite :

$$LiOH > Li_2CO_3 > Li_2O > LiOCH_3 > LiOC_2H_5 > LiF.$$

Après avoir étudié l'effet de différents sels de lithium faisant partie de la SEI sur les performances de l'électrode de graphite, nous allons maintenant déterminer leur influence sur le cyclage de l'électrode positive en oxyde de cobalt lithié.

III. Cyclages sur l'électrode d'oxyde de cobalt lithié

1. Caractéristiques de l'électrode et conditions de cyclage

Comme précédemment sur carbone graphite, l'influence de l'ajout de sels de lithium dans l'électrolyte a été étudiée en demi-accumulateur, avec une vitesse de cyclage de C/10. La capacité théorique de $LiCoO_2$ est de 150 $mAh.g^{-1}$, et correspond à l'intercalation de 0,5 mole de lithium par atome de cobalt. Chaque électrode, d'un diamètre de 1 cm, comporte environ 0,86 mg de matière active déposée sur un collecteur en aluminium. La figure suivante montre le cyclage galvanostatique obtenu sur oxyde de cobalt lithié avec l'électrolyte de référence EC/PC/3DMC - $LiPF_6$ 1 $mol.L^{-1}$ + 1 % VC.

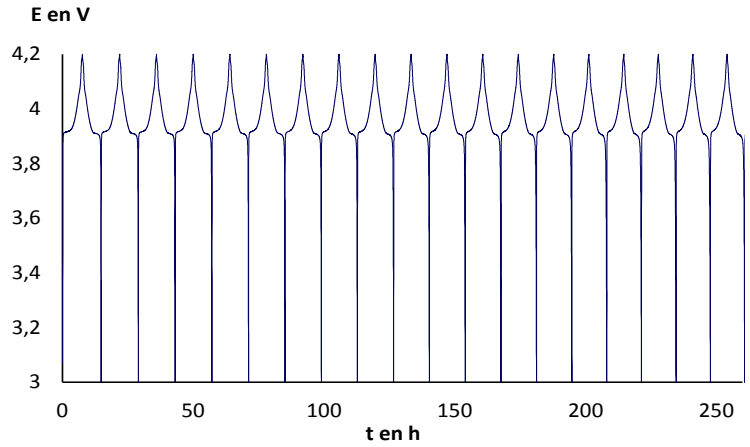


Figure 72. Cyclage obtenu avec l'électrolyte de référence sur $LiCoO_2$.

Les mesures sont réalisées entre 3 V et 4,2 V par rapport au lithium, car l'insertion et la désinsertion des ions Li^+ dans l'oxyde de cobalt lithié s'effectue de façon optimale dans ce domaine de potentiel.

L'évolution des capacités massiques, obtenues expérimentalement par cyclage avec l'électrolyte de référence sur $LiCoO_2$ et déterminées avec une précision de ± 5 $mAh.g^{-1}$, est représentée dans la figure suivante.

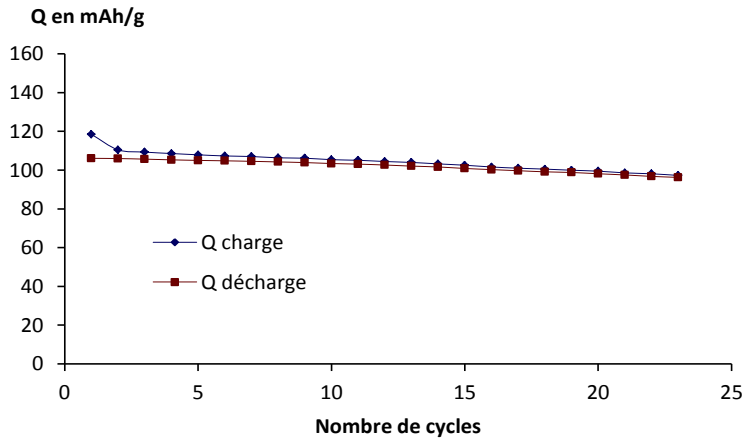


Figure 73. Capacités de charge et de décharge lors du cyclage de $LiCoO_2$ avec l'électrolyte de référence.

On observe que la capacité expérimentale avec ce type d'électrode est de l'ordre de 100 $mAh.g^{-1}$ et décroît faiblement au cours des cycles (diminution < 10 %). La faible valeur obtenue par rapport à la capacité théorique provient du fait que l'électrode utilisée n'est pas de qualité commerciale, et sa composition exacte n'est pas connue avec certitude.

Les propriétés électriques du demi-accumulateur d'oxyde de cobalt lithié, déterminées avant et après cyclage dans l'électrolyte de référence, sont regroupées dans le tableau suivant.

Tableau 54. Résultats d'impédance complexe obtenus avec $LiCoO_2$, avant et après cyclage dans l'électrolyte de référence.

	R_{HF} (Ω)	R_{BF} (Ω)	C_{dl} (F)
Avant cyclage	5	162	$1,1.10^{-6}$
Après cyclage	6	216	$1,3.10^{-6}$

On observe qu'au cours du cyclage la résistance R_{HF} et la capacité de double couche varient peu. L'augmentation de la résistance R_{BF} lors du cyclage peut s'expliquer par une altération de l'interface électrode/électrolyte qui devient plus résistive. On peut également constater que les valeurs de R_{BF} sont plus élevées avec l'oxyde de cobalt lithié qu'avec le carbone graphite. Ceci s'explique par le fait que la conduction s'effectue au sein de $LiCoO_2$ par l'intermédiaire des grains de noir de carbone ajoutés à cet effet, tandis que pour le graphite la conduction peut s'effectuer à travers les plans de graphène, d'où une surface de contact plus grande.

Après avoir déterminé le comportement en demi-accumulateur de l'oxyde de cobalt lithié dans l'électrolyte de référence, nous allons étudier l'influence de l'ajout de sels de lithium dans cet électrolyte sur les performances en cyclage.

2. Cyclage en présence de LiF

Différentes solutions de LiF, ayant une teneur comprise entre 0,05 mol.L^{-1} et 0,5 mol.L^{-1}, ont été préparées dans l'électrolyte de référence et testées en cyclage, pour déterminer l'effet de la concentration du sel sur les performances de l'accumulateur.

i. LiF à 0,2 mol.L^{-1}

Les résultats obtenus lors du cyclage effectué avec le demi-accumulateur contenant 0,2 mol.L^{-1} de LiF dans l'électrolyte de référence (soit 4 560 ppm) sont présentés dans la figure suivante.

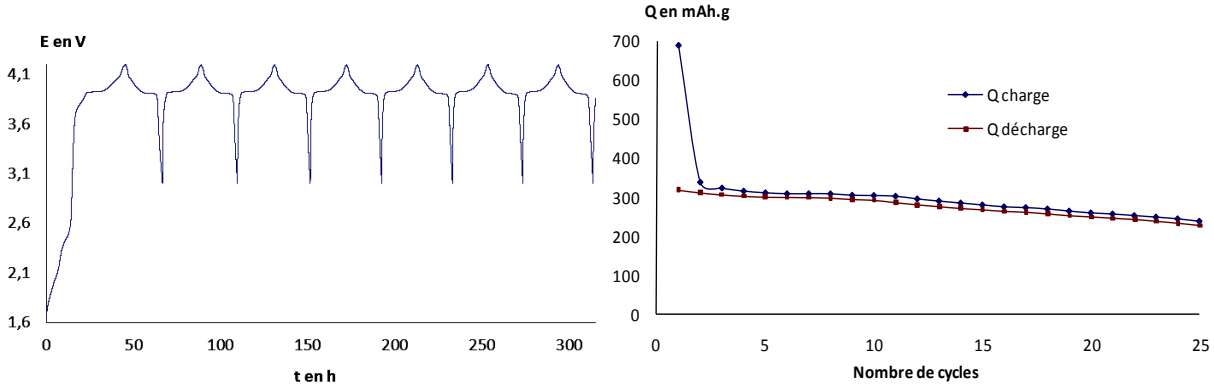


Figure 74. Performances obtenues en cyclage avec 0,2 mol.L^{-1} de LiF dans l'électrolyte.

En présence de 0,2 mol.L^{-1} de LiF, on observe que les valeurs de capacités sont non seulement supérieures à celles obtenues avec l'électrolyte de référence, mais également à la capacité théorique (150 mAh.g^{-1}), comme le montre le tableau suivant.

Tableau 55. Comparaison des capacités obtenues avec 0,2 mol.L^{-1} de LiF et avec l'électrolyte de référence.

Capacité en mAh.g^{-1}		Electrolyte de référence	Avec LiF à 0,2 mol.L^{-1}
5ème cycle	Charge	110	310
	Décharge	110	300
10ème cycle	Charge	105	305
	Décharge	105	290
15ème cycle	Charge	100	280
	Décharge	100	265
20ème cycle	Charge	100	260
	Décharge	100	250

Les capacités obtenues avec cette teneur en LiF sont comprises entre 250 et 310 mAh.g^{-1}, et la capacité décroît d'environ 17 % au cours du cyclage. On observe ici un phénomène d'extra-capacité lié à l'ajout de LiF, et ceci dès le premier cycle, comme le montre la très forte capacité obtenue lors de la première charge. Ce phénomène pourrait s'expliquer par une réaction entre le fluorure de lithium et l'électrode. On constate également que les capacités de charge sont supérieures à celle de décharge, traduisant l'irréversibilité partielle des réactions entre le sel et $LiCoO_2$. La présence de 0,2 mol.L^{-1} de LiF dans l'électrolyte agit donc sur le fonctionnement de l'électrode par l'intermédiaire d'une réaction secondaire.

Les résultats de l'étude par impédance complexe sur ce demi-accumulateur sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau 56. Résultats d'impédance complexe obtenus avec 0,2 mol.L^{-1} de LiF et avec l'électrolyte de référence.

		R_{HF} (Ω)	R_{BF} (Ω)	C_{dl} (F)
Electrolyte de référence	Avant cyclage	5	162	$1,1.10^{-6}$
	Après cyclage	6	216	$1,3.10^{-6}$
Avec LiF à 0,2 mol.L^{-1}	Avant cyclage	8	56	$8,7.10^{-7}$
	Après cyclage	21	338	$9,8.10^{-7}$

On observe que les résistances R_{HF} et R_{BF} sont plus importantes après cyclage en présence de 0,2 mol.L^{-1} de LiF. Les valeurs de capacité de double couche sont plus faibles tout au long du cyclage. L'ajout de LiF modifie l'interface électrode/électrolyte et augmente la résistance de la batterie. Ces mesures indiquent que le fluorure de lithium introduit à cette concentration est défavorable au fonctionnement de l'accumulateur.

Une analyse par DRX de cette électrode après cyclage (voir partie II - 1.) a montré que LiF ne s'insère pas dans l'électrode et que la structure de $LiCoO_2$ n'est pas modifiée lors du cyclage. Etant donné les extra-capacités observées, il est possible que le fluorure de lithium introduit réagisse avec le collecteur de courant en aluminium pour former des composés de type fluoroaluminate selon la réaction :

$$Al + n\ LiF \rightleftharpoons AlF_n^{3-n} + 3e^- + n\ Li^+$$

Lorsque l'aluminium est cyclé seul dans l'électrolyte contenant 0,2 mol.L^{-1} de LiF, on n'observe pas de réaction. Ceci indiquerait que le phénomène d'extra-capacité observé sur $LiCoO_2$ serait lié à un confinement des fluoroaluminates formés entre le collecteur en aluminium et la matière active de l'électrode.

ii. Autres teneurs en LiF

Les résultats obtenus en cyclage pour les autres teneurs en LiF, comprises entre 0,05 et 0,5 mol.L^{-1}, sont regroupés dans les figures suivantes.

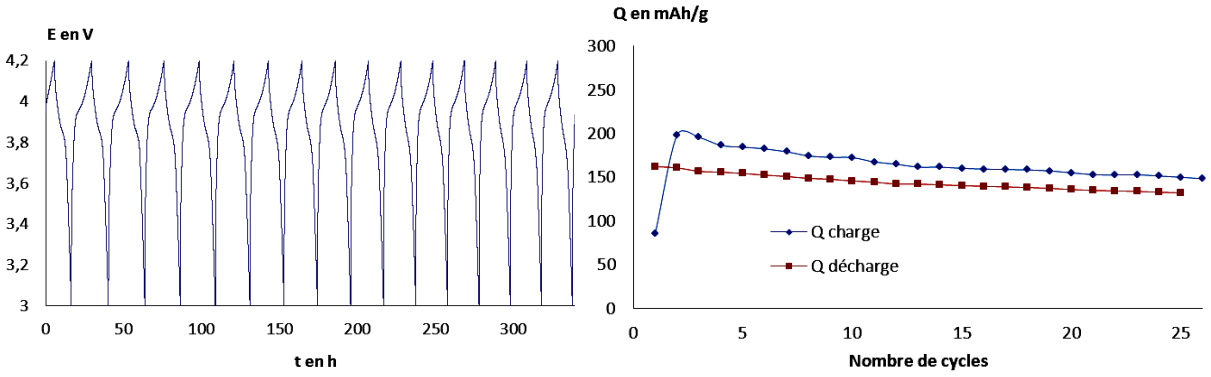


Figure 75. Performances obtenues en cyclage avec 0,05 mol.L^{-1} de LiF dans l'électrolyte.

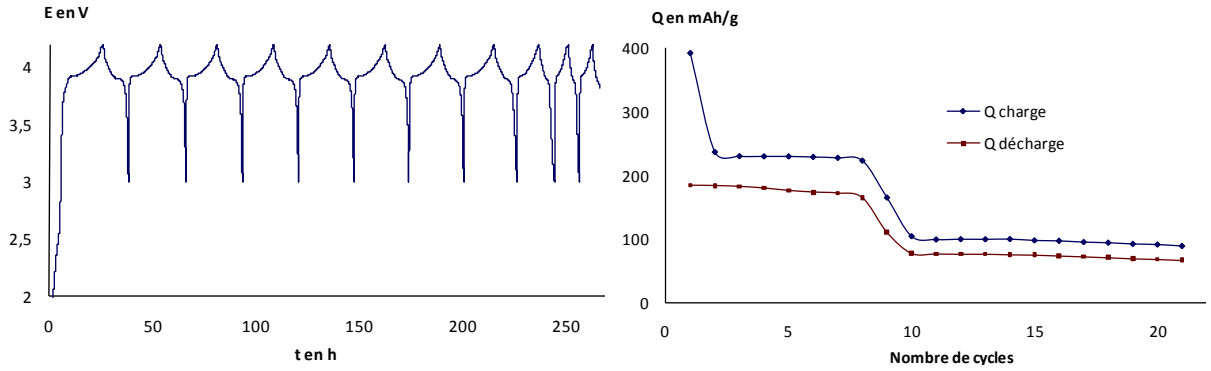


Figure 76. Performances obtenues en cyclage avec 0,1 mol.L^{-1} de LiF dans l'électrolyte.

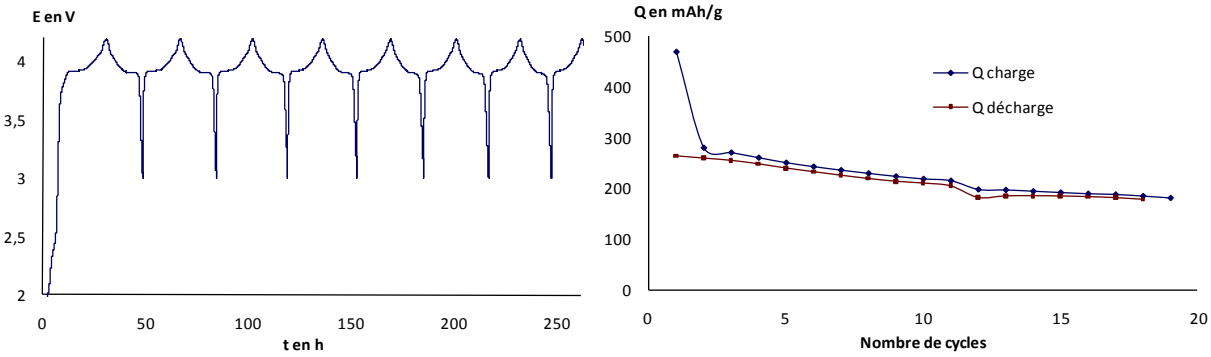


Figure 77. Performances obtenues en cyclage avec 0,3 mol.L^{-1} de LiF dans l'électrolyte.

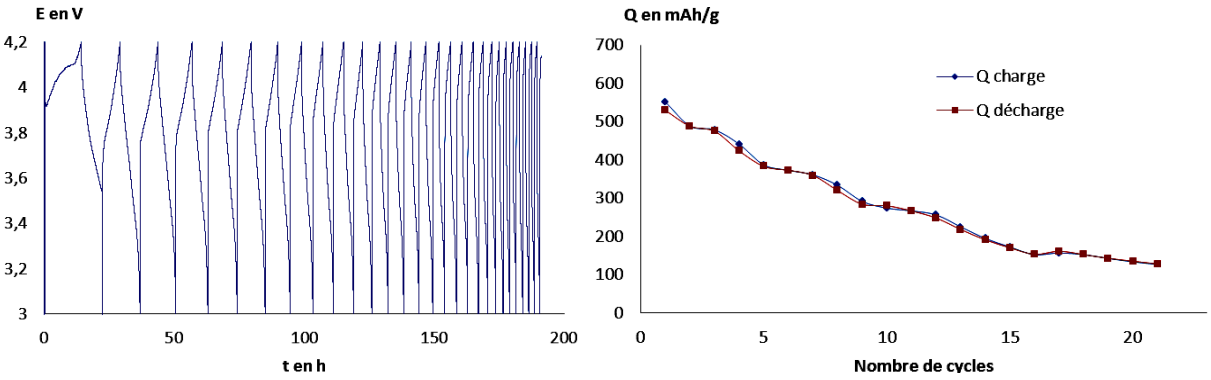


Figure 78. Performances obtenues en cyclage avec 0,5 mol.L^{-1} de LiF dans l'électrolyte.

On observe un phénomène d'extra-capacité quelle que soit la concentration en LiF introduit. Les valeurs de capacités mesurées restent relativement stables au cours du cyclage. Néanmoins, au-delà de la saturation en LiF (0,5 mol.L^{-1}), celles-ci diminuent de façon continue. Il est difficile de conclure quant à l'action de LiF sur la cyclabilité de l'électrode, car à l'évidence il existe une réaction faradique partiellement réversible, qui conduit à une capacité apparente très supérieure à celle de l'électrode elle-même.

Après avoir étudié l'impact de l'ajout de fluorure de lithium dans l'électrolyte, nous allons vérifier l'effet des autres sels de lithium sur le cyclage. Pour ces composés (Li_2CO_3, LiOH, Li_2O, $LiOCH_3$ et $LiOC_2H_5$), les performances en demi-accumulateur sont analysées pour des concentrations en sel voisines de la saturation.

3. Cyclage en présence des autres sels de lithium

i. Cyclage en présence de Li_2O

Les résultats obtenus lors du cyclage effectué avec le demi-accumulateur contenant $3{,}3.10^{-4}$ mol.L^{-1} de Li_2O dans l'électrolyte de référence (soit 9 ppm) sont présentés dans la figure suivante.

