

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES EXACTES ET DE LEURS APPLICATIONS

PAR

Lucille BODENES

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : **Chimie Physique**

Etude du vieillissement d'accumulateurs lithium-ion fonctionnant à haute température par Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS)

Soutenance prévue le : 21 décembre 2012

Membres du jury :

M ^{me} .	M. ANOUTI	Maître de Conférences HDR PCM2E, Université de Tours	Rapporteur
M.	L. STIEVANO	Professeur ICGM, Université de Montpellier II	Rapporteur
M ^{me} .	R. BADDOUR-HADJEAN	Directeur de Recherche au CNRS ICMPE	
M.	M. MENETRIER	Ingénieur de Recherche HDR ICMCB	
M.	F. FISCHER	Ingénieur Recherche et Développement SAFT, Bordeaux	
M.	H. MARTINEZ	Professeur IPREM, Université de Pau et Pays de l'Adour	Directeur de thèse
M.	R. DEDRYVERE	Maître de Conférences IPREM, Université de Pau et Pays de l'Adour	
M ^{me} .	D. GONBEAU	Directeur de Recherche au CNRS IPREM, Université de Pau et Pays de l'Adour	

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I

BIBLIOGRAPHIE

1. GENERALITES SUR LES BATTERIES	8
a. Les générateurs électrochimiques	8
b. Les batteries Lithium-ion	9
i. Principe de fonctionnement	9
ii. Paramètres influençant les performances électrochimiques.....	10
2. MATERIAUX D'ELECTRODE POSITIVE.....	12
a. Généralités sur les matériaux d'électrode positive	12
b. Grandes familles de matériaux d'électrode positive.....	13
c. Matériaux d'électrode positive pour les hautes températures.....	17
d. Composés à structure lamellaire de type $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$	19
i. Structure.....	19
ii. Compositions – Couples actifs.....	20
iii. Performances électrochimiques	20
iv. Matériaux surlithiés.....	21
v. Performances aux hautes températures	22
3. MATERIAUX D'ELECTRODE NEGATIVE	22
a. Composés carbonés	22

b.	Autres matériaux d'électrode négative	24
c.	Matériaux d'électrode négative pour les hautes températures.....	25
4.	ELECTROLYTE	26
a.	Les solvants organiques.....	27
b.	Les sels de lithium.....	30
c.	Electrolytes pour les hautes températures.....	31
i.	Stabilité des électrolytes à température élevée	31
ii.	Additifs pour les hautes températures	32
5.	INTERFACES ELECTRODE/ELECTROLYTE.....	33
a.	Interface électrode négative/électrolyte.....	33
i.	Généralités sur la SEI formée à l'interface matériau carboné/électrolyte	33
ii.	Particularités de la SEI formée à haute température.....	37
a.	Interface électrode positive/électrolyte	40
i.	Généralités sur l'interface électrode positive/électrolyte.....	40
ii.	Particularités de l'interface électrode positive/électrolyte à haute température	42
6.	CONCLUSION	42

CHAPITRE 2

ETUDE DE COMPOSES DE REFERENCE, CONSTITUANTS DES ACCUMULATEURS LITHIUM-ION ETUDIES

1.	CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE A RAYONNEMENT X	53
2.	ELECTRODE POSITIVE	57
a.	Caractérisation des constituants de l'électrode positive	57
i.	Matériaux actifs de type NMC.....	58
ii.	Liants	68

b.	Caractérisation des électrodes de départ.....	74
i.	Caractérisation XPS.....	74
ii.	Informations complémentaires	78
3.	ELECTRODE NEGATIVE	80
a.	Caractérisation du matériau actif	80
b.	Caractérisation des liants.....	81
c.	Caractérisation de l'électrode de départ.....	82

CHAPITRE 3

MECANISMES DE VIEILLISSEMENT DES ACCUMULATEURS LITHIUM-ION FONCTIONNANT A 85 ET 120°C

1.	SELECTION ET PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	89
a.	Echantillonnage bord/centre	89
b.	Effet du lavage des électrodes au solvant DMC.....	91
c.	Description des batteries analysées	96
2.	ETUDE DU VIEILLISSEMENT EN CYCLAGE A 85°C.....	98
a.	Batteries lithium-ion fonctionnant à 85°C : étude des mécanismes de vieillissement et des interfaces/électrolyte par spectroscopie photoelectronique à rayonnement X.....	98
b.	Amélioration des électrolytes et des couches de passivation pour un fonctionnement à 85°C.....	109
i.	Influence de la concentration en LiPF ₆ dans l'électrolyte.....	112
ii.	Influence de l'additif A1	114
3.	ETUDE DU VIEILLISSEMENT EN CYCLAGE A 120°C	119
a.	Batteries lithium-ion fonctionnant à très haute température : compréhension des mécanismes de vieillissement	120

b. Etude de la GENERATION 3 : vieillissement et améliorations par rapport aux générations précédentes	150
i. Etude de la GEN3	150
ii. Etude comparative des trois liants d'électrode positive	160

CONCLUSION GÉNÉRALE

ANNEXE

1. PRINCIPE GENERAL DE LA PHOTOEMISSION	172
2. MESURE EXPERIMENTALE DE L'ENERGIE DE LIAISON	173
3. PICS DE CŒUR.....	176
a. Caractéristiques générales	176
b. Déplacement chimique.....	177
c. Couplage spin-orbite.....	178
d. Effets d'état final	179
i. Relaxation	179
ii. Raies additionnelles.....	180
e. Intensités.....	182
4. SPECTRES DE VALENCE.....	184
5. APPAREILLAGE UTILISE.....	186
6. CONDITIONS D'ANALYSE POUR LES ECHANTILLONS	187
7. TRAITEMENT NUMERIQUE DES DONNEES XPS	188

INTRODUCTION GENERALE

L'agence internationale de l'énergie évalue à 16 milliards de TEP (tonnes équivalent pétrole) les besoins de notre planète en 2030. La raréfaction des combustibles fossiles (80% des ressources énergétiques) et leur impact sur l'environnement ont conduit depuis plusieurs années de nombreuses recherches qui privilégient les énergies plus respectueuses de l'environnement. Parmi celles-ci, les générateurs électrochimiques rechargeables occupent une place prépondérante depuis 20 ans. Ainsi, le développement de la technologie des batteries lithium-ion, commercialisées pour la première fois par Sony en 1991^a, connaît un essor important, de part leur grande densité d'énergie massique et volumique, leur durée de vie et leur fiabilité. Ce sont ces propriétés qui leur permettent aujourd'hui de dominer le marché puissance/énergie.

Compte-tenu de leurs performances, les accumulateurs lithium-ion occupent aujourd'hui une place majeure dans le domaine du stockage de l'énergie, dans lequel leurs applications sont multiples : tout d'abord pour des marchés à fort potentiel de développement, tels que l'électronique portable, les réseaux de distribution d'énergie intelligents ou « smart grids » ou encore les véhicules hybrides ou tout électriques. Il existe également des marchés dits « de niche », dont les applications « haute température » font partie. Parmi ces applications, on peut citer le forage pétrolier, où l'accumulateur placé sur la tête de forage permet d'alimenter les capteurs pour les mesures en fond de puits. Un autre exemple concerne l'alimentation du matériel dans les milieux médicaux confinés tels que les blocs opératoires, capables de supporter les procédures de stérilisation in-situ. Enfin, l'alimentation de capteurs pour la géolocalisation à distance de conteneurs de marchandises nécessite de remplacer les piles primaires aujourd'hui utilisées afin de diminuer les opérations de maintenance. Ces différents exemples qui nécessitent l'utilisation d'accumulateurs lithium-ion fonctionnant à haute température présentent néanmoins des spécifications propres à chaque application :

- L'application « forage pétrolier » requiert des températures de fonctionnement comprises entre 0°C (en surface) et 120 à 150°C (en fond de puits),
- L'application « médical » nécessite que l'accumulateur supporte la température de stérilisation, supérieure à 100°C,
- L'application « géolocalisation », pour laquelle l'accumulateur est soumis à des températures comprises entre -20 et 85°C.

D'un point de vue industriel, il apparaît donc particulièrement intéressant de développer des accumulateurs lithium-ion pouvant fonctionner à des températures élevées (entre 85 et 120°C), sachant qu'aujourd'hui les éléments commerciaux ne sont pas prévus pour fonctionner au-delà de 60°C.

D'un point de vue plus fondamental, le développement de connaissances sur le vieillissement à température élevée d'une batterie lithium-ion et sur les éventuelles réactions parasites résultantes apparaît comme un sujet d'importance. La complexité du travail provient de la constitution même d'un générateur électrochimique, capable de transformer réversiblement l'énergie chimique résultant de réactions d'oxydo-réduction en énergie électrique. En effet, celui-ci est constitué de deux électrodes séparées par un électrolyte liquide (sel de lithium et solvants) et un séparateur qui évite le contact électrique entre les électrodes. Celles-ci sont elles-mêmes composées d'un mélange de matériau actif, de liant et éventuellement d'additif. Le comportement en température de ces éléments constitutifs, dont les caractéristiques chimiques, structurales et électroniques sont très différentes, constitue donc un sujet riche et complexe. Dans le cadre de ce travail, l'électrode positive est constituée d'un matériau actif lamellaire de type $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y)\text{O}_2$, dont la structure est a priori stable à 120°C, du liant PolyFluorure de Vinylidène (qui assure la cohésion mécanique de l'électrode et son adhésion au collecteur de courant), et d'un additif conducteur (noir de carbone). L'électrode négative est formée d'un matériau actif carboné à base de graphite et des liants CMC (CarboxyMéthylCellulose) et SBR (Styrène Butadiène Rubber), qui permettent la préparation de l'électrode en phase aqueuse tout en assurant une bonne dispersion de la matière active, et son adhésion au collecteur de courant. Enfin, l'électrolyte est constitué d'un mélange de solvants organiques (carbonates cycliques et linéaires), d'un sel de lithium LiPF_6 , et de l'additif Carbonate de Vinylène. L'ensemble de ces composants sont classiquement utilisés pour la fabrication de batteries lithium-ion.

C'est dans ce contexte qu'a été mené ce travail de thèse, qui s'est déroulée principalement au sein de l'Equipe de Chimie-Physique de l'Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux (IPREM) de Pau. Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un projet (« HT-Lion » : Accumulateurs Li-ion fonctionnant à haute température) financé par l'Agence Nationale de la Recherche et plus spécifiquement au sein de la thématique concernant le stockage innovant de l'énergie. Trois partenaires sont impliqués :

- l'entreprise SAFT, coordinatrice du projet, a fabriqué et effectué les tests électriques sur les prototypes d'accumulateurs lithium-ion sélectionnés pour cette étude.
- l'institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) a réalisé la caractérisation structurale (par Diffraction des Rayons X), microscopique (Microscopie Electronique à Balayage) et spectroscopique (Résonance Magnétique Nucléaire) des électrodes brutes et cyclées dans les conditions de température fixées par l'étude.

- l'IPREM-ECP, qui a développé depuis plusieurs années une expertise dans le domaine des interfaces électrode/électrolyte, en s'appuyant principalement sur les données issues de la Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS). La nature chimique et les processus de formation de ces interfaces jouent un rôle majeur sur les performances électrochimiques des accumulateurs lithium-ion. Le fonctionnement optimal des batteries est en effet lié à leur bonne cyclabilité, déterminée par la réversibilité maximale de l'insertion des ions Li^+ dans les matériaux d'électrode positive et négative. Cette réversibilité est gouvernée par la structure électronique et cristallographique des matériaux d'électrode, mais est également liée aux interfaces électrode/électrolyte : lors des processus électrochimiques, une couche de « passivation » issue des produits de réduction de l'électrolyte se forme à la surface de l'électrode négative. Dans le cas idéal, cette couche est isolante électronique et conductrice ionique, et sa formation permet d'empêcher la réaction de dégradation de l'électrolyte. En pratique, selon la nature des espèces qui la compose, elle peut contribuer à l'augmentation de la résistivité de l'électrode (mauvaise conductivité ionique) ou à la chute de capacité de l'accumulateur si elle est instable. Un phénomène similaire est observé à l'électrode positive. La formation de ces couches de passivation et leur stabilité ont donc une influence majeure sur les performances électrochimiques des accumulateurs lithium-ion : il apparaît ainsi primordial de déterminer l'influence de l'augmentation de la température sur les propriétés des interfaces électrode/électrolyte.

Ce travail de thèse a été majoritairement réalisé sur la base d'études physico-chimiques de surface par Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X. L'XPS est une technique d'extrême surface (profondeur d'analyse d'environ 5 nm) non destructive, qui fournit, via l'étude haute résolution des pics de cœur, des informations sur les environnements des atomes à l'échelle locale, sur leur degré d'oxydation et sur les transferts électroniques. Par conséquent, l'XPS une technique de choix pour l'analyse de la surface des électrodes brutes et des électrodes cyclées : elle permet en effet d'obtenir des informations sur les matériaux actifs et sur leur vieillissement après cyclage à haute température, de déterminer la nature chimique des espèces des couches interfaciales et leur évolution selon la température de fonctionnement de l'accumulateur.

Les objectifs de cette thèse sont, dans un premier temps, la compréhension des mécanismes de vieillissement liés au cyclage des accumulateurs à 85 et à 120°C, et

l'identification des rôles respectifs des matériaux d'électrode, des liants, de l'électrolyte et des couches de passivation. Ces résultats permettront dans un second temps de proposer une amélioration du choix des composants de la batterie afin d'obtenir de meilleures performances électrochimiques pour des températures de fonctionnement supérieures à 85°C.

Ce manuscrit s'organise en trois chapitres :

Le premier chapitre présente des généralités sur le fonctionnement des batteries lithium-ion. Le but de cette thèse étant l'identification des composants limitant les performances des accumulateurs à haute température, un état des connaissances sur les différents constituants connus et sur les interfaces électrode/électrolyte est dressé. Les résultats de la littérature concernant leur vieillissement ou leurs propriétés pour des températures supérieures à 60°C sont également reportés.