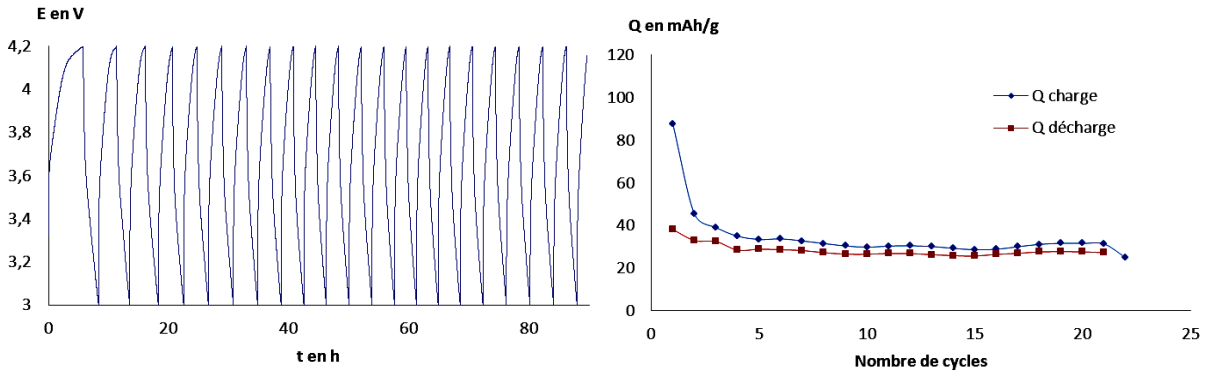


Figure 79. Performances obtenues en cyclage avec $3{,}3.10^{-4}$ mol.L^{-1} de Li_2O dans l'électrolyte.

Les performances en présence d'oxyde de lithium sont très inférieures à celles obtenues avec l'électrolyte de référence, comme le montre la comparaison de leurs capacités respectives reportées dans le tableau suivant.

Tableau 57. Comparaison des capacités obtenues avec $3,3.10^{-4}$ mol.L^{-1} de Li_2O et avec l'électrolyte de référence.

Capacité en mAh.g^{-1}		Electrolyte de référence	Avec Li_2O
5ème cycle	Charge	110	35
	Décharge	110	30
10ème cycle	Charge	105	30
	Décharge	105	25
15ème cycle	Charge	100	30
	Décharge	100	25
20ème cycle	Charge	100	30
	Décharge	100	30

En présence d'oxyde de lithium, la capacité obtenue est beaucoup plus faible qu'avec l'électrolyte de référence (- 70 % environ), et ceci dès les premiers cycles. Elle diminue peu au cours du cyclage, et reste relativement stable pour atteindre 30 mAh.g^{-1} après vingt cycles. L'ajout de Li_2O dans l'électrolyte est donc défavorable au fonctionnement de l'accumulateur.

L'étude par impédance complexe sur ce demi-accumulateur confirme ces observations, comme cela est figuré dans le tableau suivant.

Tableau 58. Résultats d'impédance complexe obtenus avec $3,3.10^{-4}$ mol.L^{-1} de Li_2O et avec l'électrolyte de référence.

		R_{HF} (Ω)	R_{BF} (Ω)	C_{dl} (F)
Electrolyte de référence	Avant cyclage	5	162	$1,1.10^{-6}$
	Après cyclage	6	216	$1,3.10^{-6}$
Avec Li_2O	Avant cyclage	24	53	$1,1.10^{-6}$
	Après cyclage	77	1 693	$1,9.10^{-6}$

On observe que les résistances R_{HF} et R_{BF} sont plus importantes en présence d'oxyde de lithium et augmentent au cours des cycles. La résistance R_{BF} est ainsi particulièrement élevée après cyclage. On note cependant peu d'évolution de la capacité de double couche. Ces mesures confirment le caractère néfaste de l'oxyde de lithium vis-à-vis de l'électrode d'oxyde de cobalt lithié, qui agit en augmentant la

résistance de l'accumulateur. Ces observations sont en accord avec celles effectuées précédemment sur l'électrode de graphite.

ii. Cyclage en présence de Li_2CO_3

Les résultats obtenus lors du cyclage effectué avec le demi-accumulateur contenant $5{,}4.10^{-4}$ mol.L^{-1} de Li_2CO_3 dans l'électrolyte de référence (soit 35 ppm) sont présentés dans la figure suivante.

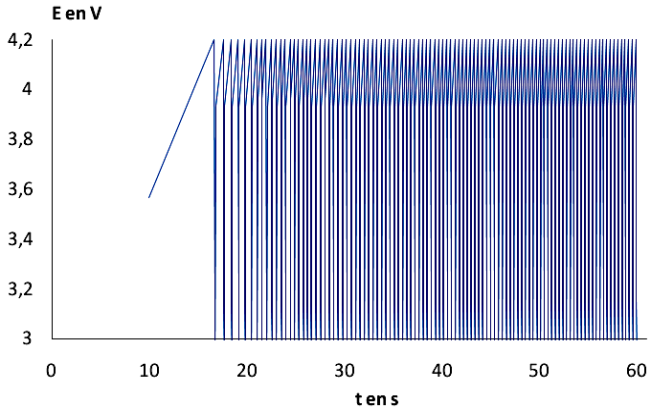


Figure 80. Cyclage obtenu avec $5{,}4.10^{-4}$ mol.L^{-1} de Li_2CO_3 dans l'électrolyte.

Contrairement aux résultats obtenus avec le graphite, le cyclage est impossible sur $LiCoO_2$ en présence de carbonate de lithium.

Les résultats de l'étude par impédance complexe sur ce demi-accumulateur sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau 59. Résultats d'impédance complexe obtenus avec $5{,}4.10^{-4}$ mol.L^{-1} de Li_2CO_3 et avec l'électrolyte de référence.

		R_{HF} (Ω)	R_{BF} (Ω)	C_{dl} (F)
Electrolyte de référence	Avant cyclage	5	162	$1{,}1.10^{-6}$
	Après cyclage	6	216	$1{,}3.10^{-6}$
Avec Li_2CO_3	Avant cyclage	96	20 463	$8{,}1.10^{-11}$
	Après cyclage	153	15 436	$7{,}5.10^{-11}$

On observe que les résistances R_{HF} et R_{BF} sont très importantes en présence de carbonate de lithium. La résistance R_{BF} est particulièrement élevée, traduisant la forte résistivité de l'interface électrode/électrolyte. En revanche, la capacité de double couche est beaucoup plus faible.

La présence de Li_2CO_3 entraîne donc une forte diminution de cyclabilité de l'accumulateur. Une observation analogue a été proposée pour l'électrode de graphite.

iii. Cyclage en présence de LiOH

La limite de solubilité de l'hydroxyde de lithium dans l'électrolyte est de $2{,}5.10^{-3}$ mol.L^{-1}. Un demi-accumulateur a été testé à cette concentration de LiOH, mais le cyclage s'est révélé impossible avec cette teneur en sel, l'électrode semblant bloquée. Un autre demi- accumulateur contenant 3.10^{-4} mol.L^{-1} de LiOH (soit 6 ppm) a alors été testé, et les résultats obtenus sont présentés dans la figure suivante.

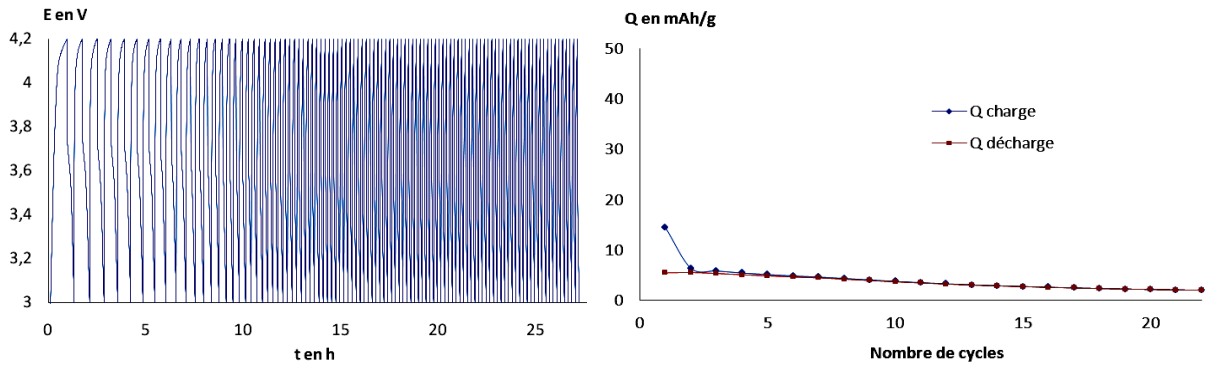


Figure 81. Performances obtenues en cyclage avec 3.10^{-4} mol.L^{-1} de LiOH dans l'électrolyte.

En présence d'hydroxyde de lithium, la capacité obtenue est quasiment nulle (≤ 5 mAh.g^{-1}), et ceci dès les premiers cycles. L'ajout de LiOH dans l'électrolyte est donc très défavorable au fonctionnement de l'accumulateur.

L'évolution des propriétés électriques au cours du cyclage est donnée dans le tableau suivant.

Tableau 60. Résultats d'impédance complexe obtenus avec 3.10^{-4} mol.L^{-1} de LiOH et avec l'électrolyte de référence.

		R_{HF} (Ω)	R_{BF} (Ω)	C_{dl} (F)
Electrolyte de référence	Avant cyclage	5	162	$1{,}1.10^{-6}$
	Après cyclage	6	216	$1{,}3.10^{-6}$
Avec LiOH	Avant cyclage	293	3 086	$2{,}3.10^{-7}$
	Après cyclage	304	4 496	$1{,}9.10^{-7}$

On observe qu'en présence d'hydroxyde de lithium les résistances R_{HF} et R_{BF} sont très élevées. La capacité de double couche est quant à elle plus faible. L'ajout de LiOH dans l'électrolyte augmente la résistance de l'accumulateur ce qui nuit aux performances de cyclage, comme cela a été constaté précédemment avec l'électrode de graphite.

iv. Cyclage en présence de $LiOCH_3$

Les résultats obtenus lors du cyclage effectué avec le demi-accumulateur contenant $2{,}6.10^{-4}$ mol.L^{-1} de $LiOCH_3$ dans l'électrolyte de référence (soit 9 ppm) sont présentés dans la figure suivante.

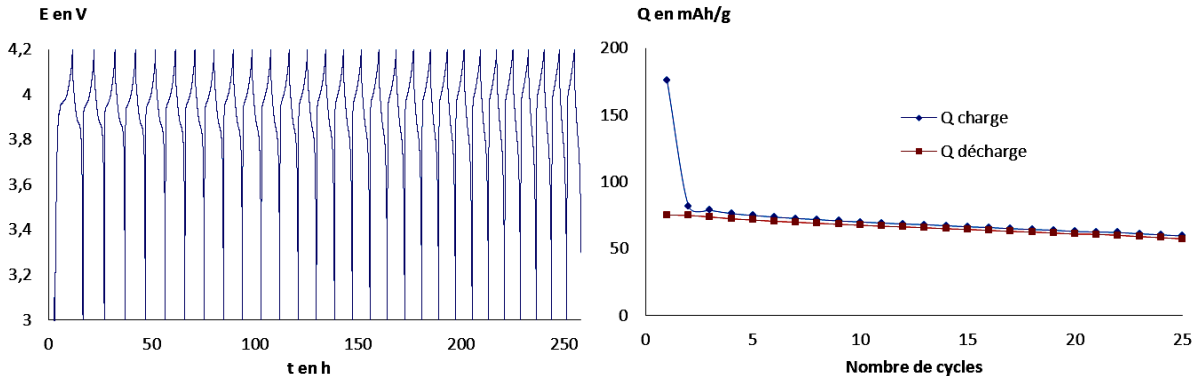


Figure 82. Performances obtenues en cyclage avec $2{,}6.10^{-4}$ mol.L^{-1} de $LiOCH_3$ dans l'électrolyte.

La capacité obtenue en présence de méthanolate de lithium est plus faible qu'avec l'électrolyte de référence, comme cela est figuré dans le tableau suivant.

Tableau 61. Comparaison des capacités obtenues avec $2{,}6.10^{-4}$ mol.L^{-1} de $LiOCH_3$ et avec l'électrolyte de référence.

Capacité en mAh.g^{-1}		Electrolyte de référence	Avec $LiOCH_3$
5ème cycle	Charge	110	75
	Décharge	110	70
10ème cycle	Charge	105	70
	Décharge	105	65
15ème cycle	Charge	100	65
	Décharge	100	65
20ème cycle	Charge	100	65
	Décharge	100	60

En présence de méthanolate de lithium, les capacités sont environ 30 % plus faibles qu'avec l'électrolyte de référence et restent stables au cours du cyclage. L'ajout de $LiOCH_3$ dans l'électrolyte induit une diminution des performances de l'accumulateur. Ce phénomène pourrait provenir d'une réaction parasite à l'électrode, qui peut être corrélée à la forte capacité obtenue lors de la première charge.

L'étude par impédance complexe, dont les résultats sont regroupés dans le tableau suivant, confirme ces observations.

Tableau 62. Résultats d'impédance complexe obtenus avec $2{,}6.10^{-4}$ mol.L^{-1} de $LiOCH_3$ et avec l'électrolyte de référence.

		R_{HF} (Ω)	R_{BF} (Ω)	C_{dl} (F)
Electrolyte de référence	Avant cyclage	5	162	$1{,}1.10^{-6}$
	Après cyclage	6	216	$1{,}3.10^{-6}$
Avec $LiOCH_3$	Avant cyclage	11	103	$1{,}3.10^{-6}$
	Après cyclage	20	655	$1{,}3.10^{-6}$

On observe qu'en présence de $LiOCH_3$ les résistances R_{HF} et R_{BF} augmentent au fil des cycles, plus particulièrement la résistance R_{BF}, ce qui traduit une plus grande résistivité de l'interface électrode/électrolyte. La capacité de double couche en revanche n'est pas modifiée au cours du cyclage.

La présence de $LiOCH_3$ est donc défavorable au cyclage sur $LiCoO_2$ et réagit avec sa surface pour former une couche résistive. Après une première charge largement irréversible, il se forme probablement à la surface de l'électrode une couche de forte résistance qui limite de manière importante la capacité, mais n'empêche pas le cyclage. On peut donc remarquer que si $LiOCH_3$ ne perturbe pas la cyclabilité de l'électrode de graphite, il n'en est pas de même sur l'électrode positive, en raison probablement d'un dépôt de sous-produit lors de la première charge.

v. Cyclage en présence de $LiOC_2H_5$

Les résultats obtenus lors du cyclage effectué avec le demi-accumulateur contenant $1{,}7.10^{-3}$ mol.L^{-1} de $LiOC_2H_5$ dans l'électrolyte de référence (soit 77 ppm) sont présentés dans la figure suivante.

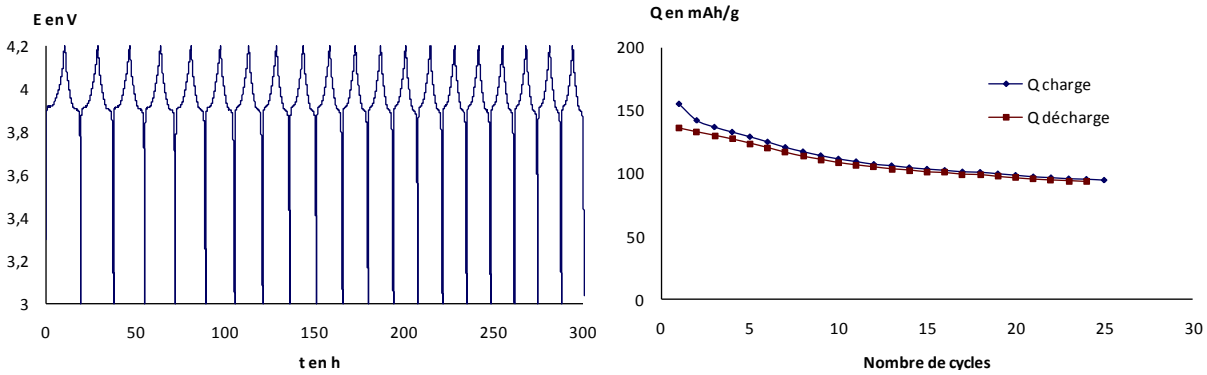


Figure 83. Performances obtenues en cyclage avec $1{,}7.10^{-3}$ mol.L^{-1} de $LiOC_2H_5$ dans l'électrolyte.

Les performances en présence d'éthanolate de lithium sont supérieures lors des premiers cycles à celles obtenues avec l'électrolyte de référence, comme le montre la comparaison de leurs capacités respectives reportées dans le tableau suivant.

Tableau 63. Comparaison des capacités obtenues avec $1{,}7.10^{-3}$ mol.L^{-1} de $LiOC_2H_5$ et avec l'électrolyte de référence.

Capacité en mAh.g^{-1}		Electrolyte de référence	Avec $LiOC_2H_5$
5ème cycle	Charge	110	130
	Décharge	110	125
10ème cycle	Charge	105	110
	Décharge	105	110
15ème cycle	Charge	100	105
	Décharge	100	100
20ème cycle	Charge	100	100
	Décharge	100	95

En présence d'éthanolate de lithium, la capacité diminue au cours du cyclage et varie de 130 à 95 mAh.g^{-1} en vingt cycles. L'ajout de $LiOC_2H_5$ dans l'électrolyte ne semble pas perturber le fonctionnement de l'accumulateur, puisque les performances obtenues sont supérieures à celle de l'électrolyte de référence sur les dix premiers cycles.

L'évolution des propriétés électriques de ce demi-accumulateur est présentée dans le tableau suivant.

Tableau 64. Résultats d'impédance complexe obtenus avec $1,7.10^{-3}$ mol.L^{-1} de $LiOC_2H_5$ et avec l'électrolyte de référence.

		R_{HF} (Ω)	R_{BF} (Ω)	C_{dl} (F)
Electrolyte de référence	Avant cyclage	5	162	$1,1.10^{-6}$
	Après cyclage	6	216	$1,3.10^{-6}$
Avec $LiOC_2H_5$	Avant cyclage	26	159	$8,8.10^{-7}$
	Après cyclage	22	150	$8,0.10^{-7}$

On observe qu'en présence de $LiOC_2H_5$ les résistances R_{HF} et R_{BF} évoluent peu au cours du cyclage, de même que la capacité de double couche. La surface de l'électrode est néanmoins perturbée par l'ajout de ce composé, puisque les valeurs de R_{HF} sont nettement supérieures à celles obtenues avec l'électrolyte de référence. Les valeurs de C_{dl} sont également plus faibles.

Contrairement à d'autres composés (LiOH et Li_2CO_3 par exemple), $LiOC_2H_5$ n'entraîne pas la formation d'une couche résistive et compacte à la surface de l'électrode. S'il se forme une couche, celle-ci doit être suffisamment poreuse pour laisser passer les ions Li^+. On peut aussi remarquer que ce composé n'a pas non plus d'effet notable sur la négative, ce qui permet le cyclage d'un accumulateur complet en sa présence.

4. Conclusions

Le tableau suivant compare les performances obtenues après vingt cycles pour les différents composés étudiés sur électrode de $LiCoO_2$.

Tableau 65. Comparaison des performances après 20 cycles obtenues avec les différents composés étudiés sur $LiCoO_2$.

Composé introduit	Concentration		Q décharge ($mAh.g^{-1}$)	R_{HF} (Ω)	R_{BF} (Ω)
	$mol.L^{-1}$	ppm			
Sans	-		100	6	216
LiF	0,05	1 140	135	1	374
	0,1	2 280	70	78	475
	0,2	4 560	250	21	338
	0,3	6 840	180	15	197
Li_2O	$3,3.10^{-4}$	9	30	77	1 693
Li_2CO_3	$5,4.10^{-4}$	35	0	153	15 436
LiOH	3.10^{-4}	6	< 5	304	4 496
$LiOCH_3$	$2,6.10^{-4}$	9	60	20	655
$LiOC_2H_5$	$1,7.10^{-3}$	77	95	22	150

Pour conclure sur les résultats de cyclage obtenus sur l'électrode d'oxyde de cobalt lithié, il a été observé que le fluorure de lithium est le composé permettant d'obtenir les capacités les plus élevées. En effet, seul l'ajout de LiF permet d'obtenir des capacités supérieures à 100 $mAh.g^{-1}$ après vingt cycles. Les valeurs de capacité les plus importantes ont été obtenues avec une teneur en sel de 0,2 $mol.L^{-1}$. Un phénomène d'extra-capacité a pu être mis en évidence en présence de LiF, probablement lié à une réaction partiellement irréversible entre le sel et le collecteur de courant en aluminium. Cette hypothèse devra être confirmée par des caractérisations supplémentaires.