Le second chapitre s'intéresse à la caractérisation des constituants des accumulateurs étudiés au cours de cette thèse. Si la Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X (XPS) constitue la technique d'analyse privilégiée au cours de ce travail, différentes techniques complémentaires menées dans le cadre de collaborations avec l'ICMCB de Bordeaux sont venues enrichir les résultats obtenus. La caractérisation des composants de chaque électrode, mais également des électrodes complètes (dites « électrodes de départ ») avant cyclage à haute température a été effectuée. Au cours de l'évolution du projet, le choix des composants visant à de meilleures performances a donc pu être déterminé : plusieurs compositions de matériau actif d'électrode positive, de type $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$, et plusieurs types de liants d'électrode positive ont ainsi été testés. Ces données de référence concernant les électrodes de départ permettront par la suite d'identifier les évolutions de leur surface liées au cyclage à haute température.

Le troisième chapitre de cette thèse s'intéresse à l'étude du vieillissement des batteries lithium-ion fonctionnant à haute température : 85 et 120°C. Il regroupe l'ensemble des résultats des études en cyclage ou en stockage des différentes générations d'accumulateurs décrites dans le second chapitre. L'identification des phénomènes de vieillissement associés au cyclage à 85°C est accompagnée de l'étude de l'influence de la composition de l'électrolyte à cette température. La suite de ce chapitre reporte les mécanismes impliqués dans la baisse des performances électrochimiques des accumulateurs lithium-ion cyclés à 120°C, et propose, dans but d'y remédier, une amélioration de la formulation de l'électrode positive.

^a Sony Inc. JEC Batt. Newsletter 2, (1994) 31.

CHAPITRE I

BIBLIOGRAPHIE

1. Généralités sur les batteries

a. Les générateurs électrochimiques

Un générateur électrochimique désigne un système qui permet de fournir de l'énergie électrique à partir d'une réaction chimique. On peut séparer les générateurs électrochimiques en deux catégories :

- D'une part les générateurs dits « primaires » ou piles, qui ne peuvent fournir de l'énergie qu'au cours d'une décharge unique.
- D'autre part, les générateurs dits « secondaires » ou accumulateurs électrochimiques qui peuvent être rechargés après leur décharge.

Plusieurs grandeurs permettent de quantifier les performances d'un accumulateur électrochimique.

La capacité Q (mAh) décrit la quantité totale de charge électrique qui peut être délivrée par le générateur. On parle de capacité massique (mAh/g) ou de capacité volumique (mAh/L) selon qu'elle se rapporte à la masse ou au volume du système. La gamme de tension dans laquelle l'accumulateur est cyclé influence la capacité : une fenêtre de potentiel plus large sera le siège de réactions d'oxydo-réduction plus étendues. L'augmentation de la capacité peut cependant s'accompagner de pertes de réversibilité au cours du cyclage. Le courant (régime) de charge et décharge peut également influencer la capacité, pour des raisons de limitation cinétique (diffusion trop lente, ou hétérogène).

L'énergie E (Wh) délivrée par l'accumulateur dépend de sa capacité et de sa tension de cellule selon l'équation suivante :

$$E = Q \times U$$

Comme pour la capacité, on peut parler d'énergie massique ou volumique. Cette grandeur représente la quantité d'énergie que l'accumulateur peut délivrer au cours de sa décharge.

Le diagramme de Ragone (Figure I. 1) permet de comparer les différents types d'accumulateurs électrochimiques en traçant la puissance spécifique (puissance par unité de masse) en fonction de l'énergie spécifique pour les systèmes existants.

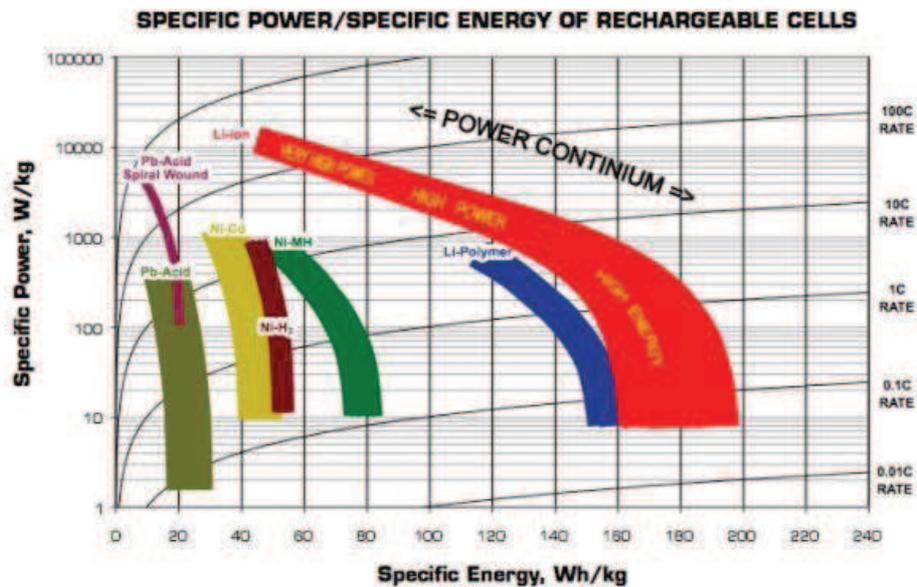


Figure I. 1 . Diagramme de Ragone pour différents types d'accumulateurs électrochimiques[1].

Deux paramètres permettent d'évaluer les limites de fonctionnement d'un accumulateur électrochimique :

- La durée de vie en cyclage indique le nombre de cycles de charge/décharge que peut subir une batterie avant d'atteindre une capacité minimum limite définie par le constructeur (selon un certain pourcentage de la capacité initiale).
- L'autodécharge est un phénomène qui implique une décharge de l'accumulateur lorsque celui-ci n'est pas en fonctionnement, dû à des réactions non désirées. Elle se mesure en perte de capacité ou d'énergie par unité de temps.

b. Les batteries Lithium-ion

i. Principe de fonctionnement

Les batteries lithium-ion sont constituées d'une électrode positive à haut potentiel et d'une électrode négative à bas potentiel, généralement des matériaux hôtes pour les ions lithium, et séparées par un électrolyte conducteur ionique. Les batteries lithium-ion rechargeables impliquent un phénomène réversible d'insertion/extraction du lithium aux électrodes pendant le processus de charge/décharge. Les ions Li^+ sont ainsi échangés entre les deux électrodes de la batterie via l'électrolyte tandis que les électrons transitent par le circuit extérieur de manière à assurer la continuité électrique (Figure I. 2). Pour garantir la faisabilité de ces échanges, la force électromotrice de la cellule doit être suffisante, d'où le choix d'une

électrode négative à bas potentiel associée à une électrode positive à haut potentiel. En décharge, les réactions d'oxydo-réduction sont ainsi spontanées : les ions lithium et les électrons sont produits à l'électrode négative (anode) et sont insérés dans le matériau d'électrode positive (cathode) en transitant par l'électrolyte pour les ions et par le circuit externe pour les électrons qui produisent le courant électrique. Pour charger la batterie, il est nécessaire d'apporter une énergie extérieure afin d'inverser les réactions précédemment décrites. L'énergie est alors stockée sous forme électrochimique.

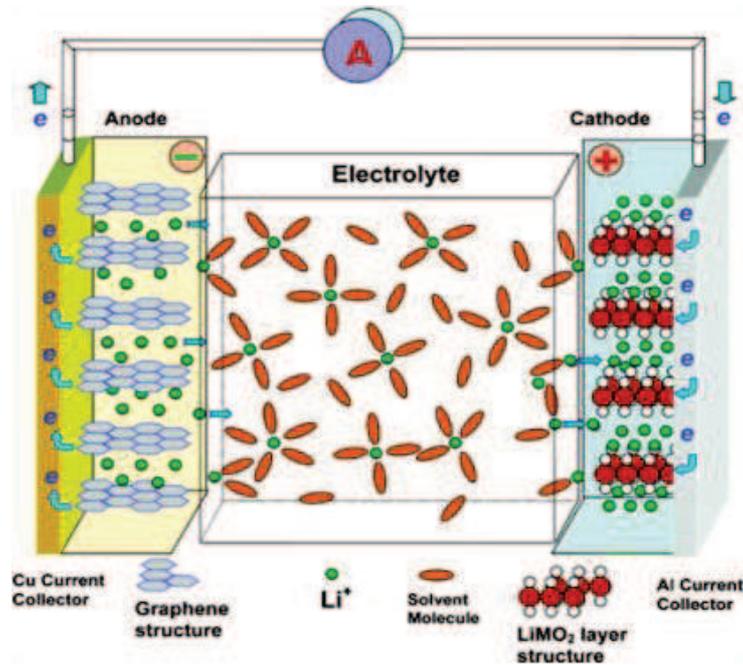


Figure I. 2. Principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion.

ii. Paramètres influençant les performances électrochimiques

○ Matériaux d'électrode

Au regard du paragraphe précédent, il apparaît évident que les performances d'un accumulateur lithium-ion dépendent fortement du choix des matériaux d'électrodes, puisque leur potentiel de travail (potentiel d'insertion/extraction des ions Li^+) détermine la force électromotrice du système et par conséquent l'énergie électrique susceptible d'être récupérée. Il convient de rappeler que le potentiel d'un matériau dépend à la fois de sa structure cristallographique et de la position du dernier niveau électronique occupé (niveau de Fermi). La capacité massique du matériau (en Ah.kg^{-1}) est un second critère de choix. Elle dépend de la quantité d'électrons stockée par groupement formulaire, de la masse molaire du matériau.

La Figure I. 3 présente un diagramme classant les matériaux actifs d'électrodes positive et négative les plus courants en fonction de leur potentiel par rapport au lithium et de leur capacité. La plupart d'entre eux seront détaillés dans les paragraphes 2 et 3 concernant les matériaux d'électrodes.

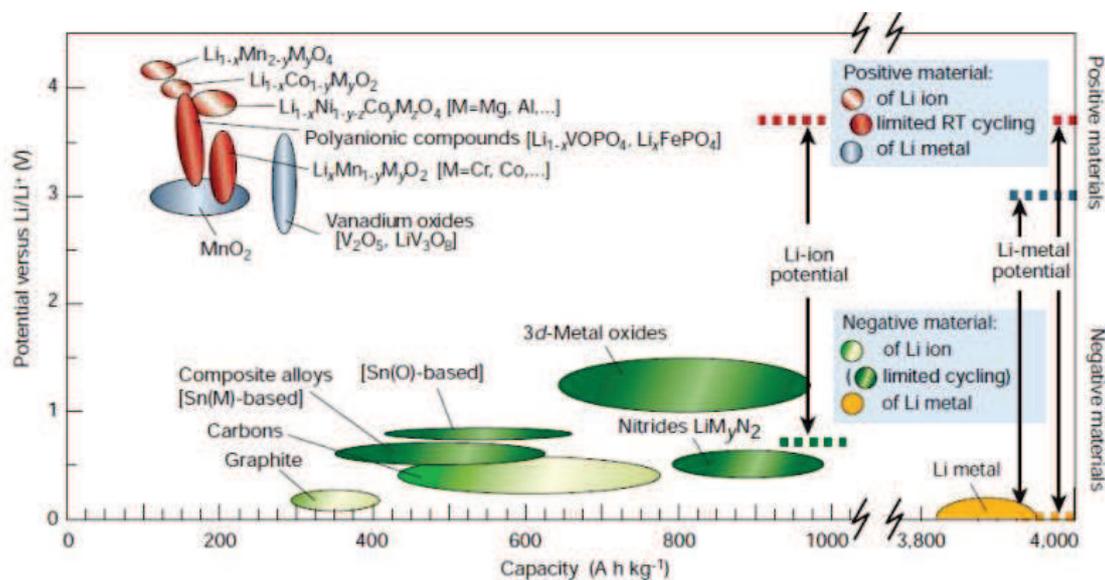


Figure I. 3. Matériaux actifs d'électrodes positive et négative actuellement utilisés ou en cours d'étude, représentés en fonction de leur potentiel (par rapport à Li/Li⁺) (V) et de leur capacité (A.h.kg⁻¹) [3].

○ Formulation des électrodes

Les performances de la batterie dépendent non seulement des propriétés intrinsèques des matériaux actifs, mais également de la formulation des électrodes. Les propriétés des particules, à savoir leur taille, leur distribution, leur forme ou encore la taille des particules primaires, ont par exemple une influence notable.

De plus, pour assurer l'adhésion des particules de matière active au collecteur de courant (typiquement constitué d'aluminium pour l'électrode positive et de cuivre pour l'électrode négative), il est nécessaire d'ajouter un liant au matériau actif. Enfin, l'addition d'un élément conducteur électronique est généralement indispensable lors de la formulation de l'électrode positive, dont le matériau actif a une conductivité intrinsèque insuffisante.

○ Interfaces

L'intérêt des systèmes lithium-ion est explicité par Dahn et *al.* en 1990, année où Sony commercialise les premières batteries à base de LiCoO₂ et de carbone, puisqu'ils décrivent le principe de l'intercalation du lithium dans les électrodes négatives à base de graphite, et l'influence de l'électrolyte [5] : les solvants de l'électrolyte se réduisent à la surface de l'électrode carbonée conduisant à la formation d'un film protecteur constitué des produits de

décomposition, qui empêche la décomposition continue de l'électrolyte une fois l'électrode recouverte. Par conséquent, la nature chimique des solvants de l'électrolyte influence les propriétés de ce film protecteur. Ce film doit à la fois être un conducteur ionique et un isolant électronique. Dans le cas idéal, cette décomposition n'intervient qu'au cours de la première charge et l'électrode carbonée peut donc être cyclée plusieurs fois dans l'électrolyte sans qu'il soit consommé au fur et à mesure, en maintenant une capacité stable.

Par analogie avec les travaux de Peled et *al.*, qui décrivent le phénomène de passivation à la surface des électrodes négatives de lithium métallique [6], Dahn a également nommé la couche de passivation formée à la surface des électrodes carbonée « Solid Electrolyte Interphase » (SEI) [5].

2. Matériaux d'électrode positive

a. Généralités sur les matériaux d'électrode positive

Un des principaux challenges pour l'amélioration des performances des batteries lithium-ion réside dans le choix d'un matériau d'électrode positive approprié, car il joue un rôle déterminant en termes de coût, de sécurité, d'énergie et de puissance de la batterie.