Concernant les alcoolates de lithium, leur addition dans l'électrolyte modifie peu la cyclabilité de l'accumulateur.

Les autres composés minéraux (Li_2CO_3, LiOH et Li_2O) sont défavorables au cyclage sur $LiCoO_2$, comme cela a été constaté précédemment sur carbone graphite. Le sel le plus néfaste au fonctionnement de l'accumulateur est le carbonate de lithium, qui empêche tout cyclage même à faible concentration. De même, l'hydroxyde de lithium engendre une dégradation rapide des performances de l'accumulateur. Quant à l'oxyde de lithium, il présente un comportement similaire à LiOH.

L'impact de la teneur en sel ajouté sur les performances en cyclage reste encore à déterminer pour les composés autres que LiF. On peut cependant constater que dans

l'ensemble, $LiCoO_2$ est beaucoup plus sensible à la présence de sel que l'électrode de graphite. Il est possible de classer les sels de lithium étudiés en fonction de leur comportement néfaste vis-à-vis du cyclage sur $LiCoO_2$:

$$Li_2CO_3 > LiOH > Li_2O > LiOCH_3 > LiOC_2H_5 > LiF$$

Afin de comprendre les différents phénomènes observés au cours de cette étude galvanostatique, il est nécessaire de caractériser la surface des électrodes après cyclage pour en déterminer la structure.

IV. Caractérisations des électrodes après cyclage

Afin d'étudier les caractéristiques de la surface des électrodes après cyclage, nous nous sommes focalisés sur des méthodes d'investigation cristallographiques (DRX) et optiques (MEB). Le but est de déterminer l'impact des sels de lithium étudiés sur la structure des électrodes.

1. Analyses par DRX

L'objectif de cette analyse est de comprendre l'effet des sels LiF et LiOH sur la morphologie de l'électrode lors du cyclage. En particulier, il s'agit de vérifier si ces espèces peuvent s'insérer dans l'électrode lors du cyclage et en modifier la structure. En effet, il a été observé un phénomène d'extra-capacité en présence de LiF, tandis que LiOH empêche le cyclage sur $LiCoO_2$. Trois électrodes ont ainsi été analysées par diffraction des rayons X, après avoir cyclé dans divers électrolytes :

- $LiCoO_2$ avec 0,2 $mol.L^{-1}$ de LiF dans l'électrolyte, nommée « L2 »,
- $LiCoO_2$ avec 3.10^{-4} $mol.L^{-1}$ de LiOH dans l'électrolyte, nommée « LOH »,
- $LiCoO_2$ sans ajout de sel (électrolyte de référence), nommée « L0 ».

Les spectres obtenus pour les trois électrodes analysées sont présentés dans la figure suivante.

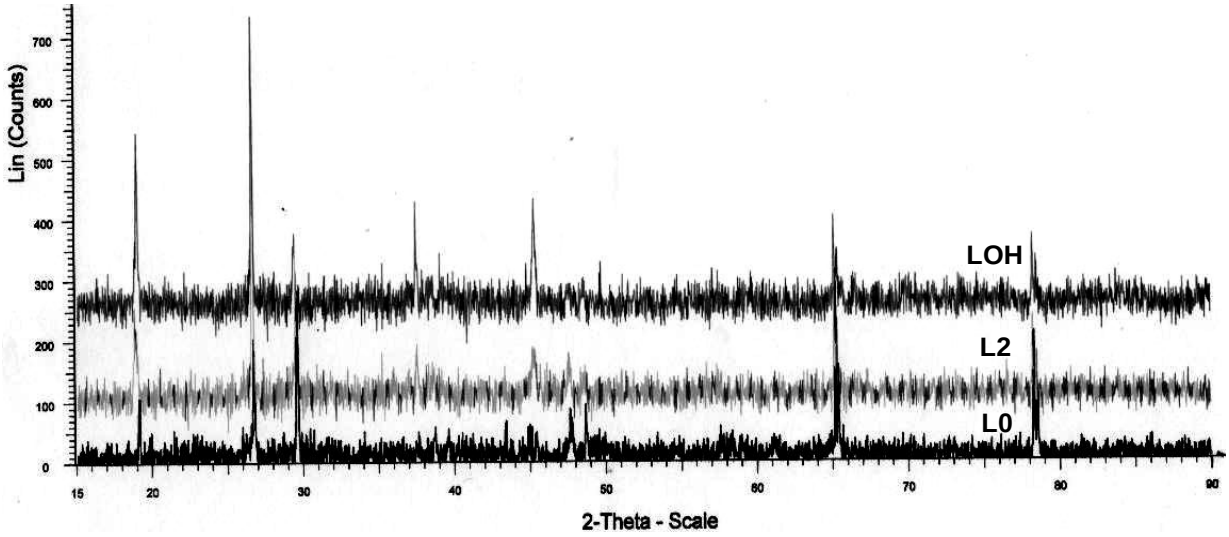


Figure 84. Diffractogrammes obtenus pour les électrodes L0, L2 et LOH.

On observe que les trois électrodes analysées présentent la même structure, correspondant à celle de l'oxyde de cobalt lithié. Il n'y a donc pas de modification de la structure cristalline de $LiCoO_2$ lors du cyclage en présence de LiF et de LiOH.

Les phénomènes d'extra-capacité observés en présence de fluorure de lithium sur la cathode ne sont donc pas liés à une insertion de ce sel dans l'électrode.

2. Observations au MEB

Des observations au microscope électronique à balayage ont été effectuées sur les électrodes de carbone graphite et d'oxyde de cobalt lithié étudiées précédemment et récupérées après cyclage. L'objectif est de comparer l'aspect de ces électrodes selon le type d'électrode (graphite ou $LiCoO_2$) et l'électrolyte utilisé (avec ou sans ajout de sel de lithium).

Seuls les clichés les plus significatifs sont présentés ici, les autres photographies des électrodes étant données en Annexe 4.

i. Electrodes de graphite

L'aspect des électrodes de graphite est observé après cyclage, pour chacun des électrolytes étudiés précédemment.

a) Electrolyte contenant du fluorure de lithium

La figure suivante compare l'état de surface de l'électrode de graphite ayant cyclé dans l'électrolyte de référence et dans l'électrolyte contenant 0,2 $mol.L^{-1}$ de LiF.

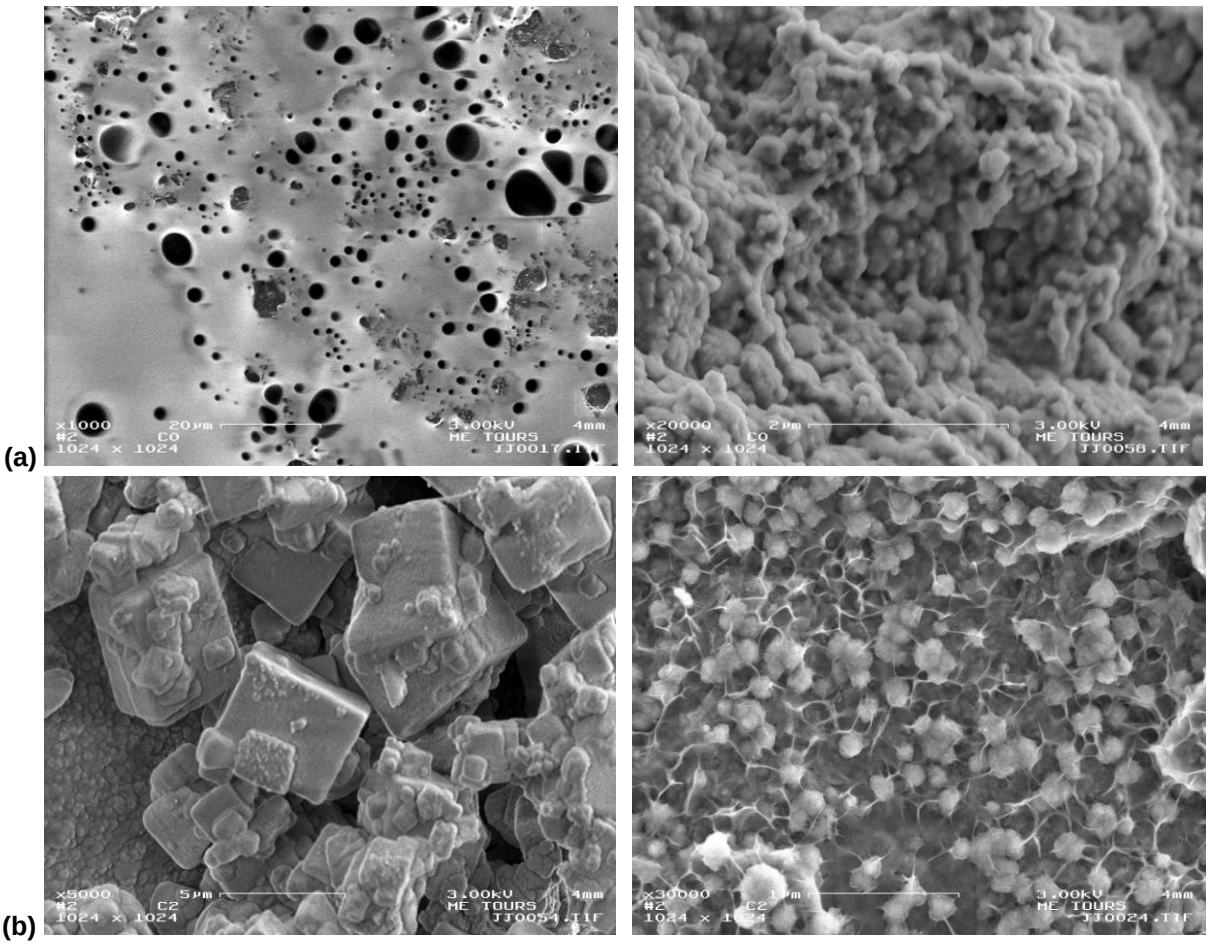


Figure 85. Images au MEB de l'électrode de graphite après cyclage dans l'électrolyte de référence (a) et dans l'électrolyte contenant 0,2 mol.L^{-1} de LiF (b).

On constate que l'état de surface est très différent selon l'électrolyte utilisé. Concernant l'électrode de graphite ayant cyclé avec LiF, la présence du fluorure de lithium n'a été détectée que sur les bords de l'électrode (structure cubique caractéristique). On note également la présence d'un réseau de type polymérique, composé de petites sphères reliées entre elles, qui n'est pas visible en l'absence de LiF.

b) Electrolyte contenant du carbonate de lithium

La figure suivante présente les clichés obtenus sur électrode de graphite pour l'électrolyte de référence et pour l'électrolyte contenant 5,4.10^{-4} mol.L^{-1} de Li_2CO_3.

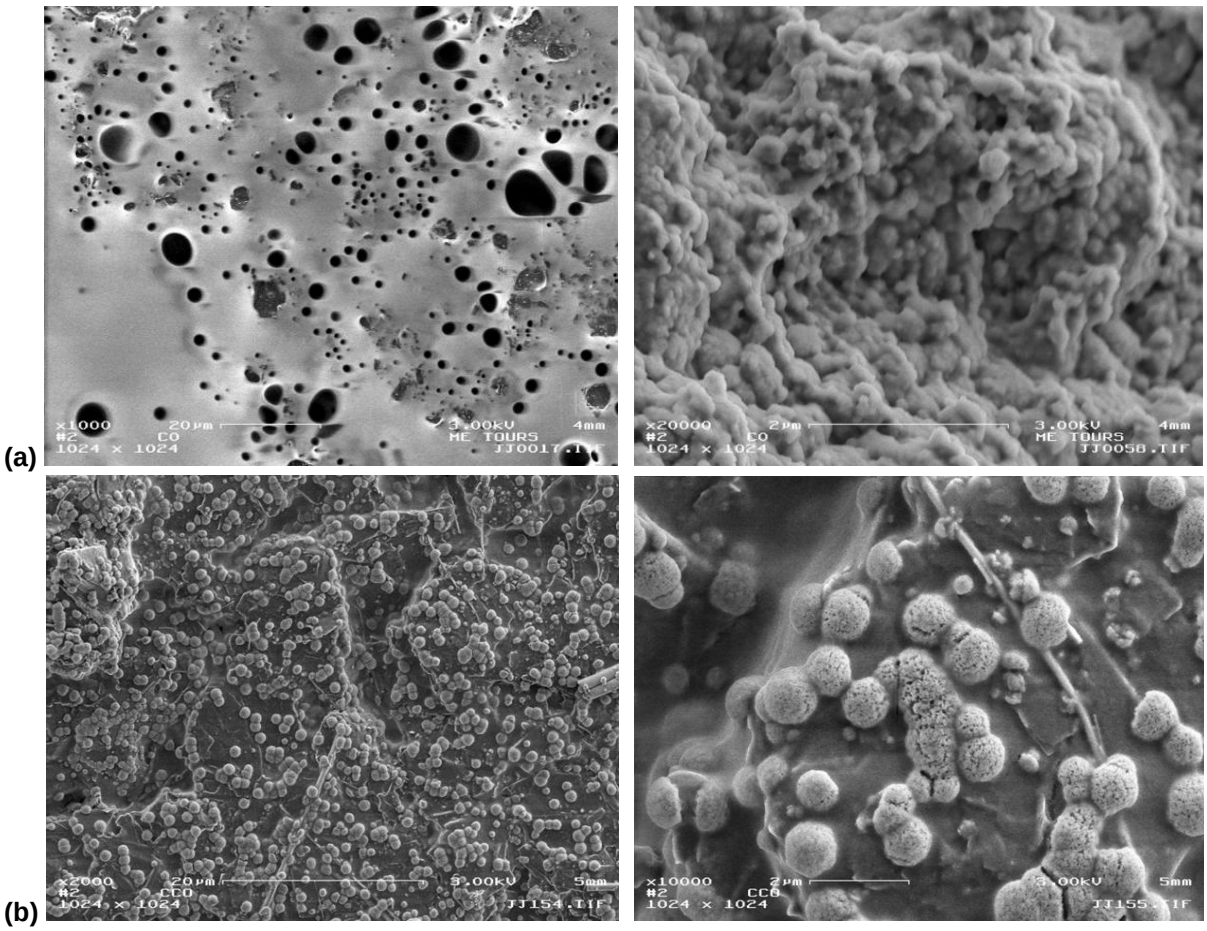


Figure 86. Images au MEB de l'électrode de graphite après cyclage dans l'électrolyte de référence (a) et dans l'électrolyte contenant 5,4.10^{-4} mol.L^{-1} de Li_2CO_3 (b).

On remarque qu'en présence de carbonate de lithium, l'électrode semble recouverte de petites sphères sur toute sa surface. L'aspect obtenu est très différent de celui observé avec l'électrolyte de référence et pourrait expliquer les faibles capacités obtenues en cyclage sur cette électrode.

c) Electrolyte contenant de l'hydroxyde de lithium

Les photographies réalisées avec l'électrolyte de référence et avec l'électrolyte contenant 3.10^{-4} mol.L^{-1} de LiOH sont présentées dans la figure suivante.

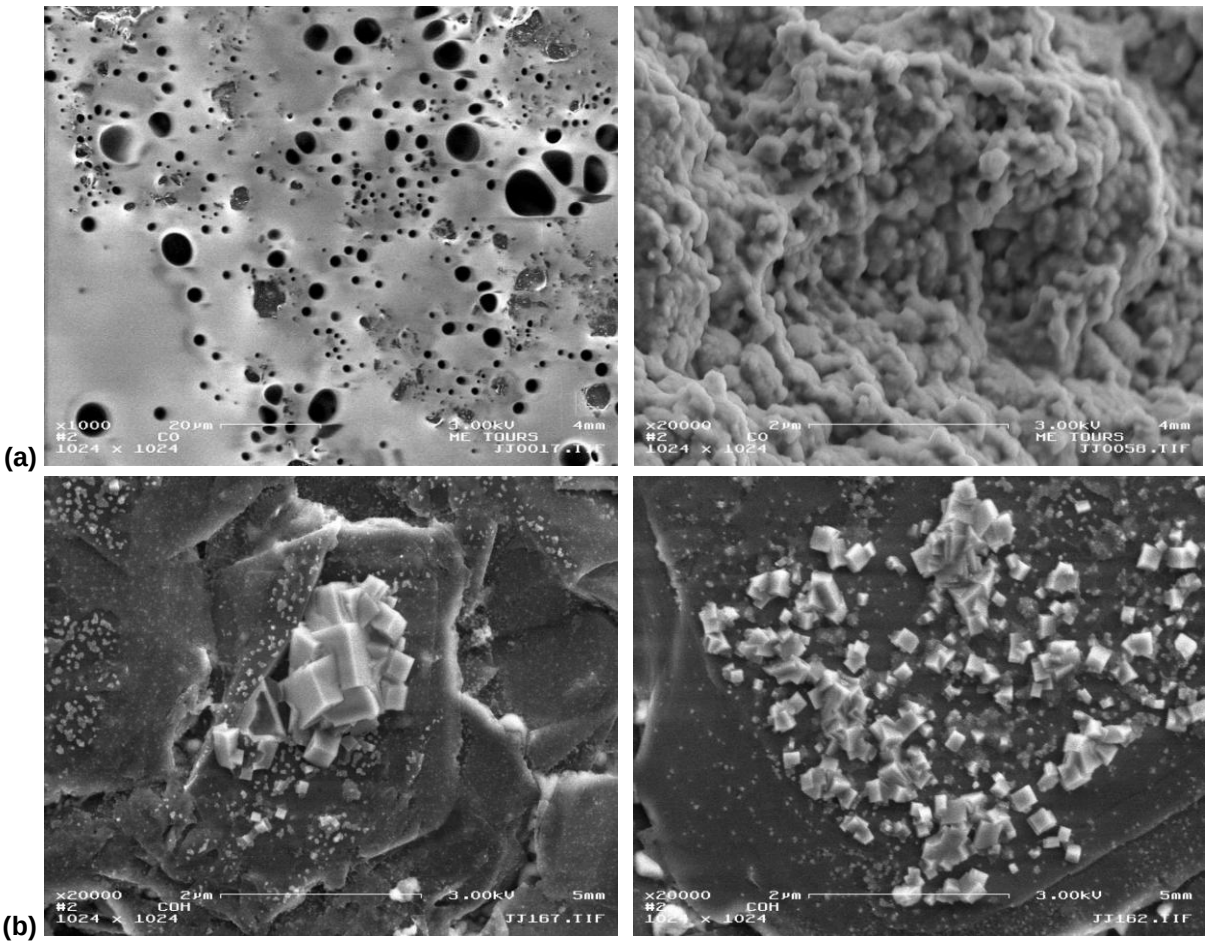


Figure 87. Images au MEB de l'électrode de graphite après cyclage dans l'électrolyte de référence (a) et dans l'électrolyte contenant 3.10^{-4} mol.L^{-1} de LiOH (b).

On observe qu'en présence d'hydroxyde de lithium, la surface de l'électrode présente des amas cubiques, dont l'aspect anguleux pourrait correspondre à LiOH (voir Chapitre III, figure 54). La présence de ces agrégats expliquerait pourquoi le cyclage n'est pas possible sur graphite avec cet électrolyte.

d) Electrolyte contenant du méthanolate de lithium

La figure suivante compare l'état de surface de l'électrode de graphite ayant cyclé dans l'électrolyte de référence et dans l'électrolyte contenant $2,6.10^{-4}$ mol.L^{-1} de $LiOCH_3$.