Le matériau d'électrode positive doit inévitablement être initialement lithié, car l'électrode joue le rôle de « réservoir » d'ions Li^+ pour la batterie. Ce sont souvent des oxydes de métaux de transition, qui peuvent être oxydés à un degré d'oxydation plus élevé lorsque le lithium est désinséré [7, 8].

Les conditions requises pour un bon matériau d'électrode positive sont donc :

- Le matériau $\text{Li}_x\text{M}_y\text{X}_z$ ($\text{X}=\text{anion}$) doit présenter un potentiel chimique faible par rapport au lithium en décharge et élevé en charge pour maximiser le potentiel de la cellule. Cela implique que l'ion du métal de transition M^{n+} soit à un degré d'oxydation élevé en décharge et faible en charge.
- Le composé d'intercalation doit également permettre l'insertion/désinsertion d'un grand nombre d'ions lithium par unité formulaire (dépendant du nombre de sites du Li et des nombres d'oxydation possibles pour le métal de transition) afin d'assurer la capacité élevée du matériau.
- L'insertion/désinsertion du Li doit être réversible et accompagnée de pas ou peu de changements structuraux pour une bonne durée de vie de la batterie.

- Le matériau doit permettre une bonne mobilité des ions lithium et des électrons afin de minimiser la polarisation, particulièrement à taux de charge/décharge élevés. Cette propriété dépend de la structure cristalline, de la configuration électronique, de l'interconnexion des sites du lithium.
- Enfin, le matériau doit être bon marché, écologiquement acceptable, thermiquement et chimiquement stable.

b. Grandes familles de matériaux d'électrode positive

○ Composés à structure lamellaire

Les oxydes de métaux de transition, de formule générale LiMO_2 , sont de bons candidats de matériau d'électrode positive pour les batteries lithium-ion. Ces composés cristallisent dans une structure lamellaire de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (structure rhomboédrique) comme représenté sur la Figure I.4. Les ions Li^+ et M^{3+} occupent par couches successives les sites octaédriques du réseau cubique faces centrées de l'oxygène (cette structure est dite O3 car les ions Li^+ occupent des sites octaédriques et qu'on trouve 3 feuillets MO_2 par maille élémentaire). Cette structure, avec les feuillets MO_2 liés entre eux de manière covalente, permet une insertion/extraction réversible des ions Li^+ des plans de lithium. Leur déplacement entre les couches de MO_2 permet une diffusion bidimensionnelle rapide des ions, et l'arrangement des octaèdres MO_6 avec une interaction M-M directe assure une bonne conductivité électronique.

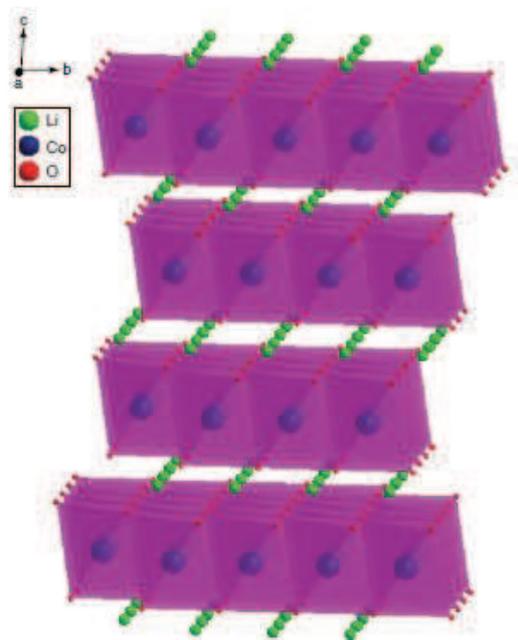


Figure I.4. Structure cristalline de LiCoO_2 (type $\alpha\text{-NaFeO}_2$) [2].

Le composé de référence dans les batteries lithium-ion commerciales est l'oxyde de cobalt LiCoO_2 , privilégié pour son potentiel moyen de 3,9V/Li, sa bonne durée de vie et sa synthèse aisée [9]. Sa capacité théorique est de 274 mAh.g^{-1} mais en pratique la capacité massique atteint seulement 140 mAh.g^{-1} car la structure du composé est chimiquement instable lorsque plus de la moitié du lithium est désintercalé [10]. Plusieurs raisons ont été évoquées pour expliquer la dégradation de ce matériau au cours du cyclage. L'une d'entre elles est la possible dissolution du cobalt dans l'électrolyte [11]. Parmi les autres raisons, on relève également une évolution importante du paramètre de maille lorsque le taux de lithium intercalé change [12], ce qui peut conduire à l'apparition de micro-fissures au niveau des particules de matière active [13]. Un enrobage de la surface du matériau par un oxyde nanostructuré tel que Al_2O_3 ou TiO_2 , appelé « coating », permet d'améliorer sa stabilité chimique et ainsi d'augmenter sa capacité massique jusqu'à environ 200 mAh.g^{-1} (soit environ 0,7Li extrait par atome de cobalt). Ce matériau présente cependant quelques inconvénients, comme un prix élevé et une toxicité non négligeable qui incombent à la présence du cobalt.

Pour remédier à ces inconvénients, un composé alternatif isostructural de LiCoO_2 a été largement étudié : LiNiO_2 , qui est en effet moins cher et moins toxique que ce dernier. Il présente également une meilleure stabilité chimique que LiCoO_2 grâce à un recouvrement moindre de la bande 3d de $\text{Ni}^{3+/4+}$ sur la bande 2p de O_2^- . Cependant, ce matériau est peu utilisé car il présente une forte perte de capacité au cours du cycle charge/décharge. Des ions Ni^{2+} , dont la présence est inhérente au mode de synthèse du matériau, occupent les sites destinés au lithium et provoquent une distorsion dite Jahn-Teller de la structure qui trouble le processus d'insertion/désinsertion du lithium [14].

La substitution partielle du nickel par du cobalt dans ce type de matériau permet cependant de diminuer la présence de ces ions Ni^{2+} interfeuilletés et ainsi d'améliorer la capacité réversible du matériau (jusqu'à environ 180 mAh.g^{-1}), pour aboutir à un compromis entre les propriétés de LiCoO_2 et de LiNiO_2 [8].

Enfin, les matériaux de type $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$, dits NMC, sont également une alternative à l'utilisation du matériau LiCoO_2 : leurs bonnes performances en cyclage font qu'ils sont aujourd'hui les matériaux d'électrode positive les plus couramment utilisés. Leurs propriétés seront détaillées dans le paragraphe consacré aux matériaux d'électrode positive pour les hautes températures.

- Composés à structure spinelle

Une autre famille de composés matériaux potentiels pour l'électrode positive sont les oxydes de formule LiM_2O_4 ($M = \text{Ti}, \text{V}$ et Mn) qui cristallisent dans une structure spinelle ($Fd-3m$) (Figure I. 5). Le plus courant de ces composés est l'oxyde de manganèse LiMn_2O_4 qui présente une capacité massique plus faible que les oxydes lamellaires (environ 120 mAh.g^{-1}) mais un potentiel supérieur à 4 V [7]. Le manganèse occupe les sites octaédriques tandis que les sites tétraédriques sont occupés par le lithium [15]. Dans ce cas, les chemins pour la lithiation/délithiation sont organisés en un réseau à 3 dimensions de tunnels, au contraire de la structure $\alpha\text{-NaFeO}_2$ où les ions diffusent entre des feuilletts. Ce matériau est d'autant plus intéressant que le manganèse est moins coûteux et moins toxique que le cobalt ou le nickel.

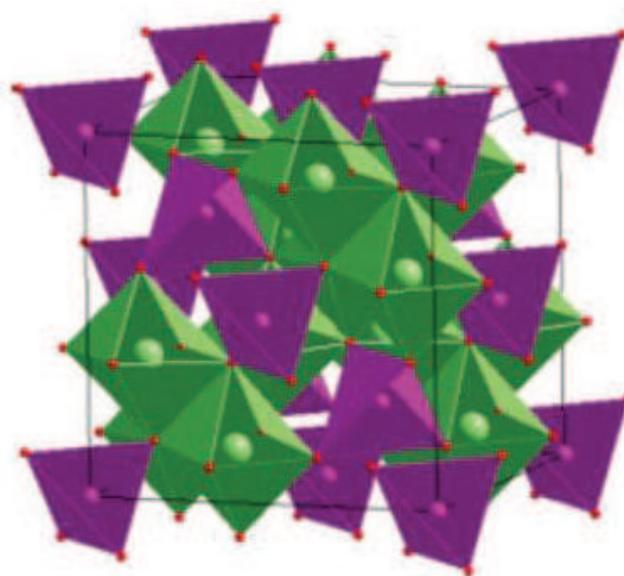


Figure I. 5. Structure cristalline de la spinelle LiMn_2O_4 [2].

L'un des inconvénients liés à l'utilisation de LiMn_2O_4 provient des changements de phase pouvant se produire au cours du cyclage (à cause de l'augmentation de la concentration de l'ion Jahn-Teller Mn^{3+} : on observe un passage de la phase spinelle à une structure de type NaCl (cubique à faces centrées), impliquant une modification sévère des paramètres de maille). Ce phénomène cause une chute de capacité généralement observée autour de 3 V [16]. On relève également une perte de capacité en stockage pour les batteries constituées de LiMn_2O_4 comme électrode positive, attribuée à la dissolution du manganèse dans l'électrolyte [17]. La substitution partielle du manganèse par un autre métal de transition permet d'améliorer les performances de ce matériau. Le nickel est le métal le plus couramment choisi, et $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ la composition la plus utilisée. Dans ce cas, la majorité du manganèse est maintenue au degré

d'oxydation +4, ce qui permet d'éviter l'effet Jahn-Teller de l'ion Mn^{3+} observé avec la composition « classique » [18]. Le cobalt et le fer sont également communément choisis pour la substitution partielle du manganèse [19, 20].

- Oxydes de métaux de transition à polyanions

Une autre famille de composés largement étudiée en tant que matériaux d'électrode positive pour les batteries lithium-ion est la famille des oxydes de métaux de transition à polyanions, et plus particulièrement les phosphates, qui cristallisent dans une structure olivine ($Pnma$).

Le plus commun de ces matériaux est le phosphate de fer $LiFePO_4$ (Figure I.6), qui présente une très bonne durée de vie, une grande capacité réversible (170 mAh/g), ainsi qu'une bonne stabilité chimique de sa phase délithiée $FePO_4$. Pour cette raison, il est plus sûr que les matériaux de type lamellaire ou spinelle. Au cours de la charge, le fer Fe^{2+} s'oxyde en Fe^{3+} [21] : le potentiel de ces matériaux actifs est donc plus faible que celui des composés décrits dans les paragraphes précédents. Les phases $LiFePO_4$ et $FePO_4$ sont peu miscibles, la délithiation conduit donc à la formation de deux phases distinctes [22].

Le principal inconvénient de ce matériau est sa faible conductivité électronique [23], et l'ajout d'une phase conductrice («coating» carbone par exemple) est généralement nécessaire pour atteindre les performances désirées [24].

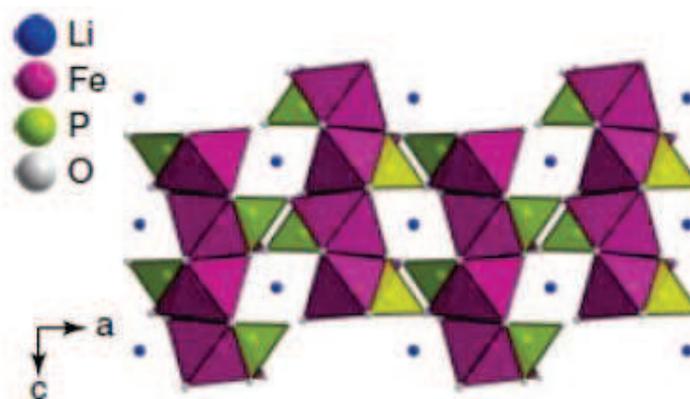


Figure I.6. Structure cristalline de l'olivine $LiFePO_4$ [2].

c. Matériaux d'électrode positive pour les hautes températures

La stabilité thermique de plusieurs matériaux d'électrode positive a été étudiée dans un souci de sécurité, car il est avéré que les réactions entre l'électrolyte et les électrodes délithiées peuvent être à l'origine de l'emballement thermique d'une batterie. Ces études sont généralement menées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ou par thermogravimétrie (TGA). Dahn et *al.* [25, 26] ont classé plusieurs matériaux du plus au moins sûr (dans un électrolyte classique : 1 M LiPF₆, EC:DEC) et ont ainsi démontré que les électrodes à base de LiFePO₄ ou de NMC, et dans une moindre mesure LiMn₂O₄, sont plus stables thermiquement (à l'état chargé et en contact avec l'électrolyte) que les électrodes de type LiCoO₂ ou LiNiO₂. Ils relèvent également que les matériaux les plus stables présentent les plus grandes surfaces spécifiques. Chen et *al.*[27] confirment que LiCoO₂, Li(Ni,Co,Al)O₂ et Li(Ni,Mn)O₂ ont tendance à favoriser les réactions de décomposition de l'électrolyte, au contraire de Li(Ni,Mn,Co)O₂.

○ LiMn₂O₄ et dérivés

Plusieurs études concernant les oxydes de manganèse en tant que matériau d'électrode positive pour des batteries lithium-ion montrent que la chute de capacité observée à température ambiante est accentuée lorsque la température de cyclage augmente (autour de 50-60°C). Ce phénomène est également reporté pour le stockage à température élevée [28, 29]. Tarascon et *al.* ont cependant identifié les mécanismes de dégradation à haute température comme étant de même nature qu'à température ambiante [29-31]: la dissolution du manganèse dans l'électrolyte apparaît être la cause principale des mauvaises performances électrochimiques des systèmes à base de LiMn₂O₄ fonctionnant à de telles températures. Les électrolytes étudiés contiennent en effet du HF dont la présence à l'état de traces est indissociable du sel LiPF₆. Ce sel se décompose en LiF et PF₅ selon le mécanisme proposé par Aurbach et *al.* [32], qui est ensuite hydrolysé (en présence de traces d'eau) en HF.

La substitution partielle du manganèse par l'aluminium est une piste étudiée afin d'inhiber la dissolution du manganèse dans l'électrolyte (en augmentant le degré d'oxydation moyen du manganèse). Bien que cette solution semble améliorer les performances des spinelles à hautes températures, ces batteries subissent des chutes de capacités importantes dès 55°C [33].

Sun et *al.* [34] ont également reporté une chute de capacité quatre fois plus élevée pour la spinelle $\text{LiAl}_{0,24}\text{Mn}_{1,76}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$ pour un cyclage à 80°C par rapport au cyclage à 50°C. Ici, la chute de capacité est attribuée à la formation d'une phase Li_2MnO_3 via la dissolution de MnO. L'augmentation de température au-delà de 60°C semble effectivement avoir un effet non négligeable sur la dissolution du manganèse dans l'électrolyte : la teneur en Mn mesurée dans l'électrolyte après des trempes de l'électrode à différentes températures est dix fois plus élevée à 70 qu'à 60°C [35].

- LiCoO_2

Les électrodes à base de LiCoO_2 étant les plus utilisées dans les batteries lithium-ion commerciales, elles ont également été étudiées pour les applications à haute température [36, 37]. Ces différents travaux révèlent qu'en stockage et en cyclage, la chute de capacité est d'autant plus importante que la température est élevée. De la même manière que pour les spinelles précédemment décrites, le cobalt du matériau actif se dissout dans l'électrolyte du fait de la présence de HF en faible quantité, et peut ensuite se déposer à la surface de l'électrode négative et détruire la SEI. Cette dissolution engendre de plus une modification de la surface du matériau positif, et réduit le nombre de chemins de diffusion des ions lithium. Ces observations sont confirmées par des analyses MEB de la surface des électrodes où les défauts de la structure sont apparents, bloquant les ions lithium à l'intérieur des particules [38]. Il faut cependant noter que le volume du matériau actif n'est pas atteint par ce phénomène de dissolution. Aurbach et *al.* [37] attribuent d'ailleurs la chute de capacité à 60°C à une augmentation d'impédance liée à la formation d'un film plus épais qu'à température ambiante à la surface de l'électrode positive plutôt qu'à ce problème de dissolution.

- $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Al})\text{O}_2$

Dans le cas d'une batterie cyclée à 100% de DOD^a à 60°C, composée d'un matériau de type $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Al})\text{O}_2$ (NCA) à l'électrode positive et de graphite à l'électrode négative, la perte de capacité est évaluée à 65% par rapport à la capacité initiale après 140 cycles (contre 4% à température ambiante) [39]. Ces mauvaises performances sont attribuées à une augmentation de la résistance interfaciale à l'électrode positive (par formation d'un film de passivation de faible conductivité), tandis que l'électrode négative ne perd que très peu de capacité. Cependant, Muto et *al.* [40] suggèrent que la dégradation du matériau actif à température élevée (70-80°C) est due à la formation d'une phase de type NiO à partir de la forme délithiée $\text{Ni}_{1-x}(\text{Co}_x)\text{O}_2$

^a La DOD (Depth Of Discharge) ou profondeur de décharge est définie comme un pourcentage de la capacité nominale de l'accumulateur. A 100% de DOD, l'accumulateur est complètement déchargé.

instable. La solution envisagée est donc de renforcer les liaisons Ni-O par un dopage au manganèse.

- LiFePO_4

Les études de stabilité thermique des matériaux d'électrode positive décrites en introduction de ce paragraphe désignent LiFePO_4 comme matériau actif le plus stable vis-à-vis des électrolytes couramment utilisés. Il semble donc particulièrement désigné pour une utilisation dans les batteries lithium-ion fonctionnant à haute température. De bonnes performances sont en effet obtenues après cyclage prolongé à 100°C , dans un électrolyte approprié (EC + 1M LiBOB) [41] : dans le cas de nanoparticules de LiFePO_4 , la capacité est maintenue à 75% de la capacité initiale après 170 cycles. Le cyclage à 150°C est également possible dans un électrolyte à base de sels fondus (Li/K/Cs TFSI), avec une bonne capacité et une faible polarisation, et même jusqu'à 250°C dans une cellule de type Swagelock adaptée au fonctionnement très haute température, mais avec des performances fortement dégradées [42].

Cependant, un phénomène de dissolution des ions Fe^{2+} dans l'électrolyte a de nouveau été observé à haute température, et plusieurs solutions ont été étudiées pour pallier cet inconvénient : le «coating» de TiO_2 permet par exemple de réduire la dissolution du fer et ainsi de limiter l'augmentation d'impédance associée à l'érosion de l'électrode. Une dissolution non négligeable du titane est cependant observée, et il s'avère que le Ti déposée à la surface de l'électrode de carbone engendre encore plus que le fer une chute de capacité de la batterie [43]. Un «coating» de Si amorphe apparaît plus efficace puisque qu'en limitant la dissolution du fer, de meilleures performances électrochimiques à taux de charge/décharge élevés et particulièrement à haute température (60°C) sont observées [44].

d. Composés à structure lamellaire de type $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$

Les composés à structure lamellaire $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ont été étudiés comme alternative à LiCoO_2 , principalement pour leur bonne capacité de décharge et d'excellentes performances en cyclage[45-48].

i. Structure

La structure des composés de type $\text{Li}_x(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ est décrite précédemment dans le paragraphe traitant des composés à structure lamellaire : ils cristallisent dans le système

rhomboédrique avec une structure de type α -NaFeO₂ (dans le groupe d'espace $R-3m$). Les études de la structure électronique de ce composé indiquent que les métaux de transition se trouvent dans les états d'oxydation suivants lorsque $x=1$: Ni²⁺, Mn⁴⁺ et Co³⁺, pour la composition LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂.

Un échange entre les ions du feuillet Ni²⁺ et les ions de l'espace interfeuillet Li⁺, qui s'explique par les rayons ioniques similaires des deux cations, a été mis en évidence à travers plusieurs techniques [49-51]. L'échange entre les ions varie selon le système : il est de 2-3 % pour la composition LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ [52] et de 7 % pour la composition Li(Ni_{0,425}Mn_{0,425}Co_{0,15})O₂ [50]. Ce léger désordre cationique peut conduire à une capacité plus faible (à taux de décharge élevé) que pour LiCoO₂ [53].

Le paramètre de maille a décroît lorsque le lithium est désinséré (car le rayon ionique du nickel décroît) tandis que le paramètre de maille c augmente du fait de plus grandes répulsions électrostatiques. Aucun changement de structure n'a été observé pour les compositions Li_xNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ ($0,4 < x < 1$) et aucun changement de volume pour $x > 0,33$ [52, 54].

ii. Compositions – Couples actifs

La charge de la batterie met en jeu l'oxydation du couple rédox Ni²⁺/Ni⁴⁺ avec un transfert de 2 électrons en début de charge, et l'oxydation de Co³⁺ en Co⁴⁺ en fin de charge [53]. Les expériences de voltamétrie cyclique menées sur ces composés indiquent un pic intense à 3,9 V et un second d'intensité plus faible à 4,6V, correspondant aux réactions d'oxydo-réduction des couples Ni^{2+/4+} et Co^{3+/4+} respectivement [54, 55].

Les cations Mn⁴⁺ ne sont pas électrochimiquement actifs au cours de l'extraction du lithium : ils permettent de stabiliser la structure au cours du cyclage (pas de dissolution ni de migration cationique associées à la présence de l'ion Mn³⁺) [48].

iii. Performances électrochimiques

La composition la plus couramment étudiée dans cette famille de matériau est LiMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O₂, qui présente une capacité massique de 150 mAh/g entre 2,5 et 4,2 V et de 200 mAh/g dans la fenêtre de potentiel 2,5 – 4,6 V [47, 52].

La capacité plus élevée de ce matériau est associée à une meilleure stabilité chimique des couples redox $\text{Ni}^{2+}/3+$ et $\text{Ni}^{3+}/4+$ par rapport au couple $\text{Co}^{3+}/4+$.

Il s'avère cependant que ce matériau présente des baisses de performances en cyclage aux hauts potentiels (entre 3 et 4,6 V)[52, 55], attribuées à une augmentation de la résistance au transfert de charges qui ne découle pas d'une modification de la structure au cours des cyclages (pas de transition de phase ni de craquelure des particules). La solution envisagée est le recours au «coating» des particules par une couche d'oxyde (Al_2O_3 , ZrO_2 ou TiO_2), qui supprime en partie la décomposition de l'électrolyte à la surface des particules et réduit le stress mécanique associé au changement de volume des particules de matières actives [56].

Concernant les autres compositions, les ratios respectifs des métaux de transitions Mn, Ni et Co influencent les propriétés du matériau NMC : un matériau enrichi en nickel présente une capacité initiale élevée mais une efficacité initiale faible. La composition enrichie en manganèse montre une excellente stabilité thermique mais une capacité limitée, et la composition riche en cobalt une bonne durée de vie, malgré un coût élevé et des ressources limitées de ce métal [57].

iv. Matériaux surlithiés

Certaines études ont démontré que certains matériaux surlithiés tels que $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni},\text{Mn})\text{O}_2$ ou $\text{Li}_{1+x}(\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ présentaient des performances électrochimiques très attractives, ainsi qu'une stabilité thermique améliorée par rapport au matériau LiCoO_2 [58, 59].

L'étude d'oxydes lamellaires de métaux de transition surlithiés, de formule générale $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1/2-y}\text{Mn}_{1/2-y}\text{Co}_{2y})_{1-x}\text{O}_2$ avec $0 < x < 1$ et $0 < y < 0,5$, a donc pour but la combinaison des bonnes performances électrochimiques des matériaux de types NMC avec la stabilité thermiques des oxydes lamellaires surlithiés. Comme les matériaux NMC, la phase $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1/2-y}\text{Mn}_{1/2-y}\text{Co}_{2y})_{1-x}\text{O}_2$ cristallise dans le système rhomboédrique, et possède une structure de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$. Les matériaux surlithiés présentent une augmentation du degré d'oxydation moyen des métaux de transition par formation d'ions Ni^{3+} au détriment des ions Ni^{2+} dans le but de compenser les charges induites par la surlithiation [60]. Le degré de transition moyen des métaux de transition augmente donc avec le taux de surlithiation, ce implique une diminution du nombre d'électrons échangeables et de la capacité réversible de l'accumulateur. Par conséquent, une diminution des performances électrochimiques est observée lors de l'augmentation du taux de surlithiation. Par ailleurs, il s'avère qu'un taux de surlithiation croissant entraîne la

dégradation de la stabilité thermique du matériau à l'état désintercalé, attribué à l'augmentation de la teneur en cations à un degré d'oxydation instable, et à une diminution du taux d'ions nickel présents dans l'espace interfeuillet, qui jouent un rôle de piliers structuraux [61].

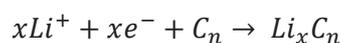
v. Performances aux hautes températures

Plusieurs études sur la stabilité thermique des matériaux de type $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ ont été menées par calorimétrie (DSC et ARC). Elles ont montré que les matériaux NMC à l'état chargé réagissent avec l'électrolyte à des températures bien plus élevées que LiCoO_2 [62, 63]. Ces résultats sont une bonne indication concernant l'utilisation de ce matériau pour des applications hautes températures. Dahn et *al.* ont également montré que la substitution partielle du cobalt par l'aluminium permettait d'augmenter la stabilité thermique du matériau [64]. Cyclé à 55°C, ce matériau démontre de bonnes performances (capacité de décharge améliorée par rapport à la température ambiante), attribuées à une meilleure conductivité électronique [65]. Un «coating» de Li_2ZrO_3 appliqué au matériau de composition $\text{LiNi}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}$ apparaît également améliorer les performances électrochimique à 50°C par rapport au matériau sans «coating», en terme de capacité de décharge, performance à taux de charge/décharge élevé et rétention de capacité [66]. Certaines études montrent cependant que ce matériau présente une capacité de décharge à 60°C légèrement plus élevée qu'à température ambiante, probablement due à une amélioration de la mobilité des ions Li^+ , pour un taux de décharge de 5C [67].

3. Matériaux d'électrode négative

a. Composés carbonés

L'électrode négative doit pouvoir insérer réversiblement un grand nombre d'ions lithium, et fonctionner à un potentiel voisin du couple Li^+/Li , afin d'obtenir des différences de potentiel élevées entre l'électrode positive et l'électrode négative. Les matériaux carbonés répondent à ces critères et sont couramment utilisés dans les accumulateurs commerciaux actuels. La plupart des matériaux carbonés convenant en tant que matériau d'électrode négative pour batterie lithium-ion sont peu chers et abondants par rapport aux autres matériaux potentiels. La réaction d'insertion des ions lithium dans le matériau hôte se déroule selon l'équation suivante :



Au cours de la réduction électrochimique (charge) du carbone hôte, les ions lithium provenant de l'électrolyte sont insérés dans le carbone pour former le carbone lithié Li_xC_n .

Comme n'importe quel autre procédé électrochimique d'insertion, la formation de carbone lithié nécessite que le matériau hôte soit un conducteur à la fois électronique et ionique. Dans le cas du graphite, ces propriétés sont assurées par son agencement atomique particulier (Figure I. 7). Sa structure bidimensionnelle présente des liaisons C-C fortes dans le plan des hexagones (plan de base) défini par les atomes de carbone, et des liaisons de types Van der Waals (faibles) entre les plans de graphène. Les plans de base se superposent avec un décalage des motifs hexagonaux de 1,42 Å. Le graphite présente donc deux types de surface : les plans basaux et les surfaces prismatiques, qui ont des énergies et des chimies de surface différentes.