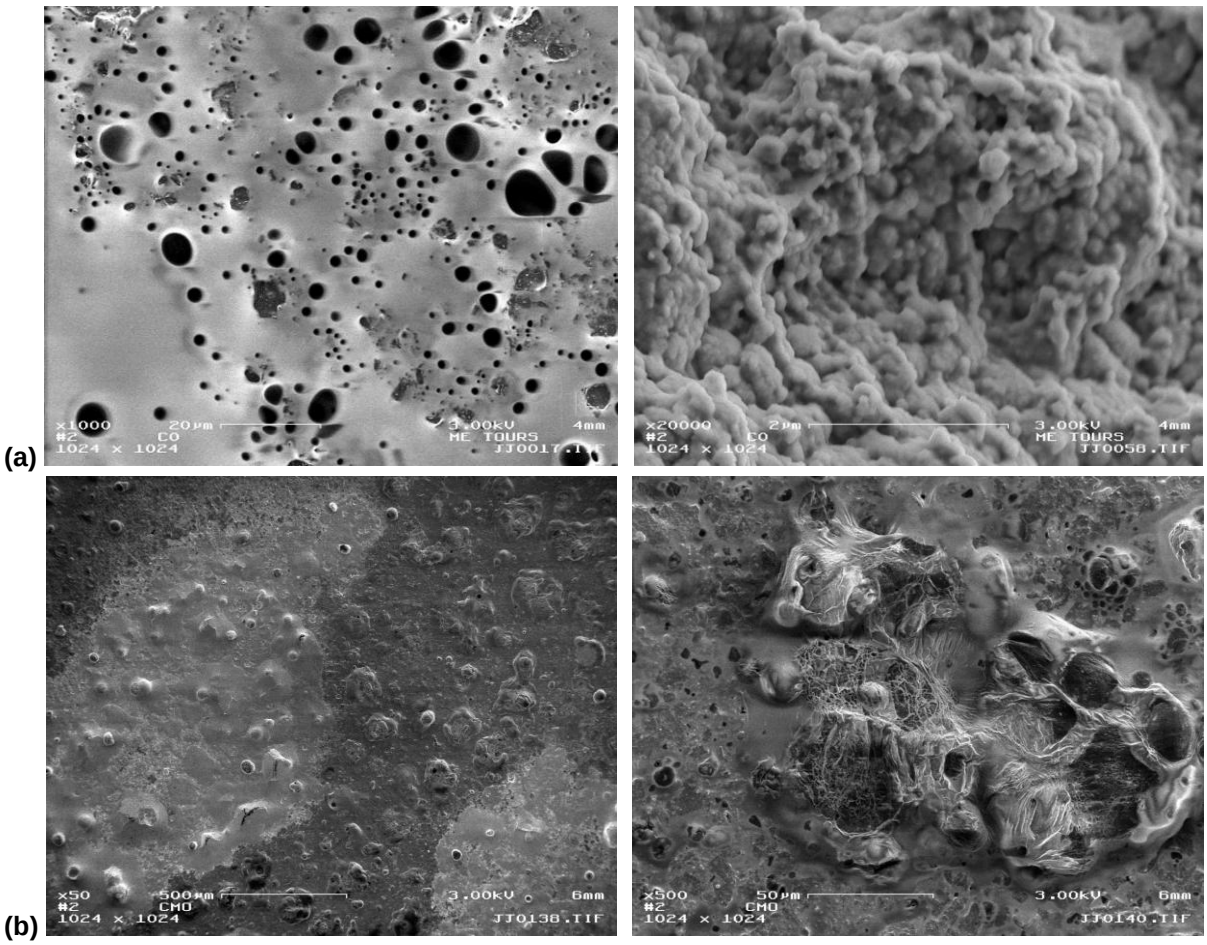


Figure 88. Images au MEB de l'électrode de graphite après cyclage dans l'électrolyte de référence (a) et dans l'électrolyte contenant 2,6.10^{-4} mol.L^{-1} de $LiOCH_3$ (b).

La surface de l'électrode en présence de méthanolate de lithium présente un aspect amorphe, ainsi que des poches de gaz. On n'observe pas d'amas cristallins, contrairement à ce qui a été constaté avec LiF et LiOH

e) Electrolyte contenant de l'éthanolate de lithium

Les clichés obtenus pour l'électrolyte de référence et pour l'électrolyte contenant 1,7.10^{-3} mol.L^{-1} de $LiOC_2H_5$ sur électrode de graphite sont comparés dans la figure suivante.

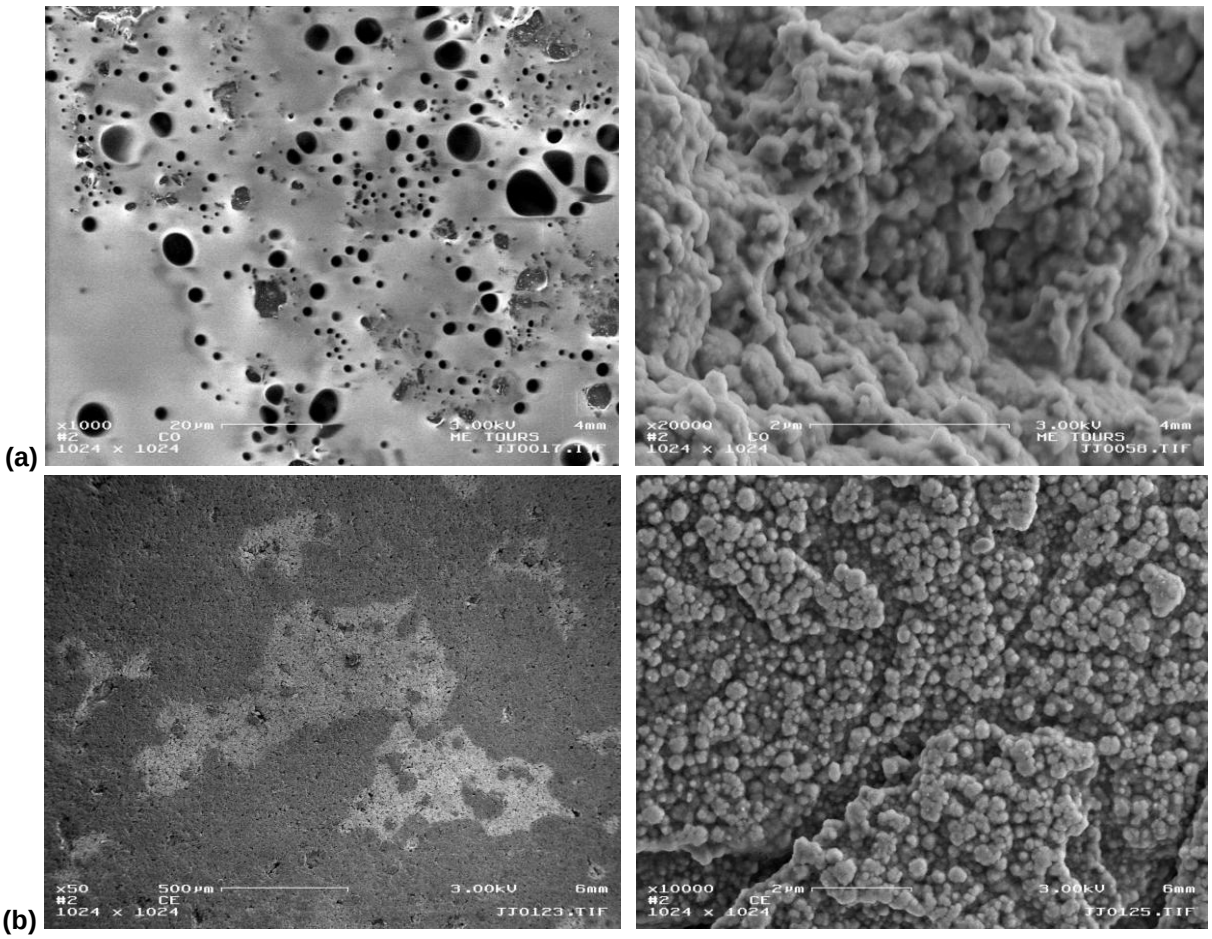


Figure 89. Images au MEB de l'électrode de graphite après cyclage dans l'électrolyte de référence (a) et dans l'électrolyte contenant 1,7.10^{-3} mol.L^{-1} de $LiOC_2H_5$ (b).

On remarque qu'en présence de $LiOC_2H_5$, la surface des électrodes est recouverte de petites billes reliées entre elles, semblables à un réseau polymérique. En effet, la présence d'alcoolate de lithium favorise la polymérisation des alkylcarbonates. La présence de ce film polymérique pourrait être à l'origine des capacités élevées observées avec cet électrolyte.

f) Electrolyte contenant de l'oxyde de lithium

La figure suivante compare l'état de surface obtenu dans l'électrolyte de référence et dans l'électrolyte contenant 3,3.10^{-4} mol.L^{-1} de Li_2O.

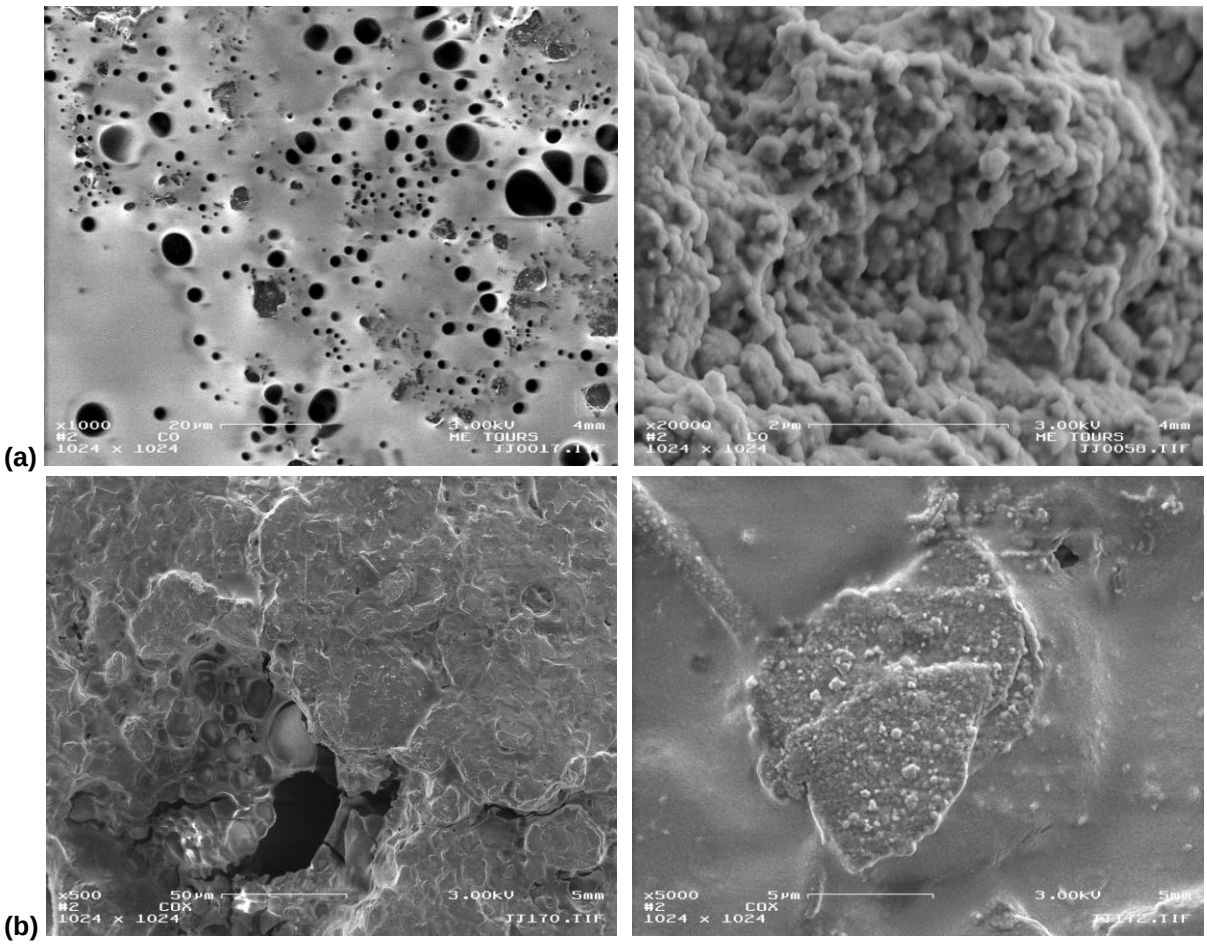


Figure 90. Images au MEB de l'électrode de graphite après cyclage dans l'électrolyte de référence (a) et dans l'électrolyte contenant 3,3.10^{-4} mol.L^{-1} de Li_2O (b).

En présence d'oxyde de lithium, la surface de l'électrode ne présente pas d'amas cristallins, mais on constate cependant la trace de poches de gaz ayant éclaté. Son aspect est plus homogène que les autres électrodes.

Pour conclure sur ces observations sur carbone graphite, on remarque que la surface des électrodes est très hétérogène. Il est difficile de détecter la présence des différents composés introduits, sauf pour le fluorure de lithium dont on reconnaît aisément la structure cubique. Dans tous les cas, l'ajout de sel de lithium entraîne une altération de l'état de surface de l'électrode.

ii. Electrodes de $LiCoO_2$

L'aspect des électrodes d'oxyde de cobalt lithié est observé au MEB après cyclage, pour chacun des électrolytes étudiés précédemment lors de l'étude galvanostatique.

a) Electrolyte contenant du fluorure de lithium

La figure suivante compare l'état de surface de l'électrode de $LiCoO_2$ ayant cyclé dans l'électrolyte de référence et dans l'électrolyte contenant 0,2 mol.L^{-1} de LiF.

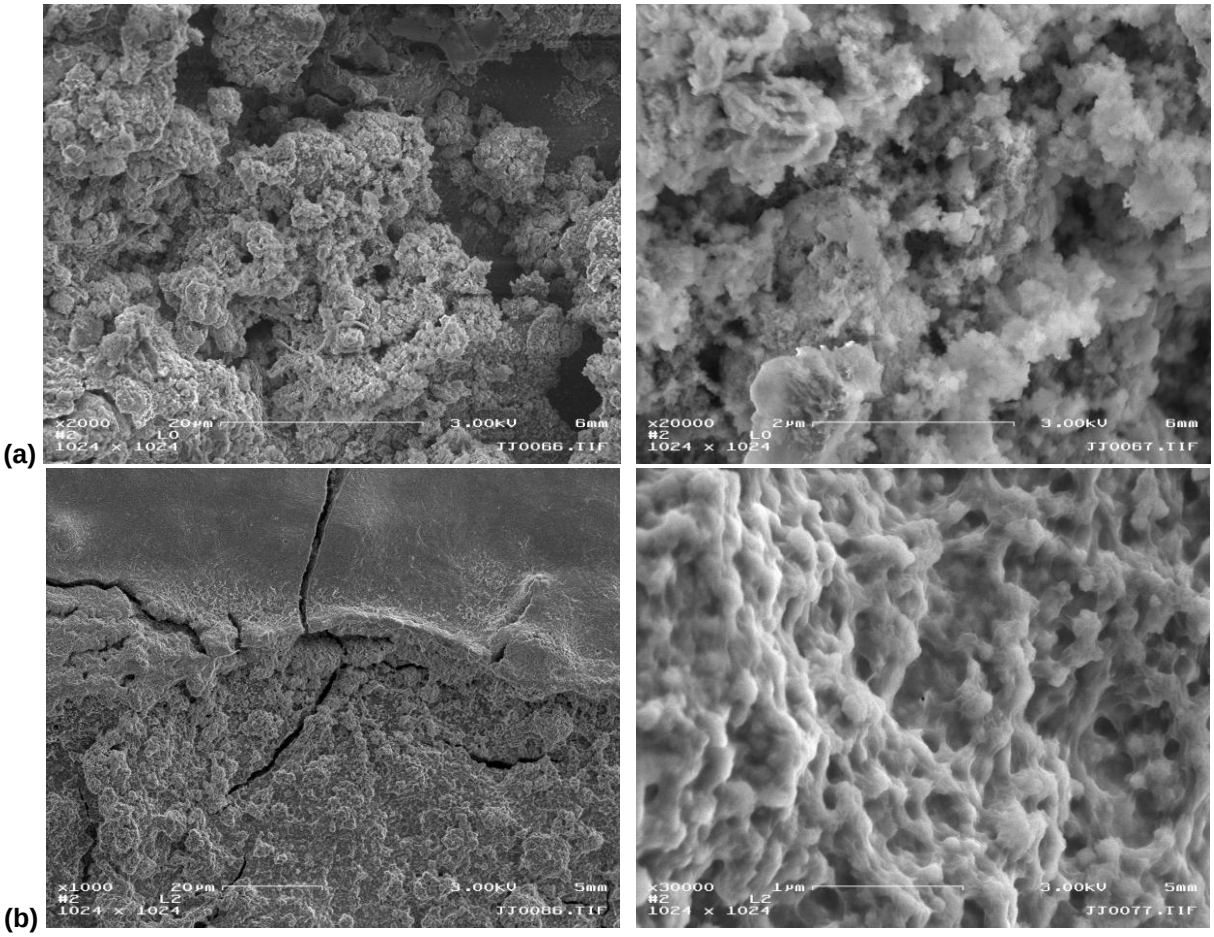


Figure 91. Images au MEB de l'électrode $LiCoO_2$ après cyclage dans l'électrolyte de référence (a) et dans l'électrolyte contenant 0,2 mol.L^{-1} de LiF (b).

En présence de LiF, l'électrode montre un aspect de surface plus craquelé qu'avec l'électrolyte de référence. On note également la présence d'un réseau de type polymérique, semblable à celui observé précédemment avec LiF sur carbone graphite. Quelques cristaux cubiques ont également détectés, indiquant la présence de fluorure de lithium. L'allure de la surface de cette électrode de $LiCoO_2$ ne donne pas d'indications sur l'origine du phénomène d'extra-capacité observé en présence de LiF.

b) Electrolyte contenant du carbonate de lithium

Les photographies réalisées avec l'électrolyte de référence et avec l'électrolyte contenant $5{,}4.10^{-4}$ mol.L^{-1} de Li_2CO_3 sur électrode de $LiCoO_2$ sont présentés dans la figure suivante.

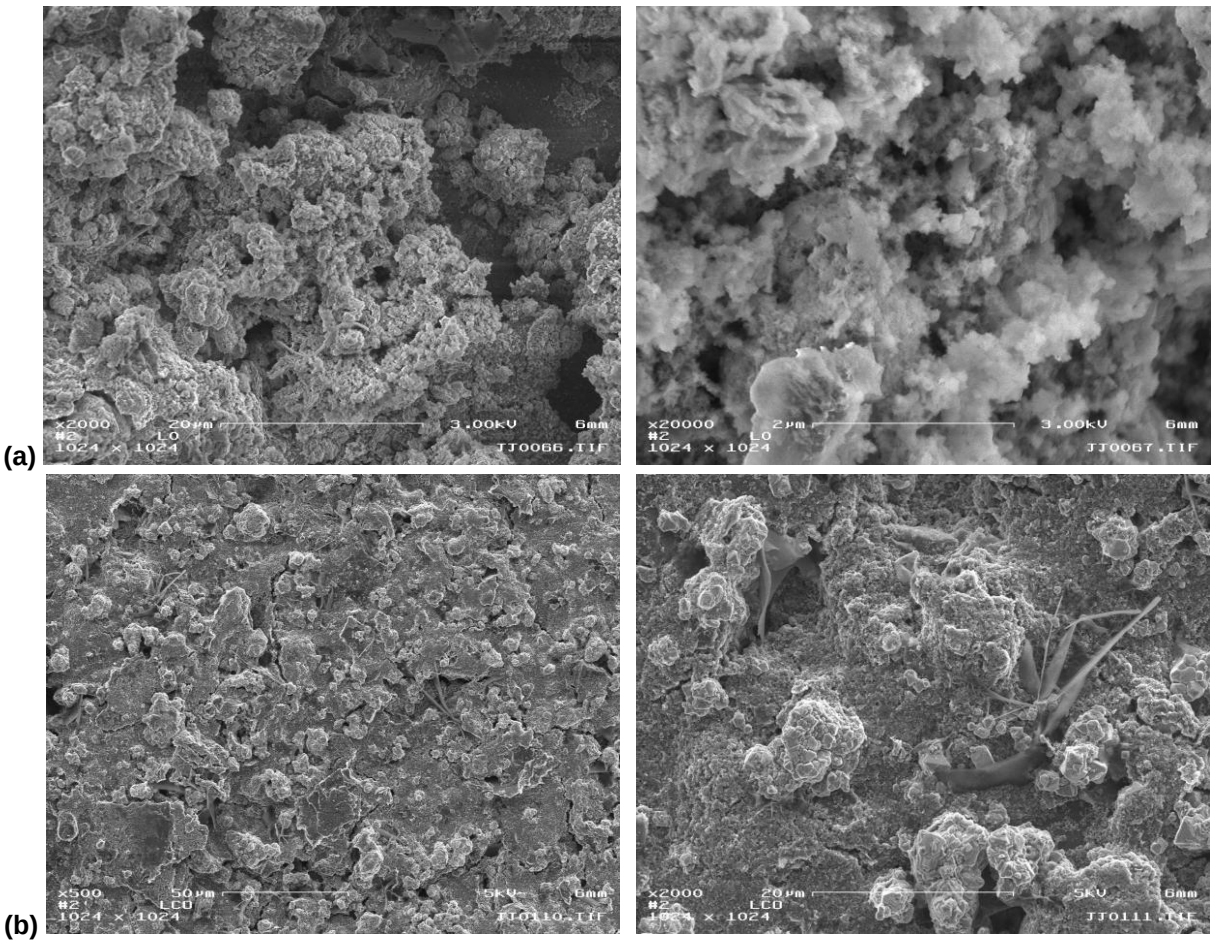


Figure 92. Images au MEB de l'électrode $LiCoO_2$ après cyclage dans l'électrolyte de référence (a) et dans l'électrolyte contenant $5{,}4.10^{-4}$ mol.L^{-1} de Li_2CO_3 (b).