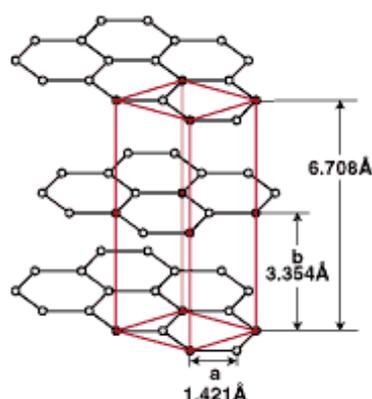


Figure I. 7. Structure du graphite hexagonal

A température ambiante, le graphite peut insérer réversiblement entre les plans de carbone jusqu'à un atome de lithium pour 6 atomes de carbone, selon la formule LiC_6 . Au cours de l'intercalation du lithium, la séquence d'empilement des couches de graphène (initialement succession de plans AB dans le cas de la structure hexagonale la plus commune, ou succession de plans ABC dans le cas de la structure rhomboédrique) devient AAA, les atomes de lithium se plaçant au centre d'un hexagone formé d'atomes de carbone : la distance entre les plans augmente alors de 10,3 % [68]. L'intercalation des atomes de lithium dans le graphite se déroule selon un processus particulier au cours duquel se forment, dans les premières étapes, des séquences périodiques d'espaces interplans inoccupés. Il existe ainsi différents stades, différenciés par le nombre de couches de graphène entre deux couches de lithium intercalé. Ce mode d'intercalation est favorisé thermodynamiquement, car il est plus favorable énergétiquement de remplir peu d'espaces interfeuillets, mais de les remplir entièrement [69].

Un problème bien connu lors de l'utilisation de ce type d'électrodes est l'exfoliation du graphite lors du cyclage, phénomène démontré pour la première fois dans un électrolyte à base

de propylène carbonate (PC). Deux mécanismes ont été proposés pour expliquer les raisons de ce phénomène. Le premier modèle, initié par Bensenhard et *al.*, décrit une co-intercalation des molécules de solvant en même temps que les ions lithium entre les plans de graphène du graphite. Les réactions secondaires provoquées par ces molécules intercalées provoquent une déformation de la structure ordonnée du graphite [70]. Le second modèle, proposé par Aurbach, s'appuie quant à lui sur une co-intercalation du solvant limitée aux électrolytes à base d'éther. Les molécules de solvant se réduiraient dans les crevasses des plans en libérant des produits secondaires gazeux (propylène). La pression du gaz fendrait les particules et exposerait ainsi une surface fraîche à de nouvelles réactions [71].

b. Autres matériaux d'électrode négative

○ Oxydes de métaux de transition

Certains oxydes de métaux de transition (vanadium, titane, cobalt) présentent des propriétés intéressantes en tant que matériaux d'électrodes négatives : les oxydes mixtes amorphes à base de vanadium Li_xMVO_4 (M= Ni, Co, Cd, Zn) et $\text{MV}_2\text{O}_{6+\delta}$ (M=Mn, Fe, Co ; $0 < \delta < 1$) peuvent par exemple atteindre des capacités réversibles de 800 mAh/g.

Les études menées sur les oxydes à base de titane (TiO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ de structure spinelle et $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ de structure ramsdellite), qui insèrent le lithium à des potentiels élevés (1,5 V par rapport à Li^+/Li), indiquent que ces matériaux sont très prometteurs [72] : une très bonne conductivité ionique a été reportée pour le matériau $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ tandis que $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ possède d'aussi bonnes propriétés électrochimiques qu'une électrode négative à base de graphite.

○ Alliages avec le lithium

L'utilisation d'électrode négative de carbone étant limitée par des problèmes de sécurité liés au risque de dépôt de Li métallique à leur surface en raison de leur bas potentiel de travail (proche de Li/Li^+), de nombreux travaux se sont penchés sur l'intérêt des matériaux d'alliage avec le lithium (Si, Al, As, Sn, Sb...) qui peuvent atteindre des capacités massiques très intéressantes (de 300 à 2000 mAh/g) avec des potentiels légèrement plus élevés que le graphite (apportant un certain gain en terme de sécurité). Les deux catégories principalement étudiées sont les alliages avec l'étain ou avec le silicium. Cependant d'importantes contraintes mécaniques initiées par une forte expansion volumique de la maille au cours du cyclage peuvent engendrer un effritement de l'électrode et donc des baisses de performance.

- Oxydes mixtes à base d'étain

La première batterie lithium-ion utilisant un oxyde composite à base d'étain amorphe comme électrode négative a été commercialisée en 1996 [73]. Ce matériau possède une capacité massique d'environ 600 mAh/g, deux fois plus élevée que celle du graphite, et fonctionne à un potentiel de 0,5 V / Li. La première étape de l'intercalation du lithium dans ce matériau est la décomposition irréversible de l'oxyde d'étain pour former du Li_2O et de l'étain métallique. Le lithium forme ensuite un alliage avec l'étain métallique selon un processus réversible. Des nanodomains de $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ sont alors répartis au sein d'une matrice de Li_2O . Cette découverte a débouché sur l'étude de nouveaux oxydes à base d'étain comme SnO [74], SnO_2 [75] ou $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$ [76].

c. Matériaux d'électrode négative pour les hautes températures

- Carbone

La plupart des études menées sur les électrodes carbonées à haute température attribuent la baisse des performances au type de SEI formée à la surface du matériau plutôt qu'à une dégradation du matériau lui-même [77-79]. Aurbach et *al.* ont également examiné le comportement d'électrodes graphitiques, sous forme de paillettes synthétiques et de particules arrondies, de fibres et de microbilles de mésocarbonate (MCF et MCMB) à 80°C [69]. Tandis que les paillettes synthétiques démontrent une excellente stabilité dans un électrolyte EC/EMC, LiPF_6 (capacité proche de la capacité théorique après 120 cycles), les électrodes à base de MCMB-MCF subissent une chute de capacité rapide. Elle est due à la formation d'un film de surface épais qui se développe à la surface des particules de forme arrondie. La différence entre les deux types d'électrodes provient du fait que la surface des particules MCMB-MCF est majoritairement constituée de surfaces prismatiques plus réactives que les plans basaux, majoritaires dans le cas des paillettes synthétiques. Les premières sont plus sensibles au processus de destruction du graphite à l'échelle microscopique (exfoliation) qui défavorise la passivation de l'électrode au cours du cyclage.

La combinaison d'une électrode négative de carbone « dur » (non graphitisable) avec un électrolyte à base de liquide ionique donne de meilleurs résultats à 80°C qu'à température

ambiante. La SEI formée dans ce cas est plus stable que celle formée à la surface d'un matériau carboné de type graphite à la même température [80].

- Titanates

Les travaux autour des électrodes négatives à base de titanates se sont également développés pour les applications hautes températures [72]. Ma et Noguchi [81] ont montré que les performances électrochimiques des électrodes à base du matériau $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ était améliorées à 40 et 50°C (160 mAh/g) par rapport à la température ambiante (130 mAh/g), et démontraient une bonne cyclabilité pendant les 40 premiers cycles. Au contraire, les performances sont dégradées au cours du cyclage à 70°C, à cause de la formation d'une phase moins cristalline se développant au fur et à mesure des cycles. Ce même matériau dopé au fer démontre par contre à haute température (70°C) des performances améliorées, attribuées à la stabilisation de la structure ramsdellite par les ions Fe^{3+} de rayon inférieur aux ions Ti^{4+} .

4. Electrolyte

L'électrolyte joue un rôle important au sein de la batterie puisqu'il permet d'assurer la conduction des ions lithium entre les deux électrodes. Il peut être solide ou liquide : dans le second cas, l'ajout d'un séparateur est nécessaire afin d'éviter le contact physique entre les électrodes, qui provoquerait un court-circuit. Toujours dans le cas de l'électrolyte liquide, il doit être composé d'un solvant et d'un sel qui permet d'assurer le transport des ions Li^+ . Les solvants potentiels sont nombreux : les solvants polaires et aprotiques, organiques, ou encore les sels fondus à température ambiante (liquides ioniques). Les plus utilisés sont cependant les solvants organiques tels que les éthers, les carbonates d'alkyles ou les esters. Le sel traditionnellement choisi est l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6).

Les électrolytes solides, dits électrolytes polymères sont obtenus en incorporant les sels de lithium dans une matrice polymère, et font également office de séparateur.

Le choix d'un électrolyte adéquat s'avère complexe car il doit répondre aux critères suivants :

- Compatibilité avec les composants de la batterie,

- Conductivité ionique suffisante dans une large gamme de température autour de la température de fonctionnement de la cellule,
- Stabilité thermique et électrochimique dans la gamme de potentiels balayée par le système,
- Formation d'une couche de passivation stable à la surface des électrodes.

D'autres paramètres sont importants, comme une faible toxicité et un coût raisonnable. Il s'avère donc que le plus souvent, les formulations d'électrolyte à un seul solvant sont rares : dans le cas d'un mélange de solvants, les propriétés de chaque composé sont combinées afin de répondre aux critères précédents. A cause du fort pouvoir réducteur de l'électrode négative et du fort pouvoir oxydant de l'électrode positive, l'utilisation de solvants protiques est proscrite.

a. Les solvants organiques

Comme annoncé précédemment, 3 classes principales de solvants organiques sont utilisées dans les batteries lithium-ion :

- Les éthers (Tableau I. 1): tétrahydrofurane (THF), diméthoxyéthane (DME) ou 2-méthyl-THF
- Les esters (Tableau I. 2): la γ -butyrolactone (BL) ou le formiate de méthyle (MF)
- Les alkyl carbonates, sélectionnés dans le cadre de cette thèse. Ils peuvent être cycliques comme l'éthylène carbonate (EC) ou le propylène carbonate (PC), acycliques symétriques comme le diméthyle carbonate (DMC) ou le diéthyle carbonate (DEC) ou encore acycliques asymétriques : c'est le cas de l'éthylène méthylène carbonate (EMC) et du méthylène propylène carbonate (MPC).

Tableau I. 1. Caractéristiques physico-chimiques des principaux esters utilisés comme solvants d'électrolyte [82]

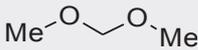
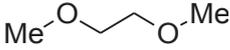
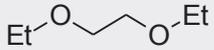
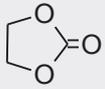
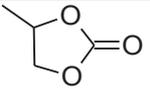
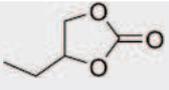
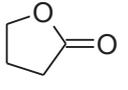
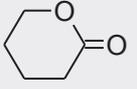
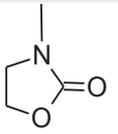
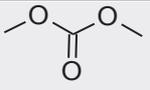
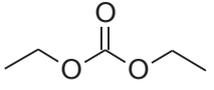
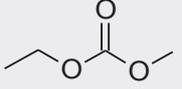
Solvant	Structure	M/g. mol ⁻¹	T _f /°C	T _{eb} /°C	η/cP 25°C	ε 25°C	μ/D	d 25°C
DMM		76	-105	41	0,33	2,7	2,4	0,86
DME		90	-58	84	0,46	7,2	1,2	0,86
DEE		118	-74	121			1,2	0,84
THF		72	-109	66	0,46	7,4	1,7	0,88
2-Me-THF		86	-137	80	0,47	6,2	1,6	0,85
1,3-dioxalane		74	-95	78	0,59	7,1	1,6	1,06
4-Me-1,3-dioxalane		88	-125	85	0,60	6,8	1,4	0,98
2-Me-1,3-dioxalane		88			0,54	4,4		

Tableau I. 2. Caractéristiques physico-chimiques des principaux éthers et alkylcarbonates utilisés comme solvants d'électrolyte [82].

Solvant	Structure	M/g. mol ⁻¹	T _f /°C	T _{eb} /°C	η/cP 25°C	ε 25°C	μ/D	d 25°C
EC		88	36	248	1,90 (40°C)	89	4,61	1,32
PC		102	-49	242	2,53	65	4,81	1,20
BC		116	-53	240	3,2	53	≈ 5	
γ BL		86	-44	204	1,73	39	4,23	1,20
γ VL		100	-31	208	2,0	34	4,29	1,06
NMO		101	15	270	2,5	78	4,52	1,17
DMC		90	5	91	0,59 (20°C)	3,1	0,76	1,06
DEC		118	-74	126	0,75	2,8	0,96	0,97
EMC		104	-53	110	0,65	3,0	0,89	1,01

Dans le Tableau I. 2 décrivant les propriétés physico-chimiques des solvants les plus usuels, on note que les molécules cycliques possèdent une température d'ébullition et une viscosité plus élevées que les molécules linéaires. C'est la raison pour laquelle un mélange de solvants cycliques et linéaires est souvent choisi, afin d'obtenir un bon compromis entre un point d'ébullition suffisamment élevé et une viscosité limitée.

b. Les sels de lithium

Les sels de lithium sont indispensables dans l'électrolyte afin d'assurer une bonne conductivité ionique. Ils doivent répondre à certains critères :

- Dissolution et meilleure dissolution possible dans les solvants non aqueux évoqués ci-dessus,
- Forte mobilité des ions solvatés, et particulièrement Li^+ ,
- Inertie des anions dans les solvants et vis-à-vis de l'électrode positive (oxydation),
- Bonne stabilité thermique,
- Faible réactivité avec les composants passifs de la batterie (séparateur, collecteurs de courant...).

Le Tableau I. 3 rapporte les principaux sels de lithium répondant à ces critères et traditionnellement mis en œuvre dans les électrolytes de batteries lithium-ion.