On ne détecte pas d'agrégats ou de dépôts cristallins en présence de carbonate de lithium. L'aspect de surface est cependant différent de celui observé avec l'électrolyte de référence, et pourrait expliquer pourquoi il n'est pas possible de cycler cette électrode en présence de Li_2CO_3.

c) Electrolyte contenant de l'hydroxyde de lithium

La figure suivante présente les clichés obtenus pour l'électrolyte de référence et pour l'électrolyte contenant 3.10^{-4} mol.L^{-1} de LiOH.

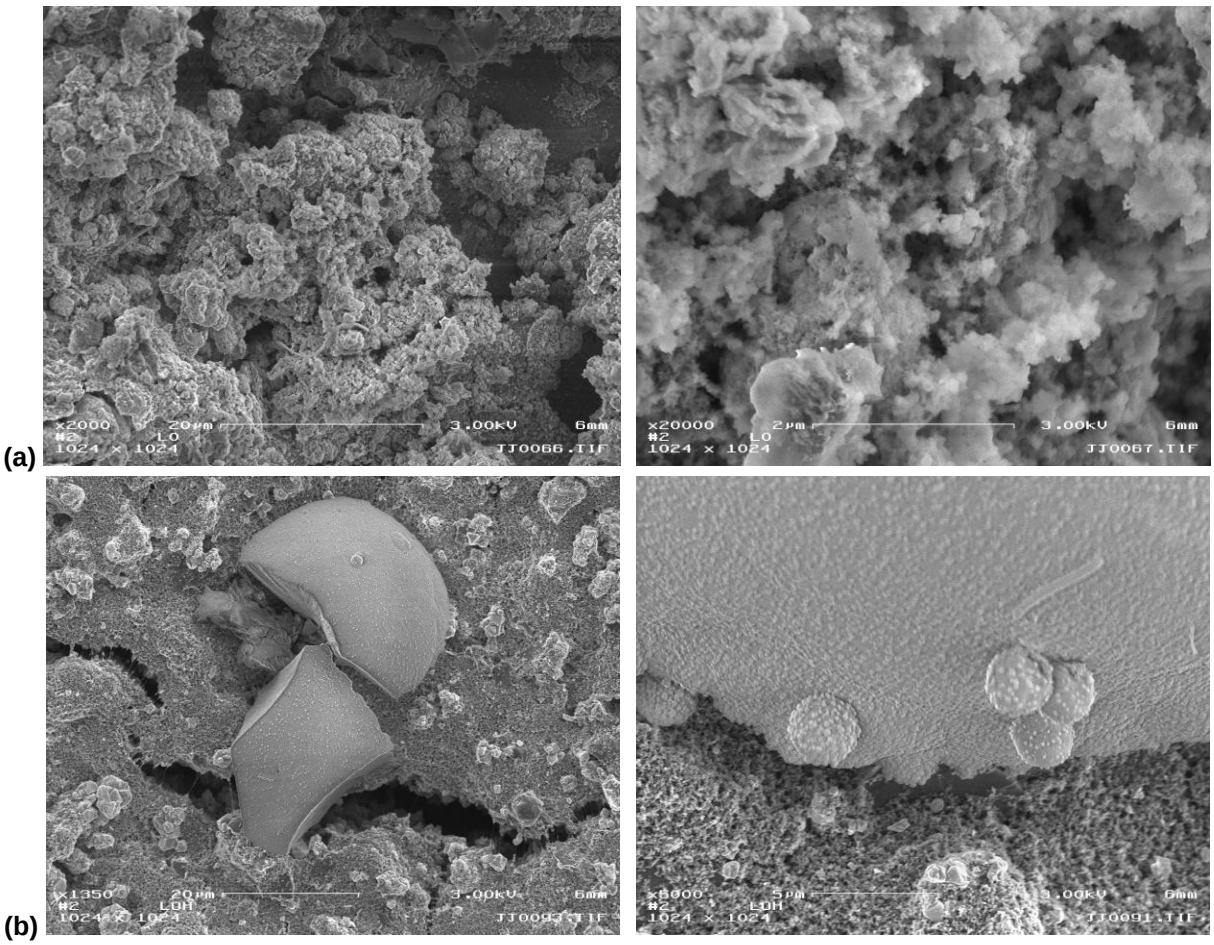


Figure 93. Images au MEB de l'électrode $LiCoO_2$ après cyclage dans l'électrolyte de référence (a) et dans l'électrolyte contenant 3.10^{-4} mol.L^{-1} de LiOH (b).

L'électrode ayant cyclé avec LiOH présente des craquelures en surface. On observe également la présence d'un réseau polymérique et de petits amas de sphères agglutinées. La présence de ces amas pourrait être à l'origine des faibles capacités obtenues avec cet électrolyte.

d) Electrolyte contenant du méthanolate de lithium

La figure suivante compare l'état de surface de l'électrode de $LiCoO_2$ ayant cyclé dans l'électrolyte de référence et dans l'électrolyte contenant $2{,}6.10^{-4}$ mol.L^{-1} de $LiOCH_3$.

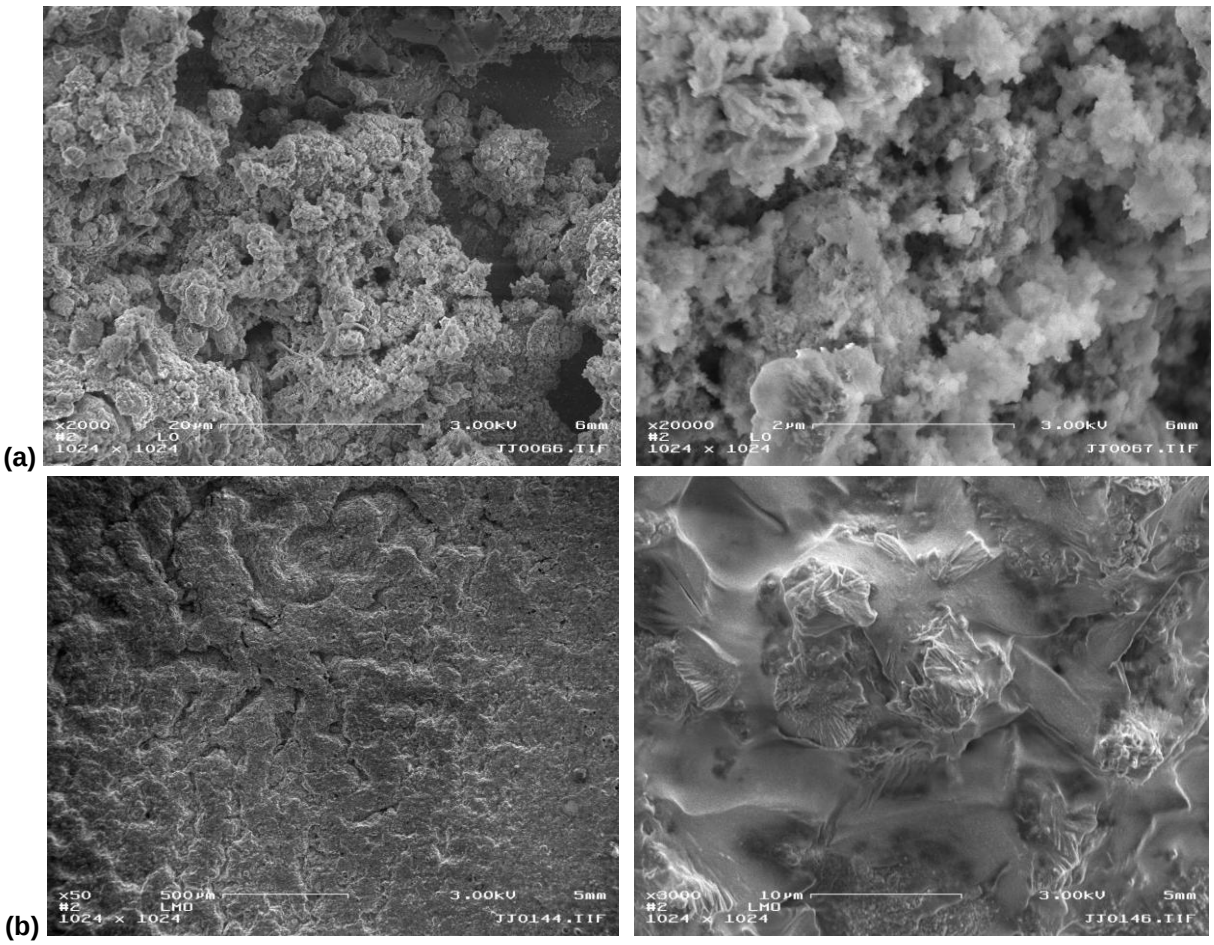


Figure 94. Images au MEB de l'électrode $LiCoO_2$ après cyclage dans l'électrolyte de référence (a) et dans l'électrolyte contenant $2{,}6.10^{-4}$ mol.L^{-1} de $LiOCH_3$ (b).

La surface de l'électrode ayant cyclé en présence de méthanolate de lithium ne montre pas d'amas caractéristiques, mais son aspect diffère par rapport à l'électrolyte de référence.

e) Electrolyte contenant de l'éthanolate de lithium

Les photographies réalisées avec l'électrolyte de référence et avec l'électrolyte contenant $1{,}7.10^{-3}$ mol.L^{-1} de $LiOC_2H_5$ sur électrode de $LiCoO_2$ sont présentées dans la figure suivante.

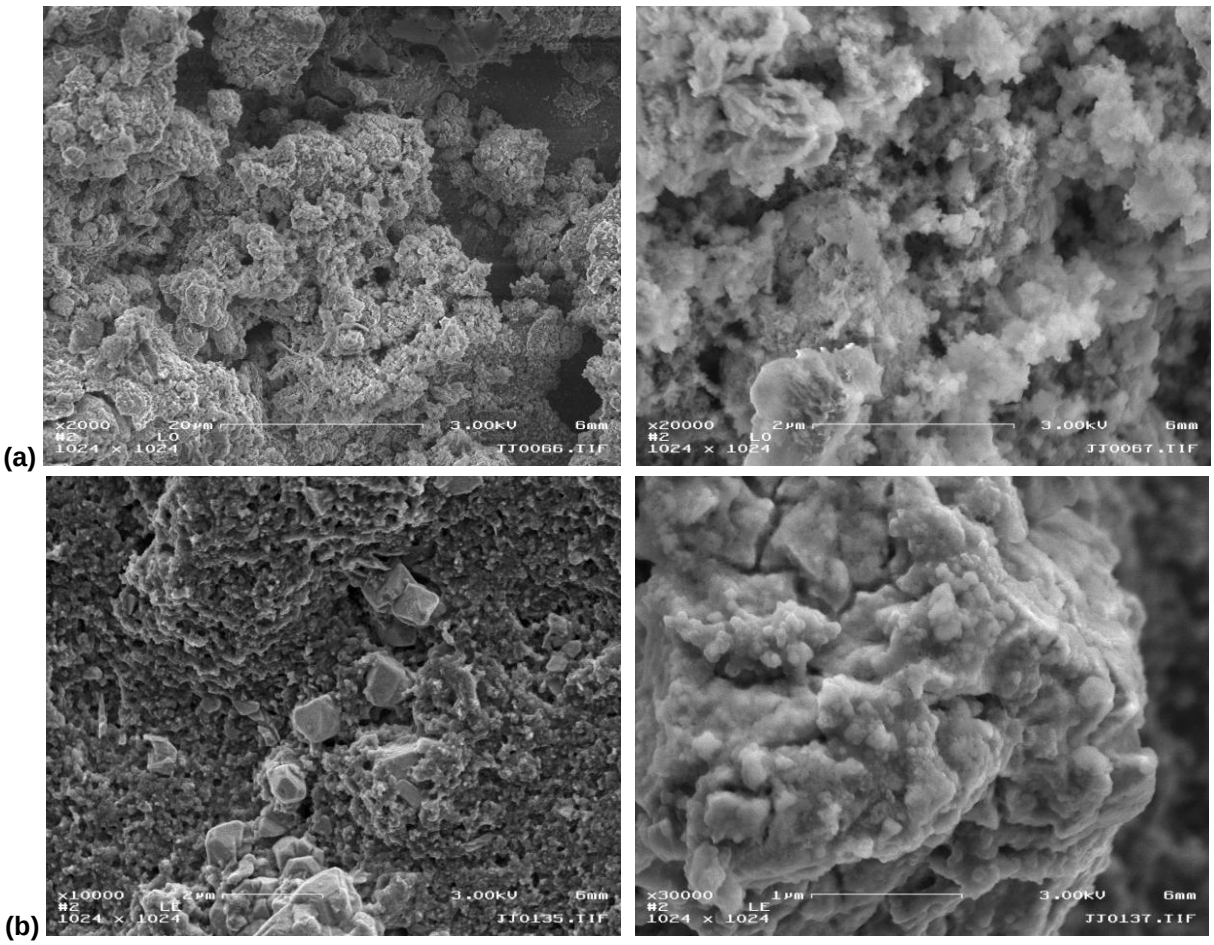


Figure 95. Images au MEB de l'électrode $LiCoO_2$ après cyclage dans l'électrolyte de référence (a) et dans l'électrolyte contenant $1,7.10^{-3}$ mol.L^{-1} de $LiOC_2H_5$ (b).

On remarque qu'en présence de $LiOC_2H_5$, la surface montre un aspect similaire à celui obtenu avec l'électrolyte de référence, ce qui expliquerait la bonne cyclabilité de cette électrode. On note également la présence de petits amas anguleux.

f) Electrolyte contenant de l'oxyde de lithium

La figure suivante montre les clichés obtenus pour l'électrolyte de référence et pour l'électrolyte contenant $3,3.10^{-4}$ mol.L^{-1} de Li_2O.

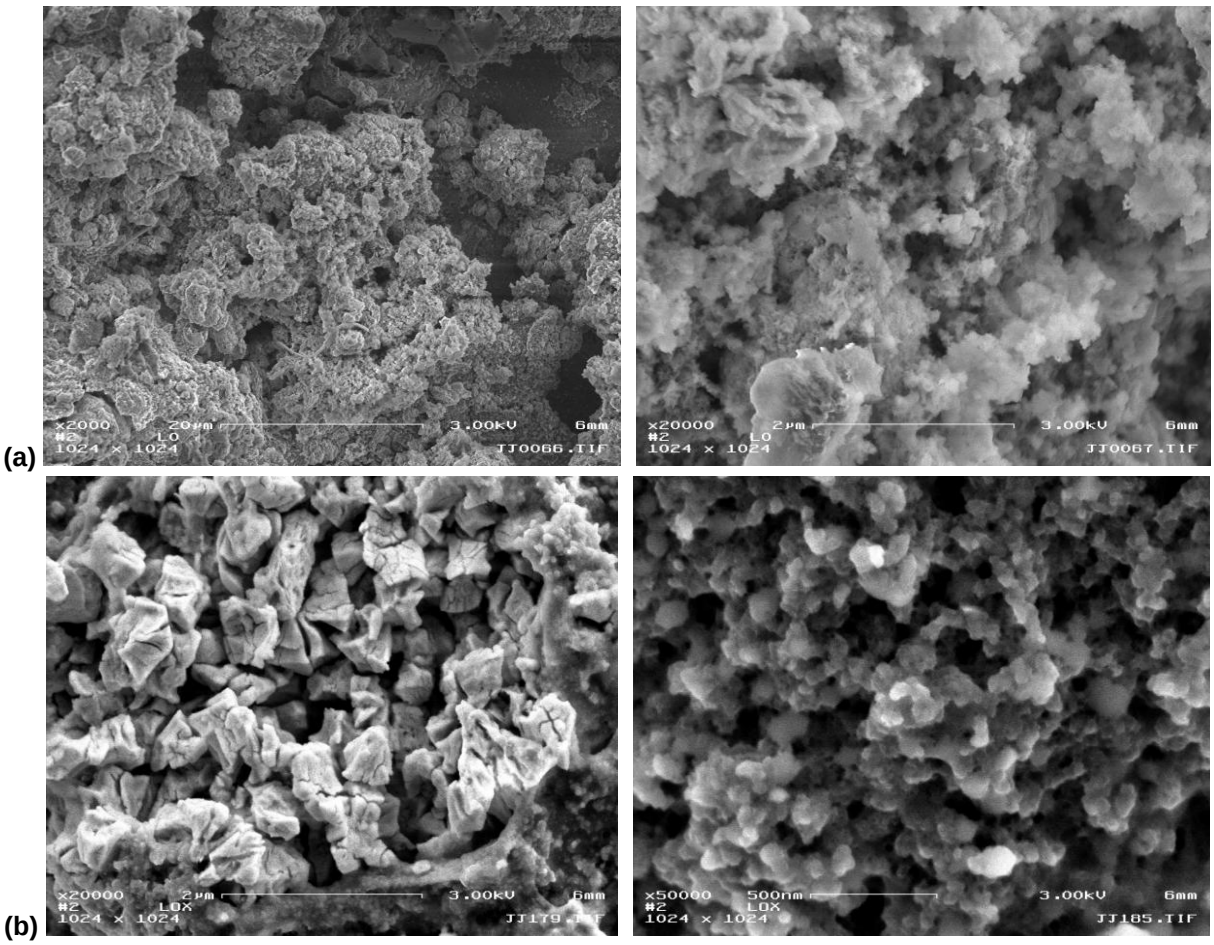


Figure 96. Images au MEB de l'électrode $LiCoO_2$ après cyclage dans l'électrolyte de référence (a) et dans l'électrolyte contenant $3{,}3.10^{-4}$ mol.L^{-1} de Li_2O (b).

En présence d'oxyde de lithium, la surface de l'électrode est recouverte de petits amas, ainsi que d'un réseau de type polymérique constitué de billes reliées entre elles. La présence de ces agrégats pourrait être à l'origine des faibles capacités obtenues avec cette électrode.

Pour conclure sur ces observations au MEB sur les électrodes de $LiCoO_2$, on note que, comme cela a été observé sur les électrodes de graphite, l'état de surface est très irrégulier.

Globalement, nous avons pu constater un net changement de l'aspect des électrodes lors de l'ajout de sel de lithium. Ces caractérisations optiques sont cependant insuffisantes pour comprendre l'impact des différents composés étudiés sur la structure et la composition du film de passivation.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous nous sommes focalisés sur les principaux composés présents dans les couches de passivation formées à la surface des électrodes dans les accumulateurs lithium-ion. Nous avons ainsi étudié le fluorure de lithium LiF, l'oxyde de lithium Li_2O, l'hydroxyde de lithium LiOH, le carbonate de lithium Li_2CO_3, le méthanolate de lithium $LiOCH_3$ et l'éthanolate de lithium $LiOC_2H_5$.

Nous avons tout d'abord déterminé le comportement en solution de ces sels de lithium dans l'éthylène carbonate (EC), le propylène carbonate (PC) et le diméthyl carbonate (DMC). Après avoir mesuré leurs solubilités respectives à différentes températures, l'étude des propriétés physicochimiques de ces solutions a permis de constater l'absence de dissociation de ces composés dans les alkylcarbonates, ainsi qu'une association des espèces sous forme d'agrégats apolaires.

Un mécanisme de dissolution de LiF dans les alkylcarbonates a également pu être proposé au vu des résultats relatifs au caractère entropique du processus de solubilisation de ce sel.

Il a été observé lors de ces investigations que le fluorure de lithium, composé majoritaire des couches de passivation, présente un comportement distinct des autres sels de lithium étudiés. En effet, il est beaucoup plus soluble que les autres composés, en particulier dans le mélange ternaire EC/PC/3DMC (s_{LiF} = 0,35 $mol.L^{-1}$). De plus, LiF forme des dépôts de type « sol » lorqu'il est introduit en excès dans les alkylcarbonates. Ce phénomène peut s'expliquer par la présence de particules nanométriques de LiF et par la forte tendance de ce sel à s'associer sous forme d'agrégats cubiques de type quadrupôle dans les alkylcarbonates. Le caractère colloïdal de ces solutions explique probablement la solubilité élevée de LiF par rapport aux autres sels de lithium de la SEI.

Concernant l'impact des différents composés étudiés sur les performances galvanostatiques en demi-accumulateur, le fluorure de lithium est le composé qui perturbe le moins le fonctionnement en cyclage. Sur l'électrode de graphite, l'ajout de LiF permet d'obtenir des capacités plus stables après vingt cycles qu'avec l'électrolyte de référence. Ce résultat serait dû à une amélioration du transport des ions Li^+ en présence de LiF. Par ailleurs, il a été constaté sur l'électrode de $LiCoO_2$ que LiF semble réagir avec le collecteur de courant en aluminium, d'où l'obtention de capacités nettement supérieures à la valeur attendue (> 150 $mAh.g^{-1}$). Ce phénomène est corrélé par les analyses de DRX, qui montrent que LiF n'a pas d'effet sur la structure de l'électrode.

Il a également été observé que les alcoolates de lithium $LiOCH_3$ et $LiOC_2H_5$ modifient peu le fonctionnement de l'accumulateur, aussi bien sur l'anode que sur la cathode. D'autre part, les espèces les plus néfastes au cyclage sont l'hydroxyde de lithium et le carbonate de lithium, et à un degré plus faible l'oxyde de lithium. Il est important de noter que l'électrode de $LiCoO_2$ est plus sensible à la présence des sels de lithium que celle de graphite. Ce phénomène expliquerait pourquoi la cathode est généralement responsable de la dégradation des performances en vieillissement de l'accumulateur.

Afin de vérifier les différentes hypothèses concernant l'impact des sels de lithium sur le cyclage, des investigations supplémentaires devront être réalisées pour caractériser plus précisément la surface des électrodes et comprendre le rôle des différents composés sur la structure du film de passivation. Au vu des résultats de cette étude, il apparaît que pour optimiser les performances en cyclage, il convient de favoriser la formation d'un film polymérique à la surface des électrodes plutôt que d'une couche minérale, qui est plus résistive vis-à-vis des ions Li^+. L'addition de composés organiques tels que les alcoolates de lithium semble une voie prometteuse. L'utilisation du sel $LiPF_6$, à l'origine de la formation de fluorure de lithium dans la SEI, n'est pas problématique dans la mesure où LiF altère peu le fonctionnement de l'accumulateur. En revanche, il est primordial de contrôler la teneur en H_2O ainsi que la température de stockage des accumulateurs, afin de limiter la formation de composés minéraux néfastes au cyclage, tels que LiOH, Li_2CO_3 et Li_2O.

Bibliographie

[1] M. Caillon-Caravanier, J. Jones, M. Anouti, F. Montigny, P. Willmann, J.-P. David, S. Soonckindt, D. Lemordant, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 614.

[2] J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature* **2001**, *414*, 359.

[3] M. Lazzari, B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127*, 773.

[4] J. P. Catani, CNES, in *La revue 3E.I, Vol. 43*, SEE ed., **2005**, p. 6.

[5] http://www.saftbatteries.com, in *September 2010*.

[6] K. Xu, *Chem. Rev* **2004**, *104*, 4303.

[7] E. Ferg, R. J. Gummow, A. de Kock, M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*.

[8] J. T. Vaughey, K. D. Kepler, R. Benedek, M. M. Thackeray, *Electrochem. Comm.* **1999**, *1*, 517.

[9] K. D. Kepler, J. T. Vaughey, M. M. Thackeray, *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, *2*, 307.

[10] M. Winter, J. O. Besenhard, *Electrochem. Acta* **1999**, *45*, 31.

[11] D. Linden, T. B. Reddy, *Handbook of batteries*, Third Edition, **2001**.

[12] A. Chagnes, PhD thesis, Université de Tours **2002**.

[13] P. B. Balbuena, Y. Wang, *Lithium-Ion Batteries: Solid Electrolyte Interphase*, Imperial College Press, Londres, **2004**.

[14] J. N. Reimers, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 2091.

[15] M. Mladenov, R. Stoyanova, E. Zhecheva, S. Vassilev, *Electrochem. Comm.* **2001**, *3*, 410.

[16] J. Cho, Y. J. Kim, B. Park, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A1110.

[17] Z. Chen, J. R. Dahn, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2002**, *5*, A213.

[18] H.-B. Kim, B.-C. Park, S.-T. Myung, K. Amine, J. Prakash, Y.-K. Sun, *J. Power Sources* **2008**, *179*, 347.

[19] Y.-K. Sun, J.-M. Han, S.-T. Myung, S.-W. Lee, K. Amine, *Electrochem. Comm.* **2006**, *8*, 821.

[20] L. Dahéron, R. Dedryvère, H. Martinez, D. Flahaut, M. Ménétrier, C. Delmas, D. Gonbeau, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5607.

[21] G. C. Chung, H. J. Kim, S. I. Yu, S. H. Jun, J. W. Choi, M. H. Kim, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 4391.

[22] Z. X. Shu, R. S. McMillan, J. J. Murray, I. J. Davidson, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, L161.

[23] M. Inaba, Y. Kawatate, A. Funabiki, S. K. Jeong, T. Abe, Z. Ogumi, *Electrochim. Acta* **1999**, *45*, 99.

[24] D. Aurbach, Y. Talyosef, B. Markovsky, E. Markevich, E. Zinigrad, L. Asraf, J. S. Gnanaraj, H.-J. Kim, *Electrochim. Acta* **2004**, *50*, 247.

[25] M. Schmidt, U. Heider, A. Kuehner, R. Oesten, M. Jungnitz, N. Ignat'ev, P. Sartori, *J.Power Sources* **2001**, *97-98*, 557.

[26] K. Xu, S. S. Zhang, T. R. Jow, W. Xu, C. A. Angell, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2002**, *5*, A26.

[27] C. G. Barlow, *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, *2*, 362.

[28] S. S. Zhang, *J. Power Sources* **2006**, *162*, 1379.

[29] G. H. Wrodnigg, J. O. Besenhard, M. Winter, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 470.

[30] G. H. Wrodnigg, T. M. Wrodnigg, J. O. Besenhard, M. Winter, *Electrochem. Comm.* **1999**, *1*, 148.

[31] D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, Y. Gofer, M. Schmidt, U. Heider, *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 1423.

[32] L. F. Li, H. S. Lee, H. Li, X. Q. Yang, X. J. Huang, *Electrochem. Comm.* **2009**, *11*, 2296.

[33] X. Sun, H. S. Lee, X. Q. Yang, J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A355.

[34] Z. Chen, K. Amine, *Electrochem. Comm.* **2007**, *9*, 703.

[35] L. F. Li, B. Xie, H. S. Lee, H. Li, X. Q. Yang, J. McBreen, X. J. Huang, *J. Power Sources* **2009**, *189*, 539.

[36] X. Sun, H. S. Lee, S. Lee, X. Q. Yang, J. McBreen, *Electrochem. Solid-State Lett.* **1998**, *1*, 239.

[37] E. Peled, *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126*, 2047.

[38] E. Peled, *J. Power Sources* **1983**, *9*, 253.

[39] E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, L208.

[40] A. M. Andersson, K. Edström, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A1100.

[41] D. Aurbach, *J. Power Sources* **2000**, *89*, 206.

[42] D. Aurbach, Y. Ein-Eli, O. Chusid, Y. Carmeli, M. Babai, H. Yamin, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 603.

[43] D. Aurbach, Y. Ein-Eli, B. Markovsky, A. Zaban, S. Luski, Y. Carmeli, H. Yamin, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 2882.

[44] A. N. Dey, B. P. Sullivan, *J. Electrochem. Soc.* **1970**, *117*, 222.

[45] S. S. Zhang, *J. Power Sources* **2006**, *162*, 1379.

[46] M. N. Richard, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 2068.

[47] S. E. Sloop, J. B. Kerr, K. Kinoshita, *J. Power Sources* **2003**, *119-121*, 330.

[48] J.-C. Lee, M. H. Litt, *Macromolecules* **2000**, *33*, 1618.

[49] D. Aurbach, M. D. Levi, E. Levi, A. Schechter, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2195.

[50] D. Aurbach, B. Markovsky, I. Weissman, E. Levi, Y. Ein-Eli, *Electrochim. Acta* **1999**, *45*, 67.

[51] R. E. W. P. Arora, M. Doyle, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 3647.

[52] H. Yoshida, T. Fukunaga, T. Hazama, M. Terasaki, M. Mizutani, M. Yamachi, *J. Power Sources* **1997**, *68*, 311.

[53] B. Ravdel, K. M. Abraham, R. Gitzendanner, J. DiCarlo, B. Lucht, C. Campion, *J. Power Sources* **2003**, *119-121*, 805.

[54] S. Leroy, H. Martinez, R. Dedryvère, D. Lemordant, D. Gonbeau, *Applied Surface Science* **2007**, *253*, 4895.

[55] R. Dedryvère, H. Martinez, S. Leroy, D. Lemordant, F. Bonhomme, P. Biensan, D. Gonbeau, *J. Power Sources* **2007**, *174*, 462.

[56] C. R. Yang, Y. Y. Wang, C. C. Wan, *J. of Power Sources* **1998**, *72*, 66.

[57] D. Aurbach, B. Markovsky, A. Shechter, Y. Ein-Eli, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 3809.

[58] R. Dedryvère, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Gireaud, J.-M. Tarascon, D. Gonbeau, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A 689.

[59] C. H. Chen, J. .Liu, K. Amine, *J. Power Sources* **2001**, *96*, 321.

[60] M. Moshkovich, M. Cojocaru, H. E. Gottlieb, D. Aurbach, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *497*, 84.

[61] R. Spotnitz, *J. Power Sources* **2003**, *113*, 72.

[62] J. Vetter, P. Novak, M. R. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, *J. Power Sources* **2005**, *147*, 269.

[63] D. Aurbach, B. Markovsky, A. Rodkin, E. Levi, Y. S. Cohen, H.-J. Kim, M. Schmidt, *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 4291.

[64] D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, G. Salitra, Y. Gofer, U. Heider, R. Oesten, M. Schmidt, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 1322.

[65] A. M. Andersson, D. P. Abraham, R. Haasch, S. MacLaren, J. Liu, K. Amine, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A1358.

[66] B. Markovsky, A. Rodkin, Y. S. Cohen, O. Palchik, E. Levi, D. Aurbach, H.-J. Kim, M. Schmidt, *J. Power Sources* **2003**, *119-121*, 504.

[67] G. Pistoia, A. Antonini, R. Rosati, D. Zane, *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 2683.

[68] D. P. Abraham, R. D. Twesten, M. Balasubramanian, I. Petrov, J. McBreen, K. Amine, *Electrochem. Comm.* **2002**, *4*, 620.

[69] M. Moshkovich, M. J. Cojocaru, H. E. Gottlieb, D. Aurbach, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *497*, 84.

[70] K. Edström, T. Gustafsson, J. O. Thomas, *Electrochim. Acta* **2004**, *50*, 397.

[71] H. Bryngelsson, M. Stjerndahl, T. Gustafsson, K. Edström, *J. Power Sources* **2007**, *174*, 970.

[72] F. Blanchard, PhD thesis, Université F. Rabelais, Tours **2004**.

[73] S.-B. Lee, S.-I. Pyun, *Carbon* **2002**, *40*, 2333.

[74] G. G. Amatucci, C. N. Schmutz, A. Blyr, C. Sigala, A. S. Gozdz, D. Larcher, J. M. Tarascon, *J. Power Sources* **1997**, *69*, 11.

[75] C. L. Campion, W. Li, B. L. Lucht, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A2327.

[76] C. P. Baskin, C. F. Bender, P. A. Kollman, *J. Amer. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5868.

[77] L. Zhang, S. Yan, R. I. Cukier, Y. Bu, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 3767.

[78] J. H. Payne, *J. Amer. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 947.

[79] C. B. Stubblefield, R. O. Bach, *J. Chem. Eng. Data* **1972**, *17*, 491.

[80] A. Rodriguez, J. Canosa, A. Dominguez, J. Tojo, *Fluid Phase Equilib.* **2002**, *198*, 95.

[81] K. Nasirzadeh, R. Neueder, W. Kunz, *J. Chem. Eng. Data* **2005**, *50*, 26.

[82] T. F. Tadros, *Colloid Stability - The Role of Surface Forces - Part I, Vol. 1*, WILEY-VCH, **2007**.

[83] C. C. Stephenson, H. P. Hopkins, C. A. Wulff, *J. Phys. Chem* **1964**, *68*, 1427.

[84] J. Jones, M. Anouti, M. Caillon-Caravanier, P. Willmann, D. Lemordant, *Fluid Phase Equilib.* **2009**, *285*, 56.

[85] Y. Wang, P. B. Balbuena, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9972.

[86] R. Naejus, C. Damas, D. Lemordant, R. Coudert, P. Willmann, *J. Chem. Thermodynamics* **2002**, *34*, 795.

[87] W. Ostwald, *Zeit. Phys. Chem* **1900**, *34*, 495.

[88] H. Freundlich, *Kolloidchemie, Akademischer Verlagsgeselschaft*, Leipzig, **1909**.

[89] W. T. Kelvin, *Philos. Mag.* **1871**, *42*, 448.

[90] K. Tasaki, A. Goldberg, J.-J. Lian, M. Walker, A. Timmons, S. J. Harris, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A1019.

[91] K. Tasaki, S. J. Harris, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 8076.

[92] R. Naejus, D. Lemordant, R. Coudert, P. Willmann, *J. Chem. Thermodynamics* **1997**, *29*, 1503.

[93] A. M. Christie, C. A. Vincent, *J. Phys. Chem* **1996**, *100*, 4618.

[94] L. M. Mukherjee, D. P. Boden, *J. Phys. Chem* **1969**, *73*, 3965.

[95] P. K. Muhuri, S. K. Ghosh, D. K. Hazra, *J. Chem. Eng. Data* **1993**, *38*, 242.

[96] *Handbook of Chemistry and Physics, 89th ed.*, **2009**.

[97] M. Lintuluoto, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2001**, *540*, 177.

[98] C. P. Baskin, C. F. Bender, P. A. Kollman, *J. Amer. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5868.

[99] S. J. Harris, A. Timmons, W. J. Pitz, *J. Power Sources* **2009**, *193*, 855.

[100] S. H. Smith, D. D. Williams, R. R. Miller, *J. Chem. Eng. Data* **1971**, *16*, 74.

[101] M. E. Taboada, D. M. Véliz, H. R. Galleguillos, T. A. Graber, *J. Chem. Eng. Data* **2005**, *50*, 187.

[102] D. C. Bradley, M. M. Faktor, *Nature* **1959**, *184*, 55.

[103] P. J. Wheatley, *Nature* **1960**, *185*, 681.

Annexes

Pureté des composés utilisés

Les solvants, les sels et les électrodes utilisés sont stockés dans une boîte à gants MBraun sous argon, avec une teneur en eau inférieure à 0,1 ppm. Tous les produits ont été fournis par Aldrich et sont de qualité anhydre (« battery grade »).

Type de composé	Nom du composé	Symbole	Pureté (%)
Solvants	Propylène carbonate	PC	99,7
	Ethylène carbonate	EC	99
	Diméthyl carbonate	DMC	99
	Diéthyl carbonate	DEC	99
	Vinylène carbonate	VC	97
Sels	Hexafluorophosphate de lithium	$LiPF_6$	99,99
	Fluorure de lithium	LiF	99
	Carbonate de lithium	Li_2CO_3	99
	Hydroxyde de lithium	LiOH	98
	Oxyde de lithium	Li_2O	97
	Méthanolate de lithium	$LiOCH_3$	98
	Ethanolate de lithium	$LiOC_2H_5$	95
Electrode	Lithium	Li	99,9

Composition des électrodes utilisées

Carbone graphite (SAFT) :

- 96 % graphite
- 4 % de liants : mélange de CMC (carboxyméthylcellulose) et de SBR (copolymère styrène-butadiène)

Oxyde de cobalt lithié : synthétisé en laboratoire

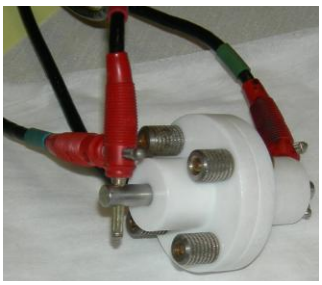
Appareils de mesure utilisés

- Spectrométrie d'absorption atomique : spectrophotomètre Thermo M Series FS 95 (λ_{Li} = 670,8 nm)
- Boîte à gants : Unilab de MBraun, atmosphère Argon, teneur en H_2O < 0,1 ppm
- Cyclage galvanostatique et voltammétrie cyclique : VMP et MPG2 de Biologic
- Spectroscopie d'impédance complexe : Solartron SI 1260
- Conductimétrie : Crison GLP 31, avec cellule de conductivité à électrodes de platine recouvertes de noir de platine (k = 0,1 ou 1 cm^{-1} selon l'échantillon analysé)
- Calorimétrie différentielle à balayage : DSC 6 de Perkin Elmer
- Rhéologie : rhéomètre rotatif cône-plan AR 1000 de TA Instruments
- Diffraction des rayons X : diffractomètre Bruker D8 à anticathode de cuivre (λ_{Cu} = 1,5418 Å)
- ATG-SM : SDT Q600 de TA Instruments et spectromètre de masse à triple quadripôle Varian 1200L, couplé à un chromatographe Varian CP3800.
- Microscopie électronique à balayage : Zeiss DSM 982 Gemini
- Granulométrie : granulomètre à diffraction laser Mastersizer 2000 de Malvern Instruments
- Désioniseur d'eau : système de purification Purelab Classic de ELGA (ρ = 18,3 MΩ.cm)

Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique, ou impédance complexe, repose sur l'analyse de l'impédance du système étudié en fonction de la fréquence du signal appliqué. Les mesures sont effectuées en balayant un spectre de fréquences de 10 à 10^7 Hz, avec une tension sinusoïdale de 10 mV. L'appareil utilisé pour les mesures est un Solartron SI 1260, relié à une cellule conçue spécialement pour mesurer la résistance d'échantillons liquides, placés entre deux électrodes bloquantes en acier inoxydable.