Tableau I. 3. Caractéristiques physico-chimiques des principaux sels de lithium utilisés dans l'électrolyte [82]

Sel	M/g.mol ⁻¹	T _f /°C	T _{décomp} /°C en solution	Corrosion Al	$\sigma/\text{mS.cm}^{-1}$ (1,0M 25°C)	
					Dans PC	Dans EC/DMC
LiBF₄	93,9	293	>100	Non	3,4	4,9
LiPF₆	151,9	200	~ 80 (EC/DMC)	Non	5,8	10,7
LiAsF₆	195,9	340	> 100	Non	5,7	11,1
LiClO₄	106,4	236	> 100	Non	5,6	8,4
Li Triflate Li⁺ CF₃SO₃⁻	155,9	> 300	> 100	Oui	1,7	
LiTFSI Li⁺ [N(SO₂CF₃)₂]⁻	286,9	234	> 100	Oui	5,1	9,0

La plupart des sels de lithium suffisamment solubles dans les solvants traditionnels sont composés d'un anion (de cœur) stabilisé par un acide de Lewis. Par exemple dans le cas de l'hexafluorophosphate de lithium LiPF_6 , F^- peut être assimilé à un anion complexé par l'acide de Lewis PF_5 (d'où leur instabilité). Ce sel est d'ailleurs le plus couramment utilisé dans la formulation des électrolytes pour batteries Li-ion. Pourtant, au regard du Tableau I. 3 qui

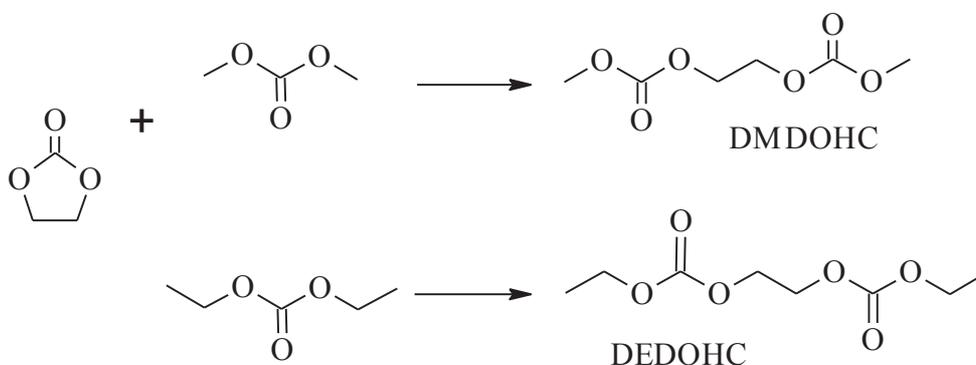
indique les caractéristiques physico-chimiques des sels de lithium les plus employés dans les batteries lithium-ion, LiPF_6 présente une moins bonne stabilité thermique que les autres sels, une moins bonne conductivité que LiAsF_6 , une moins bonne mobilité ionique que LiBF_4 ... Cependant il s'avère être le meilleur compromis vis-à-vis de l'ensemble des critères énoncés ci-dessus.

c. Electrolytes pour les hautes températures

i. Stabilité des électrolytes à température élevée

La plupart des études de stabilité chimique (réaction avec les autres composants de l'électrolyte) et électrochimique (réaction avec les électrodes) des électrolytes ont été réalisées à température ambiante et sur des temps relativement courts (moins d'un jour). Ces réactions étant thermiquement activées, leur cinétique dépend de la température et une augmentation de la température de fonctionnement (stockage ou cyclage) peut accélérer le vieillissement de l'électrolyte. Kinoshita et *al.* [83] ont ainsi remarqué que l'électrolyte « classique » $\text{LiPF}_6/\text{EC}/\text{DMC}$ se décomposait pendant un stockage à 85°C sous atmosphère d'hélium, avec coloration de la solution, production de gaz et précipitation de solide. Ils ont estimé que la réaction était 10 fois plus rapide à cette température qu'à température ambiante. L'analyse chimique de la solution révèle qu'elle contient un produit de transesterification de EC après ouverture du cycle avec le DMC en présence de PF_5 .

Ce produit est le diméthyl-2,5-dioxahexane carboxylate (DMDOHC), et le produit équivalent formé dans le mélange EC/DEC le diéthyl-2,5-dioxahexane carboxylate (DEDOHC), selon les réactions suivantes [84] :



La présence de produits de polymérisation de EC a également été mise en évidence. Ces réactions seraient initiées par la présence de PF_5 dans l'électrolyte qui attaque préférentiellement la structure cyclique de EC. Les réactions d'échange d'ester entre les carbonates linéaires ont également été identifiées [82].

Ainsi, à des températures supérieures à 60°C , LiPF_6 , qui est le sel de lithium parmi les plus utilisés dans les électrolytes des batteries commerciales, est à l'origine ou catalyse de nombreuses réactions de décomposition des solvants de l'électrolyte, mais également de décomposition des matériaux d'électrodes et des couches de surface [29, 83].

ii. Additifs pour les hautes températures

L'un des moyens de contrôler les réactions de décomposition des couches d'interfaces aux électrodes négative et positive est l'utilisation d'additifs au sein de l'électrolyte. Depuis le concept de SEI initié par Peled, l'accent a été mis sur l'étude de la décomposition réductive de ces additifs et sur l'effet de ces produits de décomposition sur les propriétés des SEI. Ce paragraphe s'attarde sur les additifs permettant d'améliorer les performances des batteries lithium-ion à haute température.

L'utilisation du carbonate de vinylène (VC) est très courante dans les électrolytes de batteries lithium-ion, dans l'objectif de stabiliser la SEI via un mécanisme de polymérisation de l'additif en poly(VC) à la surface des électrodes [88]. Aurbach et *al.* ont montré que l'utilisation de VC à 60°C permettait également de stabiliser la SEI en diminuant la quantité de LiF et en augmentant celle des alkyl carbonates de lithium, engendrant moins de chute de capacité que pour l'électrolyte sans VC [89].

McBreen et *al.* ont étudié des additifs récepteurs d'anions (complexant des ions Li^+) à base de bore, qui peuvent être classés en 3 catégories : les borates, les boranes et les boronates. Des tests en cyclage à 55°C montrent que les électrolytes à base de LiF coordonnés par ces additifs sont plus stables que ceux à base de LiPF_6 . Les additifs n'interfèrent pas avec la formation de la SEI et aucune dissolution de la couche de passivation n'est constatée même après chauffage [85, 86]. LiPF_6 peut également être utilisé avec ce type d'additif, puisque le tris(pentafluorophenyl)borane (TPFPB) par exemple semble le stabiliser, selon une expérience de stockage à 55°C . Herstedt et *al.* ont également démontré l'efficacité de cet additif à 60°C [87].

Xu et *al.* ont également mené quelques études sur différents additifs destinés à améliorer les performances des batteries lithium-ion à haute température. En 2009, ils indiquent que

l'addition de propane sultone à hauteur de 2% dans l'électrolyte permet l'amélioration de la capacité d'un accumulateur à base de MCMB/Li(Co,Ni)O₂ après 100 cycles à 75°C, grâce à la modification de la nature de la couche de surface à l'électrode positive [90]. En 2011, ils démontrent également l'amélioration des performances dans le cas d'une batterie de type LiFePO₄/Graphite lors d'un cyclage prolongé à 60°C lors de l'utilisation de difluoro(oxalate)borate de lithium (LiDFBOB), via la formation de borates ou de produits dérivés à la surface des électrodes positives et négatives [91].

5. Interfaces électrode/électrolyte

a. Interface électrode négative/électrolyte

i. Généralités sur la SEI formée à l'interface matériau carboné/électrolyte

Au cours de la première intercalation du lithium dans l'électrode carbonée, le lithium intercalé réagit immédiatement avec les composants de l'électrolyte liquide, à savoir les solvants et le sel de lithium, pour former une couche de passivation de composition complexe appelée SEI (Solid Electrolyte Interphase) [92]. La décomposition de l'électrolyte s'arrête seulement lorsque la SEI est assez épaisse pour empêcher le passage des électrons à travers la couche, passage qui provoque la réduction de l'électrolyte par le lithium. L'électrode de carbone doit donc développer une SEI électroniquement isolante mais conductrice pour les ions lithium. Cette réaction, qui démarre à environ 0,8 V vs Li/Li⁺ pendant le cycle de formation (premier cycle de la batterie)[93, 94], est due à l'instabilité thermodynamique de composants de l'électrolyte vis-à-vis de la réduction. Il en résulte que les performances d'une batterie Li-ion dépendent fortement de plusieurs facteurs cinétiques, qui sont généralement dépendants de la température. La formation de la SEI à la surface d'une électrode négative de type graphite permet également d'éviter l'intercalation des molécules de solvant entre les plans de graphène et prévient donc l'exfoliation du graphite [70].

Un autre phénomène pouvant intervenir à l'interface au cours du cyclage est le recouvrement de la surface par du lithium métallique (lithium plating) et la croissance de dendrites. Ces réactions parasites se déroulent au cours de la charge dans le cas d'une diffusion lente au sein du matériau carboné ou d'une diffusion limitée dans l'électrolyte (le plus souvent à basse température). Elles ont pour conséquence d'accélérer le vieillissement de la batterie (perte de lithium actif) et posent des problèmes en terme de sécurité [95]. La Figure I. 8 décrit la

plupart des phénomènes pouvant intervenir à l'interface entre une électrode négative à base de graphite et l'électrolyte.

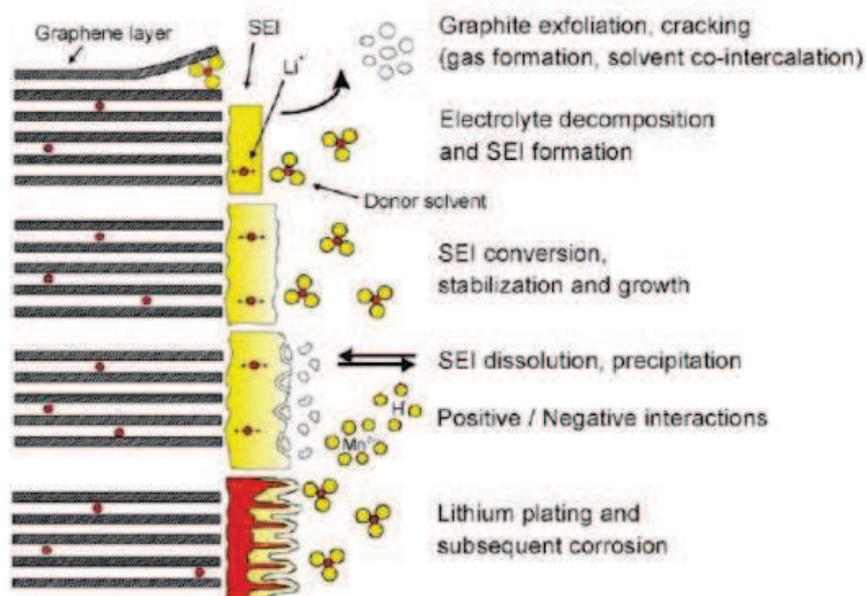


Figure I. 8. Phénomènes pouvant intervenir à l'interface électrode négative/électrolyte [4]

L'irréversible associé à la formation de la SEI au cours du premier cycle, qui traduit la quantité de lithium consommé par la formation de la couche de passivation, est proportionnel à la surface spécifique du matériau carboné : plus la surface spécifique est grande, plus l'irréversible est grand. La morphologie des particules influence également cette grandeur [96].

La formation de la SEI provenant de la compétition entre les réactions de décomposition des sels et de réduction partielle ou complète des solvants de l'électrolyte, sa composition est complexe et se traduit par un mélange de composés inorganiques et organiques. Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire la SEI à la surface d'un matériau carboné, qui se rejoignent sur quelques points : la SEI serait constituée d'une couche dense de composés inorganiques déposée à la surface du carbone, surmontée d'une couche poreuse organique ou polymérique proche de l'électrolyte, avec parfois des cristallites de LiF [79, 94, 97-100]. La partie organique serait celle qui permet le transport des ions lithium tandis que la phase inorganique, stable vis-à-vis de la réduction à l'électrode, assure la fonction protectrice. Certaines études indiquent également que la SEI formée au niveau des plans basaux du graphite serait enrichie en espèces organiques, tandis que celle formée sur les surfaces prismatiques serait plus riche en espèces inorganiques (produits de décomposition du sel). Ce phénomène implique que les surfaces prismatiques sont les principaux points d'entrée pour l'intercalation des ions lithium dans le graphite [101]. La composition de la SEI reste de cependant un sujet très

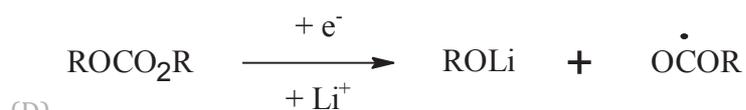
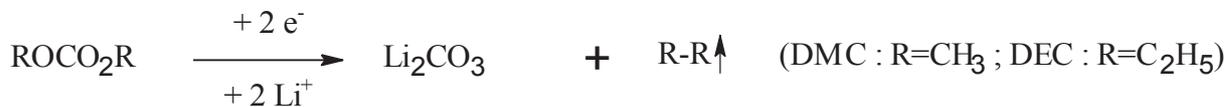
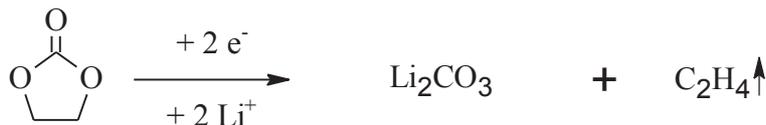
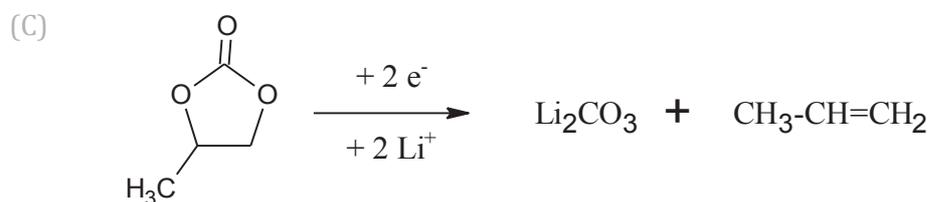
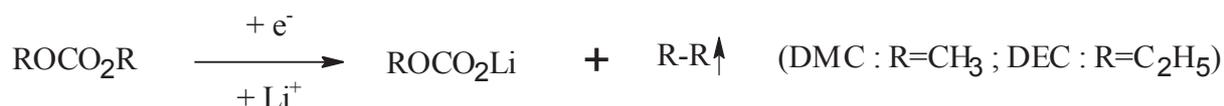
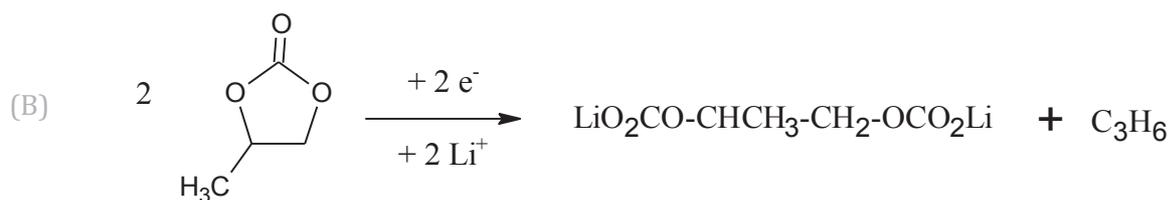
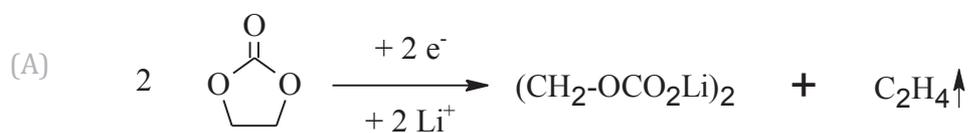
controversé, puisqu'elle est dépendante de nombreux paramètres. Le Tableau I. 4 regroupe les différents composés reportés par plusieurs équipes de recherche, dont les mécanismes de formation sont explicités page 36.

Son épaisseur peut varier entre quelques Angstrom et plusieurs centaines d'Angstrom [94, 102]. La composition et l'épaisseur de la SEI varient d'ailleurs au cours du cyclage ou du stockage [96, 103] : elle serait plus fine à bas potentiel (carbone lithié) et plus épaisse à haut potentiel (carbone délithié) [93].

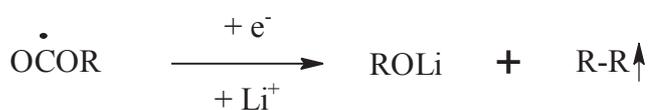
Tableau I. 4. Composés reportés par la littérature comme potentiellement présents dans la SEI (littérature)[104]

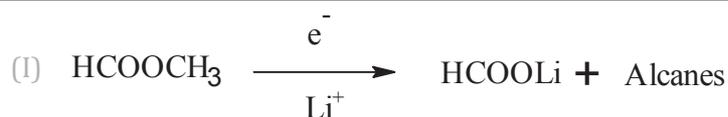
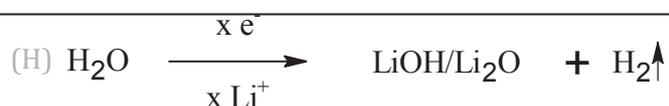
Composé	Reporté	Non reporté	Observations	Mécanisme
$(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$	[105-109]		Produit de décomposition de EC	(A)
ROCO_2Li	[105, 107, 108, 110-112]		Dans les électrolytes à base de PC (surtout quand sa concentration est élevée), DMC et DEC	(B)
Li_2CO_3	[107, 110, 112]	[79, 113-115]	Généralement en présence de EC ou PC, ou comme produit de réaction entre les semicarbonates et HF, CO_2 ou H_2O	(C)
ROLi	[105, 113-117]		Généralement en présence d'éthers, DMC ou EMC	(D)
LiF	[79, 110, 114]		Généralement en présence de sel de lithium fluorés (produit majeur de décomposition des sels). Egalement produit de réaction de HF avec les semicarbonates	(E)
Li_2O	[114, 118]	[79, 94]	Peut-être un produit de dégradation de Li_2CO_3 lors du décapage ionique à l'argon	(F)
Polycarbonates et oxyde de polyéthylène	[79]		Présent dans la partie « supérieure » de la SEI (côté électrolyte). Confère de la flexibilité à la couche.	(G)
LiOH	[109]	[79, 118]	Provient de la contamination par H_2O	(H)
$\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$	[115, 117, 119]		Formation à partir de EC (milieu aprotique) via CO_2	(I)
HCOOLi	[111]		En présence de formate de méthyle (utilisé en co-solvant ou en additif)	(J)

Mécanismes de formation :



(DMC : R=CH₃ ; DEC : R=C₂H₅)





Des études récentes ont été menées concernant la stabilité de certains de ces composés vis-à-vis des solvants les plus couramment utilisés dans les électrolytes, à savoir les alkyles carbonates. Tasaki et *al.* ont par exemple conduit des études à la fois expérimentales et calculatoires afin de déterminer la solubilité des composés lithiés de la SEI dans les solvants DMC et EC [120, 121]. Jones et *al.* ont également menés des travaux expérimentaux sur la solubilité de LiF et d'autres composés lithiés dans la plupart des alkyl carbonates cycliques et linéaires traditionnellement choisis comme solvants d'électrolyte (PC, EC, VC, DEC ET DMC) [122-124]. L'ensemble de ces études conclut à la plus grande solubilité de ces composés dans EC (lié à son moment dipolaire plus élevé). Ils ont également montré que les solvants de l'électrolyte tendent à solubiliser préférentiellement LiF plutôt que les autres espèces lithiées.

ii. Particularités de la SEI formée à haute température

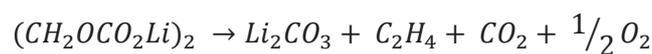
Les changements et phénomènes concernant l'évolution de la SEI semblent être plus prononcés à température élevée qu'à température ambiante [125, 126]. La compréhension de la

stabilité de la SEI lors des cyclages ou stockages à haute température est ainsi l'objet de quelques recherches antérieures à ce travail.

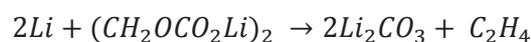
Une étude approfondie de la stabilité thermique de la SEI à la surface des carbones lithiés et délithiés après stockage à 70°C pendant 4 jours suivi d'un nouveau cyclage à température ambiante a été menée par Amatucci et *al.* [96]. Une diminution de la capacité a été observée pour les électrodes stockées à haute température par rapport à la température ambiante, associée à l'instabilité thermique de la SEI vis-à-vis de l'électrolyte. La décomposition/dissolution de la SEI dans l'électrolyte à température élevée conduit à la formation d'une SEI plus poreuse et moins protectrice qui laisse passer les électrons et qui autorise une réduction supplémentaire de l'électrolyte. Les pertes de capacité associées aux hautes températures sont plus prononcées dans le cas de l'électrode carbonée stockée à l'état déchargé (lithié) qu'à l'état chargé (délithié), ce qui peut s'expliquer par le fait que les ions Li⁺ diffusent des particules de carbone à travers la SEI pour réagir avec l'électrolyte.

Selon Edström et *al.* [79], la composition de la couche déposée à la surface de l'électrode graphitique à température élevée peut être influencées par les réactions de décomposition de la SEI, les réaction d'oxydo-réduction et les réactions de décomposition de l'électrolyte. Leur étude montre également la formation d'une nouvelle SEI lors du cyclage après une étape de stockage à 80°C, probablement due à un réarrangement de la SEI initiale devenue plus poreuse au cours du stockage à cause de réactions de décomposition et de dissolution, confirmant les résultats d'Amatucci. Concernant la composition de la couche à température élevée, en accord avec les résultats de Dahn et *al.*, ils suggèrent que la couche de passivation se décompose par transformation des alkyl carbonates de lithium en Li₂CO₃, plus stables [127]. La température à laquelle cette réaction se produit est très dépendante du sel de lithium présent dans l'électrolyte : pour 1M LiPF₆ dans un mélange EC/DEC, elle est de 105°C [127]. Elle est beaucoup plus basse pour les électrolytes à base de LiBF₄ (environ 60°C) [128].

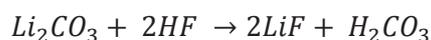
Par exemple, (CH₂OCO₂Li)₂, produit majoritaire de la réduction de EC, peut se décomposer selon les réactions suivantes :



Ou



L'étude d'Eström et *al.* souligne pourtant que Li_2CO_3 est absent de la surface des électrodes stockées à haute température, en accord avec Kanamura et *al.* [119] qui suggèrent que Li_2CO_3 réagit avec HF de l'électrolyte pour former LiF :



A cause de sa faible conductivité ionique par rapport aux carbonates, la formation de LiF a tendance à augmenter la résistance interfaciale de l'électrode négative. La quantité de LiF mesurée à la surface des électrodes négative après stockage à 60°C ne provient cependant pas uniquement de la décomposition des carbonates (quantité trop faible). La majorité du LiF provient de réactions de décomposition du sel de lithium (LiPF_6 ou LiBF_4) dans l'électrolyte soit par réaction avec des traces d'eau, soit par décomposition [119]. Les résultats XPS révèlent également une contribution importante de polymères carbonés à la surface de l'électrode négative, suite à la polymérisation directe de EC, ou à la polymérisation de ses produits de réduction.

Les autres phénomènes pouvant se produire à haute température sont la réaction entre la SEI et l'électrolyte, entre le matériau actif et la SEI ou entre le matériau actif et l'électrolyte. MacNeil et *al.* reportent que ces réactions peuvent se produire entre 120 et 140°C [128].

La structure de ces SEI a également été étudiée par décapage ionique à l'argon. Il faut cependant souligner que le décapage d'une surface à l'argon implique souvent un décapage préférentiel des éléments légers, et donc une variation entre la stœchiométrie observée et la stœchiométrie réelle. Selon ces études, les carbonates (issus d'un mécanisme de transfert d'électrons limité au voisinage de l'interface) forment une fine couche près de la surface de graphite, tandis que les polymères, qui peuvent se former dans les pores et autres chemins accessibles aux solvants et au gaz, contribuent à une couche plus épaisse. La quantité de LiF, qui est généralement le composé majoritaire dans les électrolytes à base de LiPF_6 et LiBF_4 , augmente fortement après cyclage à haute température et semble être réparti en domaines ou cristallites de taille importante. Ces cristallites sont séparés par une fine couche de surface composée de carbonates et polymères. Cette interprétation expliquerait la bonne cyclabilité d'électrodes recouvertes de LiF à plus de 50%. Ces analyses indiquent également que l'épaisseur des SEI est plus faible à haute température. Pour résumer, la composition des SEI formées la surface des électrodes de graphite change lors du stockage à température élevée. La phase R- OCO_2Li (alkyl carbonates de lithium) se décompose pour des températures supérieures à la température ambiante. La SEI devient plus poreuse et expose partiellement le graphite à l'électrolyte. L'élévation de la température induit également une augmentation de la quantité de LiF qui se forme majoritairement via la décomposition des sels de lithium (notons cependant que

l'augmentation de la température induit également une augmentation de sa solubilité). Dans le cas du sel LiBF_4 , la formation de LiF engendre une dégradation de l'électrode de graphite dès le stockage à 60°C . L'augmentation de la quantité de polymères carbonés traduit une décomposition des solvants de l'électrolyte accentuée par l'augmentation de température. Il semble donc que la dégradation des composants de l'électrolyte (solvants et sel) ait une influence plus prononcée sur la composition de la SEI à haute température que les réactions d'oxydo-réduction siégeant aux électrodes.

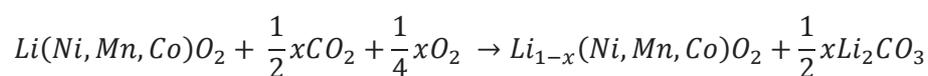
D'autres études suggèrent également qu'à température élevée la décomposition/formation de la SEI est continue, ce qui implique une diminution de la quantité d'ions lithium disponibles [36],[129]. En cyclage prolongé à haute température, ce phénomène de reformation continue de la SEI conduit à la formation d'un film plus épais et plus résistif qu'à température ambiante [78]. En fait la dissolution de la SEI n'implique pas vraiment un amincissement de la couche mais lui confère plutôt de mauvaises propriétés de passivation qui permettent sa reformation continue par contact entre la matière active de l'électrode négative et l'électrolyte.

a. Interface électrode positive/électrolyte

La couche de passivation formée à la surface de l'électrode négative est une thématique de recherche qui a été largement plus exploitée que celle concernant l'interface entre l'électrode positive et l'électrolyte : quelques résultats sont cependant disponibles à ce sujet, à température ambiante mais également à des températures plus élevées.

i. Généralités sur l'interface électrode positive/électrolyte

Il est bon de rappeler que les matériaux à base de nickel, cobalt et de manganèse présentent traditionnellement une couche de surface formée de Li_2CO_3 via une réaction entre la surface de l'électrode et le dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère lors de la mise en œuvre du matériau [130, 131], selon une réaction du type :



Ce sont sans doute les travaux de Goodenough qui les premiers ont mis en avant l'existence d'une couche de passivation à la surface de l'électrode positive (dans ce cas précis LiCoO_2) via des mesures d'impédance [132]. Suite à des observations menées sur un système LiMn_2O_4 dans $\text{LiPF}_6/\text{EC}/\text{DMC}$, Guyomard et Tarascon ont relié la capacité irréversible liée à l'oxydation de l'électrolyte à la surface spécifique de l'électrode positive. La formation de cette couche serait donc liée à un processus catalysé de surface d'oxydation de l'électrolyte qui conduirait au recouvrement de l'électrode positive par des produits de décomposition [133, 134].

L'intérêt porté aux interfaces électrode positive/électrolyte s'est finalement accru lorsque qu'il est apparu que certains systèmes lithium-ion, et particulièrement ceux constitués d'une électrode positive à base de manganèse, présentaient des pertes de puissance et des chutes de capacité prononcées en cyclage ou stockage à température élevée [135, 136].

Aurbach et *al.*, qui ont étudié le comportement de l'interface de plusieurs types d'électrodes positives (LiNiO_2 , LiCoO_2 ou LiMn_2O_4) dans un électrolyte $\text{LiAsF}_6/\text{EC}/\text{EMC}$, ont conclu grâce à des mesures d'impédance que le processus d'intercalation/désintercalation du lithium dans le matériau hôte impliquait une étape de migration des ions à travers une couche de surface, de manière très similaire au processus observé à l'électrode négative pour un matériau carboné [130]. Des analyses de Résonance Magnétique Nucléaire du ^7Li ont également permis de mettre en évidence cette couche en identifiant deux signaux avec des déplacements chimiques très proches, mais caractérisés par des temps de relaxation très différents : l'un est attribué aux ions lithium du volume de l'électrode positive tandis que le second est attribué aux ions lithium de la couche de surface [137].