Photographie de la cellule d'analyse :



a) Détermination de la constante de cellule

La constante de cellule peut être déterminée de deux manières :

- en mesurant les dimensions l et S des électrodes :

$$k_{mesuré} = l / S = 0{,}0617\ cm^{-1}$$

- en analysant des solutions étalons de KCl, de concentrations 10^{-1} mol.L^{-1} et 10^{-2} mol.L^{-1}, dont les valeurs de conductivité sont connues à des températures fixées. Dans ce cas, la résistance mesurée permet de calculer le facteur géométrique k :

$$k_{analyse} = R \times \sigma = 0{,}0545\ cm^{-1}$$

C'est cette dernière valeur qui est utilisée puisqu'elle reflète le comportement réel de l'électrode.

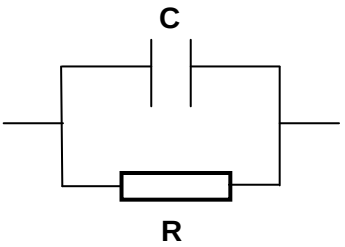
b) Détermination de la résistance des solutions

La détermination de la résistance d'un échantillon est basée sur l'exploitation du spectre d'impédance. Ce spectre prend la forme d'un diagramme de Nyquist, qui représente l'évolution de la partie imaginaire de l'impédance complexe Z'' en fonction de sa partie réelle Z', puisque Z = Z' + j Z''.

Les diagrammes se présentent soit sous la forme d'un demi-cercle (cas des solutions résistives : partie imaginaire non nulle), soit comme une droite coupant l'axe des abscisses Z' (cas des solutions conductrices : partie imaginaire nulle).

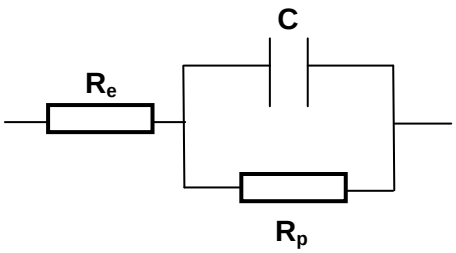
La valeur de la résistance de l'échantillon analysé correspond donc soit au diamètre du demi-cercle, soit au point d'intersection de la droite avec l'axe des réels, selon l'allure du spectre obtenu. Suivant la nature des solutions étudiées, et en particulier selon leurs propriétés conductrices, le circuit électrique équivalent auquel elles peuvent être assimilées diffère.

- Les échantillons conducteurs peuvent être assimilés à une résistance pure R en parallèle avec une capacité C :



Le diagramme de Nyquist présente alors l'allure d'une droite qui coupe l'axe des abscisses au point correspondant à la résistance R. La capacité, et donc la permittivité de ces solutions conductrices ne peut pas être déterminée avec ce type de diagramme de Nyquist.

- Les solutions résistives sont caractérisées par leur résistance R_e, (résistance de l'échantillon). On peut également caractériser la couche à l'interface électrode/solution par un circuit électrique en série avec R_e, composé de la capacité de double couche C en parallèle avec la résistance de l'interface, appelée résistance de polarisation R_p.



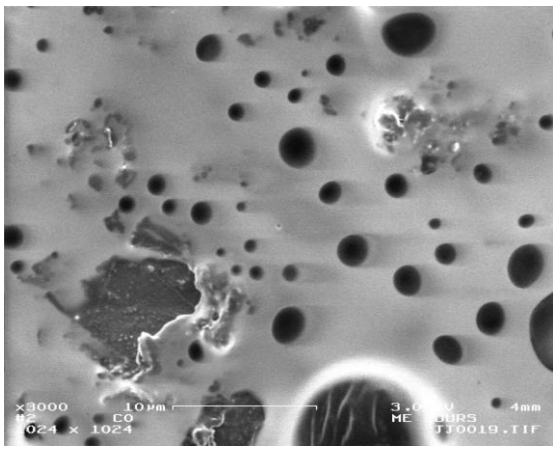
Le diagramme de Nyquist présente alors l'allure d'un demi-cercle qui coupe l'axe des abscisses aux points R_e à haute fréquence, et R_p à moyenne et basse fréquence. La capacité C est déterminée à partir de la fréquence f_0 au sommet du demi-cercle, par la relation :

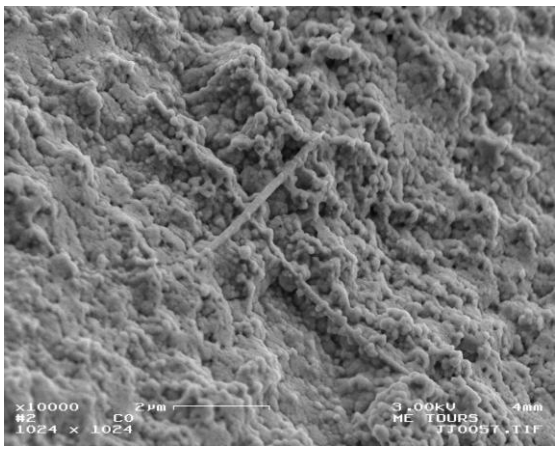
$$f_0 = \frac{1}{2\Pi.RC}$$

Clichés au MEB des électrodes après cyclage

a) Electrodes de graphite

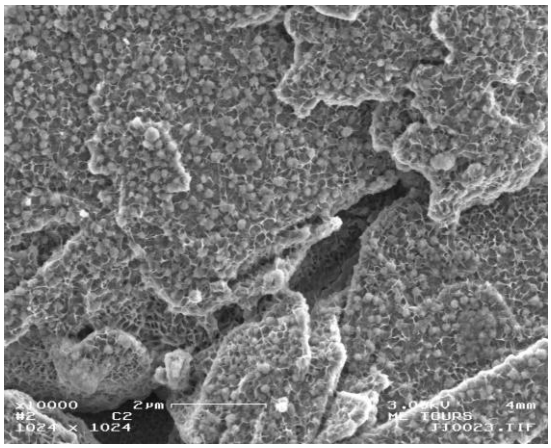
1- Electrolyte de référence

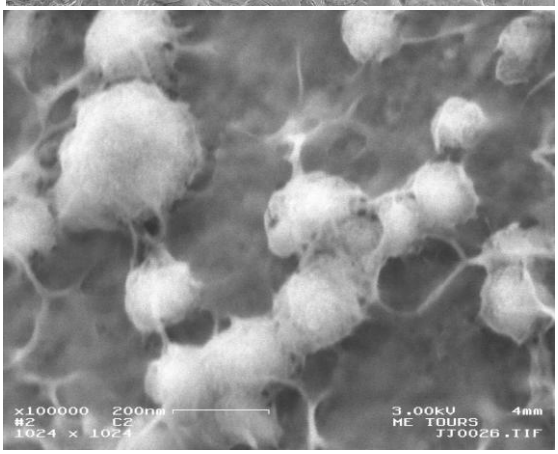


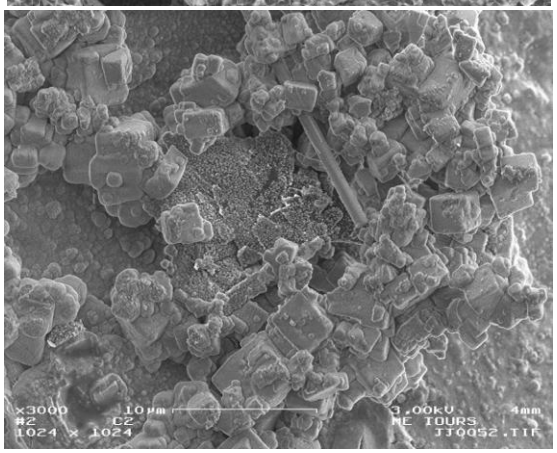


2- Electrolyte contenant 0,2 mol.L^{-1} de LiF

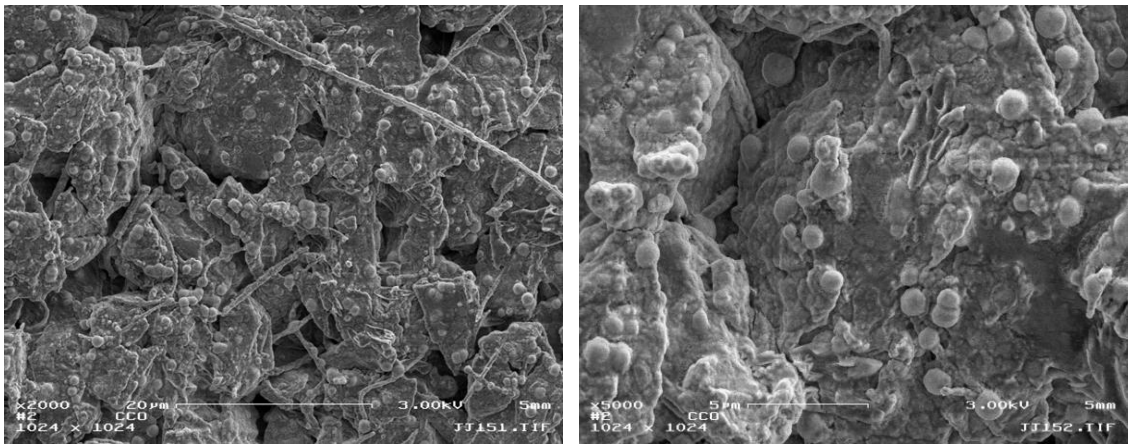




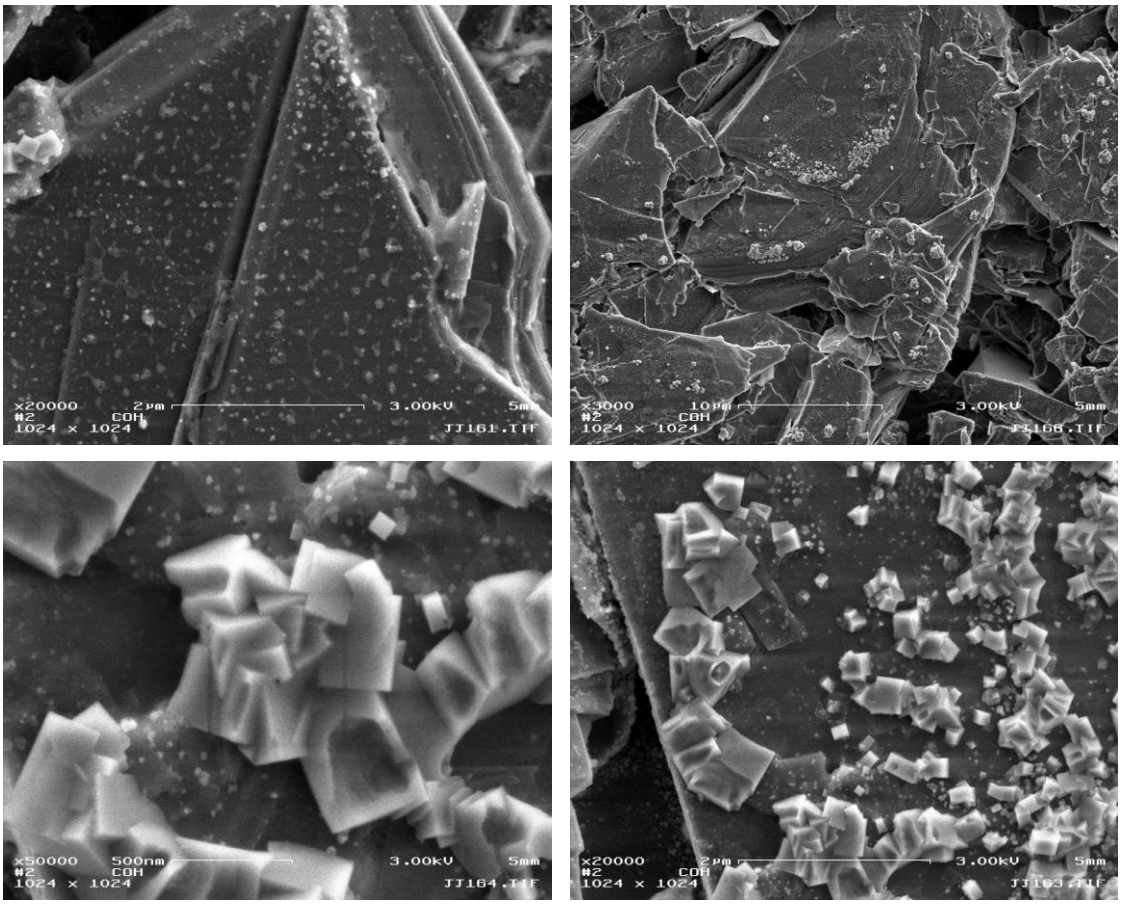




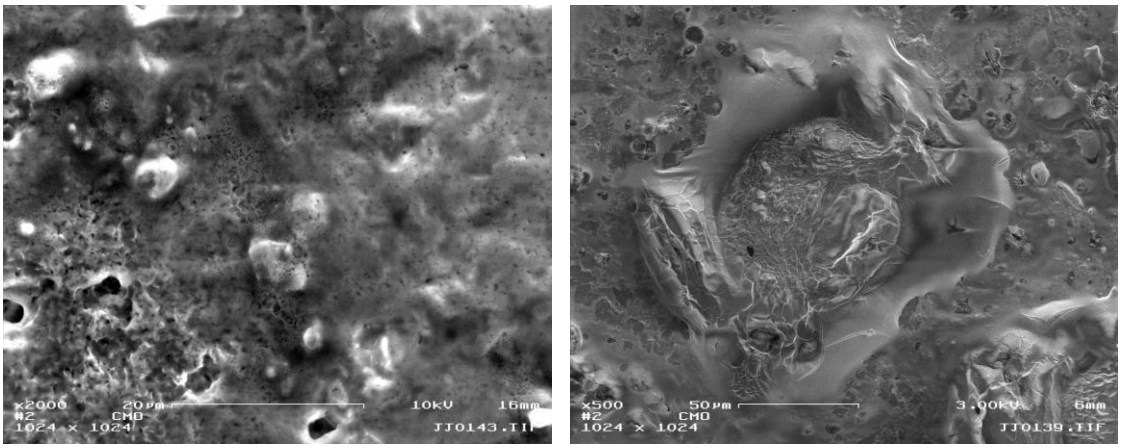
3- Electrolyte contenant $5{,}4.10^{-4}$ mol.L^{-1} de Li_2CO_3



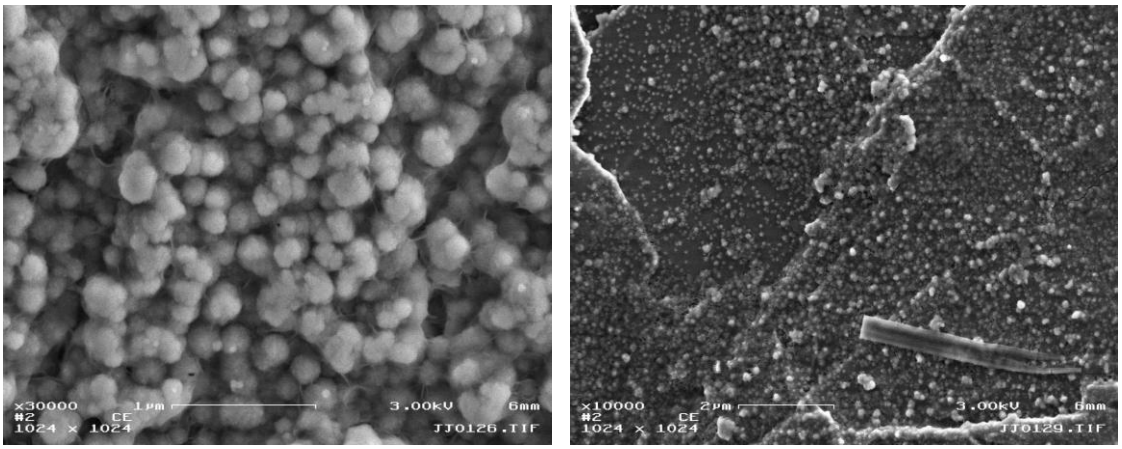
4- Electrolyte contenant 3.10^{-4} mol.L^{-1} de LiOH



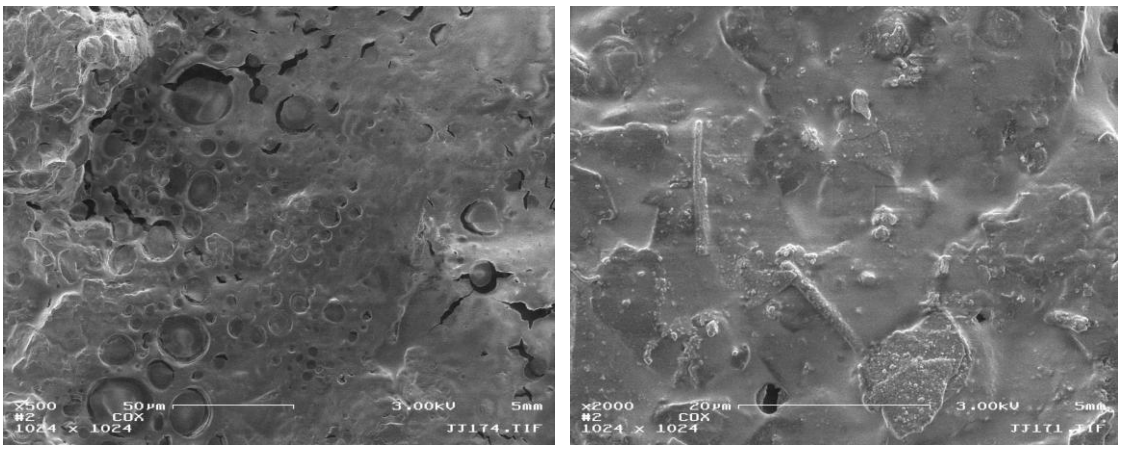
5- Electrolyte contenant $2,6.10^{-4}$ mol.L^{-1} de $LiOCH_3$



6- Electrolyte contenant $1,7.10^{-3}$ mol.L^{-1} de $LiOC_2H_5$

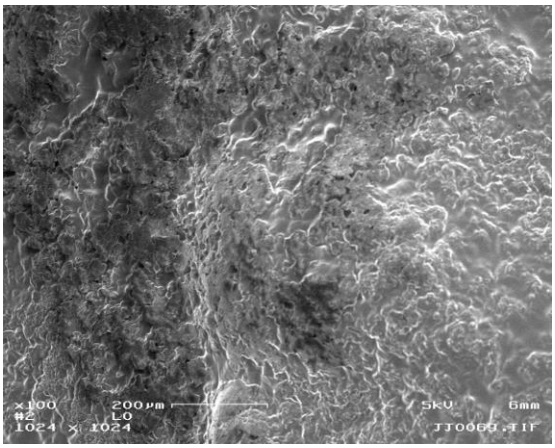


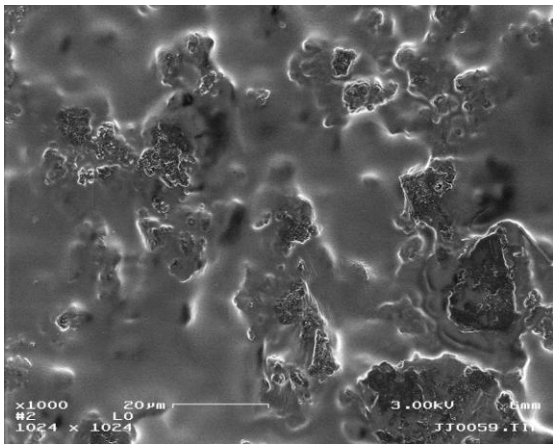
7- Electrolyte contenant $3,3.10^{-4}$ mol.L^{-1} de Li_2O



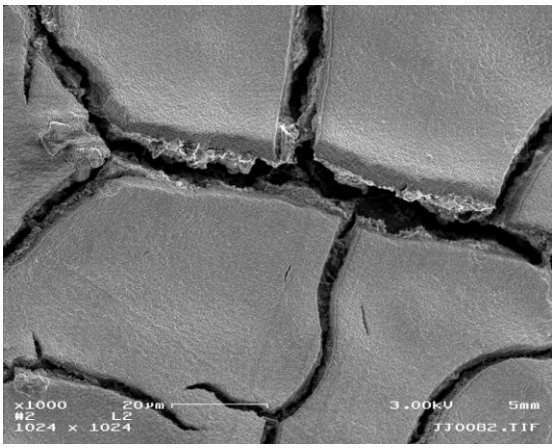
b) Electrodes de $LiCoO_2$

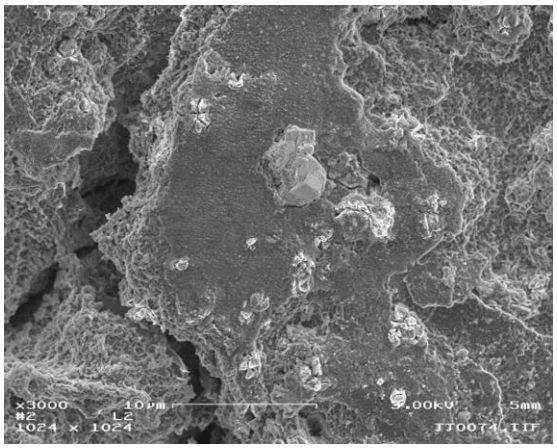
1- Electrolyte de référence

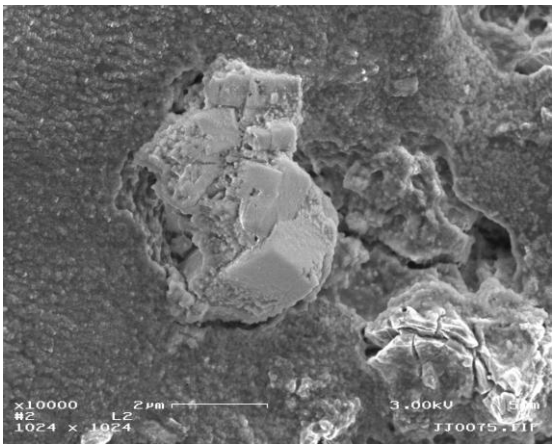


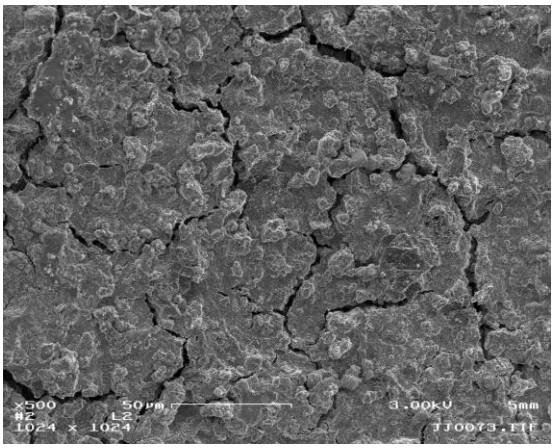


2- Electrolyte contenant 0,2 mol.L^{-1} de LiF

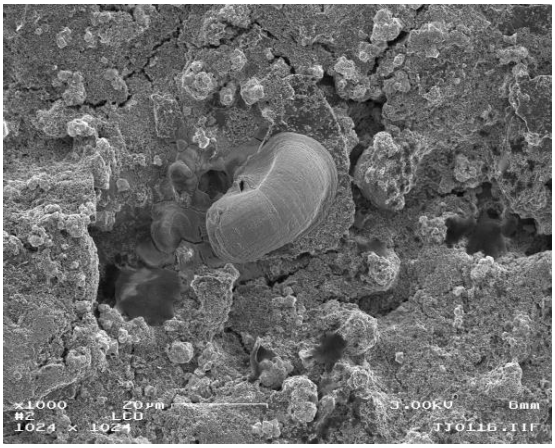


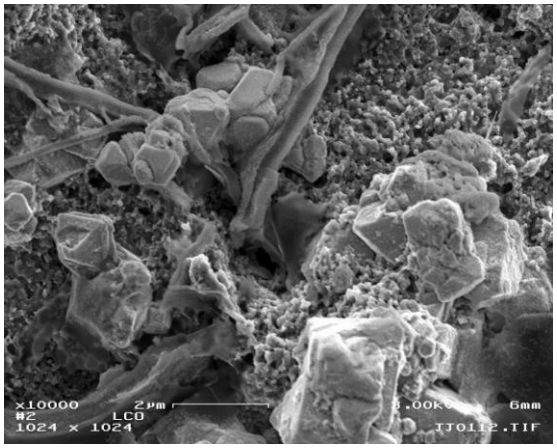




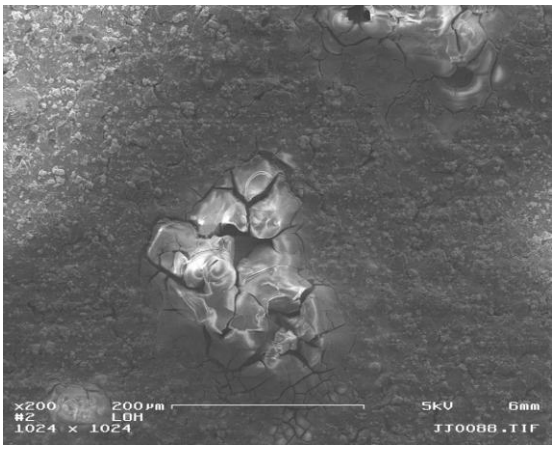


3- Electrolyte contenant $5,4.10^{-4}$ mol.L^{-1} de Li_2CO_3

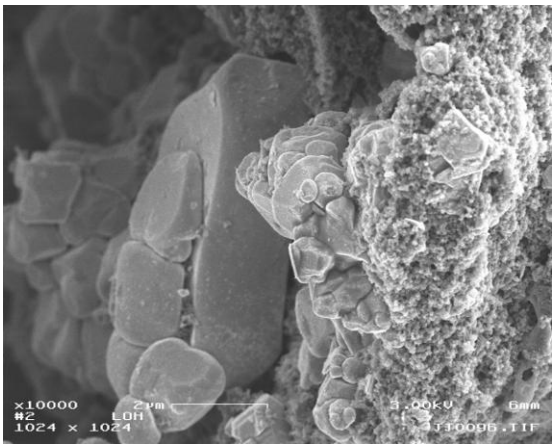


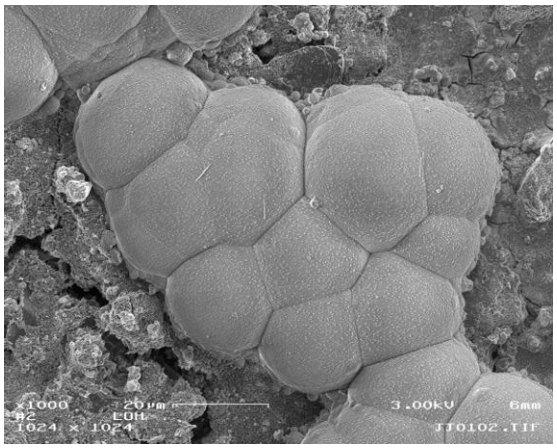


4- Electrolyte contenant 3.10^{-4} mol.L^{-1} de LiOH

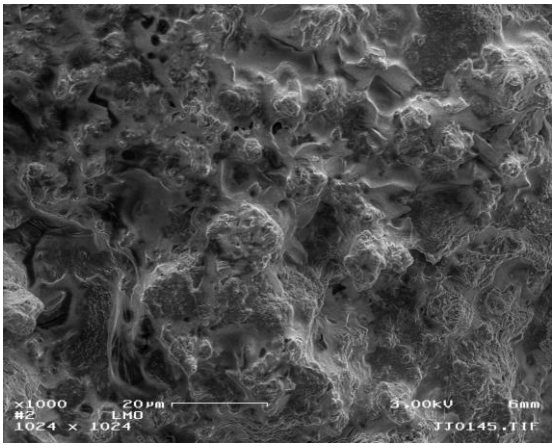


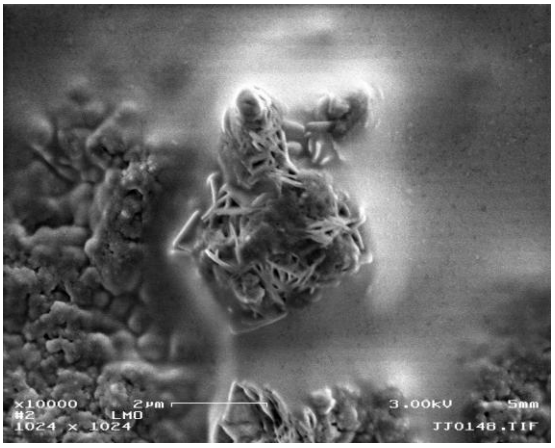




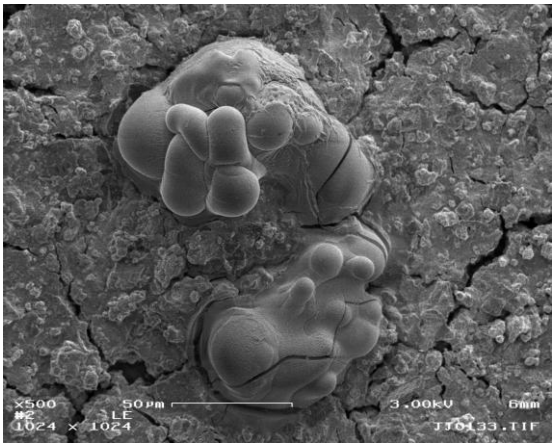


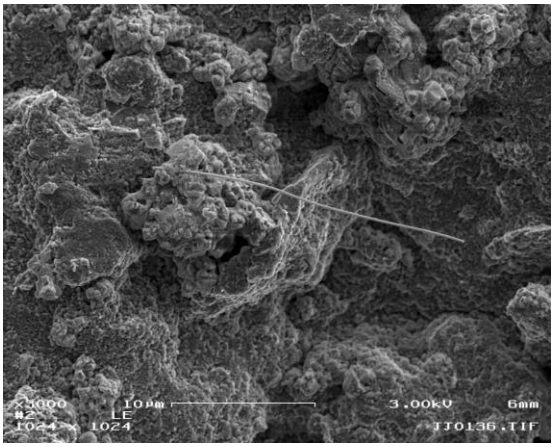
5- Electrolyte contenant 2,6.10^{-4} mol.L^{-1} de $LiOCH_3$



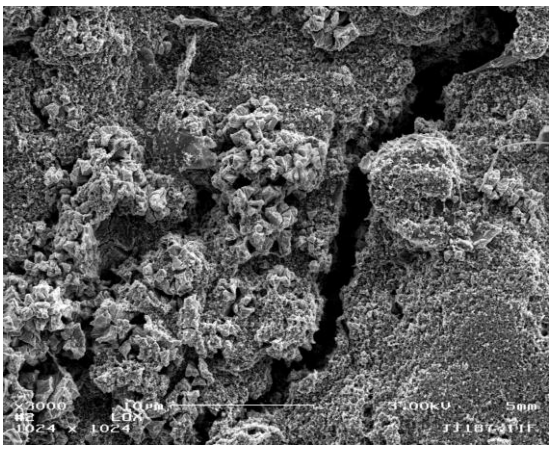


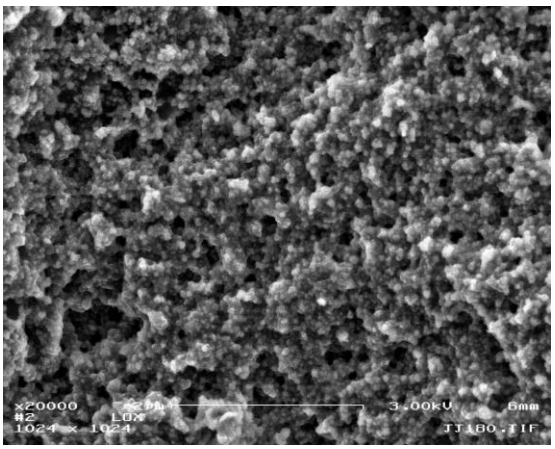
6- Electrolyte contenant 1,7.10^{-3} mol.L^{-1} de $LiOC_2H_5$





7- Electrolyte contenant 3,3.10^{-4} mol.L^{-1} de Li_2O





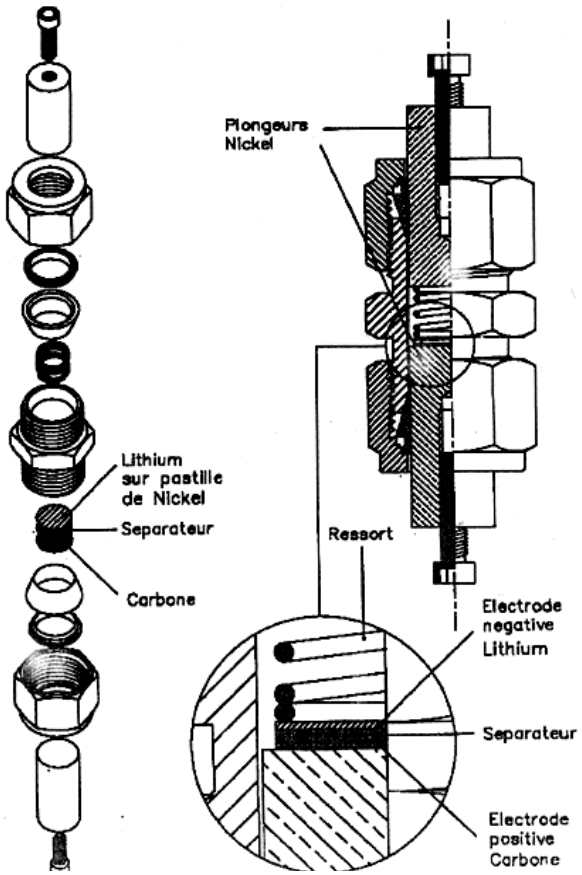
Demi-accumulateurs de type Swagelok®

Les cyclages galvanostatiques sont réalisés avec des cellules de type Swagelok car celles-ci sont réutilisables et démontables facilement. Ces cellules comportent les éléments suivants :

- ✓ une électrode positive,
- ✓ un séparateur en Celgard® 2325 (membrane de 25 µm en polyéthylène et polypropylène),
- ✓ un disque de papier Whatman, en fibre de verre borosilicaté de grade GF/C, imbibé d'électrolyte,
- ✓ une pastille de lithium métallique jouant le rôle d'électrode négative.

Les collecteurs de courant sont en acier inoxydable pour les électrodes de graphite et de lithium, et en aluminium pour les électrodes de $LiCoO_2$, tandis que le corps du Swagelok est en téflon PFA. L'électrolyte de référence utilisé (composition SAFT) est EC/PC/3DMC - $LiPF_6$ 1 mol.L^{-1} + 1% VC.

Schéma d'une cellule Li/C de type Swagelok



Cette étude a fait l'objet des publications suivantes :

- *Lithium fluoride dissolution equilibria in cyclic alkylcarbonates and water*, Jones, J.; Anouti, M.; Caillon-Caravanier, M.; Willmann, P.; Lemordant, D., *Journal of Molecular Liquids,* **2010**, 153, 146-152.
- *Thermodynamic of LiF dissolution in alkylcarbonates and some of their mixtures with water*, Jones, J.; Anouti, M.; Caillon-Caravanier, M.; Willmann, P.; Lemordant, D., *Fluid Phase Equilibria,* **2009**, 285, 56-62.
- *Gamma ray degradation of electrolytes containing alkylcarbonate solvents and a lithium salt*, Caillon-Caravanier, M.; Jones, J.; Anouti, M.; Montigny, F.; Willmann, P.; David, JP.; Soonckindt, S.; Lemordant, D., *Journal of Power Sources,* **2010**, 195, 614-620.

Ce travail a également fait l'objet de communications orales et par affiches :

- Communications orales :

  - **Journées d'Electrochimie 2009**, Sinaia (Roumanie), 6-10 juillet 2009. Jones, J.; Anouti, M.; Caillon-Caravanier, M.; Willmann, P.; Lemordant, D. « *Etude d'un électrolyte associé : le fluorure de lithium dans les milieux dipolaires aprotiques de type alkylcarbonate ».*

  - **Forum des Ecoles Doctorales Sciences et Technologies**, Université de Tours, 17 juin 2009. Jones, J.; Anouti, M.; Caillon-Caravanier, M.; Willmann, P.; Lemordant, D. "*Study of dissolution equilibrium for lithium fluoride in propylene and ethylene carbonate".*

  - **Journées de la Société Chimique de France Centre-Ouest**, Limoges, 11 décembre 2008. Jones, J.; Anouti, M.; Caillon-Caravanier, M.; Willmann, P.; Lemordant, D. « *Détermination de la solubilité du fluorure de lithium dans les alkylcarbonates PC et EC par absorption atomique ».*

- Communications par affiches :

  - **ISE 2010** (International Society of Electrochemistry), Nice, 26 septembre-1er octobre 2010. Jones, J.; Anouti, M.; Caillon-Caravanier, M.; Willmann, P.; Lemordant, D. "*Effect of SEI lithium salts on cyclability of lithium-ion batteries".*

  - **IMLB 2010** (International Meeting on Lithium Batteries), Montréal (Canada), 28 juin-2 juillet 2010. Jones, J.; Anouti, M.; Caillon-Caravanier, M.; Willmann, P.; Lemordant, D. "*Solubilization properties of LiF and other SEI lithium salts in alkylcarbonate solvents"*.

  - **Journées de la Société Chimique de France Centre-Ouest**, Orléans, 10-11 décembre 2009. Caillon-Caravanier, M.; Jones, J.; Anouti, M.; Willmann, P.; Lemordant, D. « *Le fluorure de lithium, un composé essentiel des couches de passivation dans les accumulateurs lithium-ion : étude de sa solubilité dans les solvants alkylcarbonates ».*

Jennifer JONES

Chimie-Physique des Interfaces et des Milieux Electrolytiques

Étude des interfaces électrodes/électrolyte et des phénomènes de solubilité dans l'accumulateur lithium-ion

Résumé

Le processus de vieillissement des accumulateurs lithium-ion est un facteur déterminant lors de leur utilisation pour des applications spatiales. Les couches de passivation présentes à la surface des électrodes, composées de différents sels et polymères, ont une grande influence sur les performances des batteries, en particulier en termes de cyclage et de durée de vie. La compréhension des phénomènes de dissolution et de précipitation des espèces présentes aux électrodes est donc essentielle pour appréhender le vieillissement des batteries. Dans un premier temps, les propriétés de solubilisation et de transport de ces espèces dans l'électrolyte ont été étudiées afin d'analyser leur comportement en solution. Les investigations ont ensuite porté sur l'influence de ces composés sur le cyclage des accumulateurs lithium-ion. Les résultats obtenus ont permis d'identifier les constituants des couches de passivation ayant un impact critique sur le fonctionnement des batteries, en vue d'optimiser les performances en vieillissement des systèmes existants.

Mots-clés : accumulateur lithium-ion, couche de passivation (SEI), solubilité, vieillissement, cyclage galvanostatique, LiF.

Abstract

The ageing process of lithium-ion batteries is a key issue for their use in space applications. The passivation layers deposited on the electrode surface are composed of various salts and of polymers, and hence, have a great impact on battery performances or on cycle life. The understanding of dissolution and precipitation phenomena of species deposited at the electrode surface is therefore essential to enlighten the ageing process in batteries. At first, solubilization and transport properties of organic or mineral lithium salts in the electrolyte were determined. Using solubility data, investigations were then carried out to study the effect of these compounds on cycling properties. It has been shown that if some lithium salts have a critical impact on the battery efficiency, others do not have any detrimental effect on battery capacity or faradic yield. As a conclusion, the dissolution with time of compounds belonging to the solid electrolyte interphase is an important parameter to take into account when studying battery ageing.

Keywords: Li-ion battery, solid electrolyte interphase (SEI), ageing, cycling ability, solubility, LiF.