Edstrom et *al.* [138] ont mené des investigations par Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X sur différents systèmes (LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiCo}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_2$ et LiFePO_4) afin de déterminer la composition de cette couche se formant à l'interface électrode positive/électrolyte. La nature des espèces organiques déposées à la surface de l'électrode positive varie peu selon le matériau étudié, et consiste majoritairement en des polyéthers et des alkylcarbonates. Il faut noter que plus le nombre de cycles (ou le temps de stockage) est élevé, plus l'épaisseur de la couche augmente (avec une formation préférentielle d'espèces organiques plutôt qu'inorganiques). Ces observations traduisent un processus continu d'oxydation de l'électrolyte. Concernant les électrodes positives à base de LiMn_2O_4 , les espèces inorganiques majoritairement identifiées sont LiF , Li_xPF_y et PO_x . A la surface des électrodes de type LiCoO_2 , LiNiO_2 , ou $\text{LiCo}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_2$, on note également la présence de $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$. Quant aux électrodes à base de LiFePO_4 (avec «coating» carbone), aucun produit de décomposition des solvants (polycarbonates, semi-carbonates, Li_2CO_3 ...) n'est identifié, ce qui signifie qu'au contraire des

matériaux précédemment étudiés, les solvants de l'électrolyte ne réagissent pas vis-à-vis des groupes phosphates. Les espèces de surface consistent donc uniquement en espèces inorganiques : LiF , LiPF_6 , et composés de type Li_xF_y et $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$. Il apparaît que dans le cas de ce matériau d'électrode, l'épaisseur du film varie peu ou pas selon la durée du cyclage ou du stockage, et donc que la formation de cette couche ne limiterait pas les performances de la cellule électrochimique.

ii. Particularités de l'interface électrode positive/électrolyte à haute température

Quelques études ont également été menées sur les particularités des interfaces électrodes positives/électrolytes formées à des températures plus élevées. Edström et *al.* [138] ont observé ces interfaces par XPS sur les mêmes systèmes que ceux décrits dans le paragraphe précédent, à des températures jusqu'à 70°C en cyclage et/ou stockage. Ils ont relevé (pour LiMn_2O_4) une augmentation des espèces de type $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ avec l'augmentation de température. Cette couche de passivation semble s'épaissir avec l'augmentation de la température de cyclage ou de stockage.

6. Conclusion

Au cours des dernières décennies, de nombreux travaux de recherche concernant les mécanismes de vieillissement des batteries lithium-ion ont été menés, et en particulier sur les interfaces électrodes/électrolyte qui jouent un rôle majeur dans les performances des accumulateurs. Ces études ont notamment permis d'identifier les espèces présentes aux interfaces et de proposer des mécanismes pouvant conduire à leur formation.

A ce jour, les résultats concernant le vieillissement des batteries lithium-ion qui fonctionnent à des températures supérieures à 60°C sont plus rares. Ces travaux ont cependant permis de déterminer des matériaux actifs d'électrodes positive et négative appropriés pour la fabrication de batteries destinées à un fonctionnement à haute température, d'identifier des compositions d'électrolyte susceptibles d'améliorer leurs performances et d'envisager de nouveaux phénomènes apparaissant aux interfaces de ces accumulateurs.

Ainsi, afin d'améliorer les performances des batteries lithium-ion au-delà de 60°C, il semble important de comprendre quels sont les mécanismes apparaissant avec ce changement de conditions de fonctionnement et ceux, parmi les processus identifiés à température ambiante, favorisés par l'augmentation de température. Pour cela, une étude conjointe de l'électrode positive et de l'électrode négative est nécessaire, afin de révéler l'influence de chaque constituant de la batterie sur la diminution de ses performances associée au fonctionnement à haute température.

Références bibliographiques

1. P. Van den Bossche, F. Vergels, J. Van Mierlo, J. Matheys, W. Van Autenboer, *J. Power Sources*, 2006 (162), 913-919
3. J. M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, 2001 (414), 359-367.
4. J. Vetter, P. Novak, M. R. Wagner, C. Veit, K. C. Muller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, *J. Power Sources*, 2005 (147), 269-281.
5. R. Fong, U. von Sacken, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 1990 (137), 2009-2013.
6. E. Peled, *J. Electrochem. Soc.*, 1979 (126), 2047-2051.
7. J. W. Fergus, *J. Power Sources*, 2010 (195), 939-954.
8. M. S. Whittingham, *Chem. Rev.*, 2004 (104), 4271-4302.
9. E. Antolini, *Solid State Ionics*, 2004 (170), 159-171.
10. D. Belov, M.-H. Yang, *Solid State Ionics*, 2008 (179), 1816-1821.
11. G. G. Amatucci, J. M. Tarascon, L. C. Klein, *Solid State Ionics*, 1996 (83), 167-173.
12. T. Ohzuku, A. Ueda, *J. Electrochem. Soc.*, 1994 (141), 2972-2977.
13. J. Zhou, P. H. L. Notten, *J. Power Sources*, 2008 (177), 553-560.
14. T. Amriou, B. Khelifa, H. Aourag, S. M. Aouadi, C. Mathieu, *Mater. Chem. Phys.*, 2005 (92), 499-504.
15. M. M. Thackeray, A. de Kock, W. I. F. David, *Mater. Res. Bull.*, 1993 (28), 1041-1049.
16. M. M. Thackeray, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1999 (82), 3347-3354.
17. L. Yunjian, L. Xinhai, G. Huajun, W. Zhixing, H. Qiyang, P. Wenjie, Y. Yong, *J. Power Sources*, 2009 (189), 721-725.
18. S. Patoux, L. Daniel, C. Bourbon, H. Lignier, C. Pagano, F. Le Cras, S. Jouanneau, S. Martinet, *J. Power Sources*, 2009 (189), 344-352.
19. H. Shigemura, H. Sakaebe, H. Kageyama, H. Kobayashi, A. R. West, R. Kanno, S. Morimoto, S. Nasu, M. Tabuchi, *J. Electrochem. Soc.*, 2001 (148), A730-A736.
20. P. Arora, B. N. Popov, R. E. White, *J. Electrochem. Soc.*, 1998 (145), 807-815.
21. A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, 1997 (144), 1609-1613.
22. R. Dedryvère, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras, C. Delmas, D. Gonbeau, *Chem. Mater.*, 2008 (20), 7164-7170.
23. S. Y. Chung, J. T. Bloking, Y. M. Chiang, *Nature Materials*, 2002 (1), 123.
24. M. S. Whittingham, *Dalton Trans.*, 2008 5424-5431.
25. D. D. MacNeil, Z. Lu, Z. Chen, J. R. Dahn, *J. Power Sources*, 2002 (108), 8-14.
26. J. R. Dahn, E. W. Fuller, M. Obrovac, U. von Sacken, *Solid State Ionics*, 1994 (69), 265-270.
27. H. F. Xiang, H. Wang, C. H. Chen, X. W. Ge, S. Guo, J. H. Sun, W. Q. Hu, *J. Power Sources*, 2009 (191), 575-581.
28. G. G. Amatucci, C. N. Schmutz, A. Blyr, C. Sigala, A. S. Gozdz, D. Larcher, J. M. Tarascon, *J. Power Sources*, 1997 (69), 11-25.
29. A. Blyr, C. Sigala, G. Amatucci, D. Guyomard, Y. Chabre, J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, 1998 (145), 194-209.
30. A. D. Pasquier, A. Blyr, P. Courjal, D. Larcher, G. Amatucci, B. Gerand, J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, 1999 (146), 428-436.
31. G. G. Amatucci, N. Pereira, T. Zheng, J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, 2001 (148), A171-A182.
32. D. Aurbach, Y. Gofer, *J. Electrochem. Soc.*, 1991 (138), 3529-3536.
33. K. Amine, J. Liu, I. Belharouak, S. H. Kang, I. Bloom, D. Vissers, G. Henriksen, *J. Power Sources*, 2005 (146), 111-115.
34. Y.-K. Sun, *Electrochem. Comm.* 2001 (3), 199-202.
35. X. Wang, Y. Yagi, Y. S. Lee, M. Yoshio, Y. Xia, T. Sakai, *J. Power Sources*, 2001 (97-98), 427-429.
36. M.-S. Wu, P.-C. J. Chiang, J.-C. Lin, *J. Electrochem. Soc.*, 2005 (152), A1041-A1046.
37. D. Aurbach, B. Markovsky, A. Rodkin, E. Levi, Y. S. Cohen, H. J. Kim, M. Schmidt, *Electrochim. Acta*, 2002 (47), 4291-4306.

38. M.-S. Wu, P.-C. J. Chiang, *Electrochim. Acta*, 2007 (52), 3719-3725.
39. J. Shim, R. Kosteccki, T. Richardson, X. Song, K. A. Striebel, *J. Power Sources*, 2002 (112), 222-230.
40. Y. Kojima, S. Muto, K. Tatsumi, H. Kondo, H. Oka, K. Horibuchi, Y. Ukyo, *J. Power Sources*, 2011 (196), 7721-7727.
41. F. Mestre-Aizpurua, S. Hamelet, C. Masquelier, M. R. Palacin, *J. Power Sources*, 1995 (19), 6897-6901.
42. D. Munoz-Rojas, J.-B. Leriche, C. Delacourt, P. Poizot, M. R. Palacin, J.-M. Tarascon, *Electrochem. Comm.*, 2007 (9), 708-712.
43. H.-H. Chang, C.-C. Chang, C.-Y. Su, H.-C. Wu, M.-H. Yang, N.-L. Wu, *J. Power Sources*, 2008 (185), 466-472.
44. Y. Lin, Y. Yang, Y. Lin, B. Zeng, G. Zhao, Z. Huang, *Electrochim. Acta*, 2011 (56), 4937-4941.
45. M. Yoshio, H. Noguchi, J.-i. Itoh, M. Okada, T. Mouri, *J. Power Sources*, 2000 (90), 176-181.
46. Z. Lu, L. Y. Beaulieu, R. A. Donaberger, C. L. Thomas, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 2002 (149), A778-A791.
47. T. Ohzuku, Y. Makimura, *Chem. Letters*, 2001 (30), 642-643.
48. I. Belharouak, Y. K. Sun, J. Liu, K. Amine, *J. Power Sources*, 2003 (123), 247-252.
49. D. D. MacNeil, Z. Lu, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 2002 (149), A1332-A1336.
50. N. Tran, L. Croguennec, C. Jordy, P. Biensan, C. Delmas, *Solid State Ionics*, 2005 (176), 1539-1547.
51. B. J. Hwang, Y. W. Tsai, D. Carlier, G. Ceder, *Chem. Mater.*, 2003 (15), 3676-3682.
52. N. Yabuuchi, T. Ohzuku, *J. Power Sources*, 2003 (119-121), 171-174.
53. J. Choi, A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.*, 2005 (152), A1714-A1718.
54. Y. Idemoto, T. Matsui, *Solid State Ionics*, 2008 (179), 625-635.
55. K. M. Shaju, G. V. Subba Rao, B. V. R. Chowdari, *Electrochim. Acta*, 2002 (48), 145-151.
56. D. Li, Y. Kato, K. Kobayakawa, H. Noguchi, Y. Sato, *J. Power Sources*, 2006 (160), 1342-1348.
57. T. Nukuda, T. Inamasu, A. Fujii, D. Endo, H. Nakagawa, S. Kozono, T. Iguchi, J. Kuratomi, K. Kohno, S. Izuchi, M. Oshitani, *J. Power Sources*, 2005 (146), 611-616.
58. D. Lu, J. R. Dahn, *Electrochem. Solid State Lett.*, 2001 (4), A191.
59. C. S. Y. Grincourt, I. J. Davidson, Y. C. Yoo, D. Y. Seung, *J. Power Sources*, 2001 (97-8 Special Iss.), 541.
60. L. C. N. Tran, C. Labrugere, C. Jordy, Ph. Biensan, and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, 2006 A261-A269.
61. J. Bains, Thèse de l'UNIVERSITE BORDEAUX I, Optimisation de matériaux lamellaires d'électrode positive pour batteries lithium-ion de type $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1/2-y}\text{Mn}_{1/2-y}\text{Co}_2y)_{1-x}\text{O}_2$ via une modification de surface ou une substitution cationique, 2009.
62. D. D. M. Zhonghua Lu, J.R. Dahn, *Electrochem. Solid State Lett.*, 2001 (4), A200-A203.
63. J. J. Y. Wang, J.R. Dahn, *Electrochem. Comm.*, 2007 (9), 2534-2540.
64. F. Zhou, X. Zhao, Z. Lu, J. Jiang, J. R. Dahn, *Electrochem. Comm.*, 2008 (10), 1168-1171.
65. H. Ren, X. Li, Z. Peng, *Electrochim. Acta*, 2011 (56), 7088-7091.
66. J. Ni, H. Zhou, J. Chen, X. Zhang, *Electrochim. Acta*, 2008 (53), 3075-3083.
67. S.-T. Myung, K.-S. Lee, Y.-K. Sun, H. Yashiro, *J. Power Sources*, 1996 (16), 7039-7043.
68. D. Billaud, E. McRae, A. Harold, *Materials Research Bulletin*, 1979 (14), 857-864.
69. L. B. Ebert, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1976 (6), 181.
70. J. O. Besenhard, M. Winter, J. Yang, W. Biberacher, *J. Power Sources*, 1995 (54), 228-231.
71. M. D. Levi, C. Wang, J. S. Gnanaraj, D. Aurbach, *J. Power Sources*, 2003 (119-121), 538-542.
72. R. K. B. Gover, J. R. Tolchard, H. Tukamoto, T. Murai, J. T. S. Irvine, *J. Electrochem. Soc.*, 1999 (146), 4348-4353.
73. I. Yoshio, *Science*, 1997 (276), 1395.
74. J. Chouvin, C. Branci, J. Sarradin, J. Olivier-Fourcade, J. C. Jumas, B. Simon, P. Biensan, *J. Power Sources*, 1999 (81-82), 277-281.
75. I. A. Courtney, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 1997 (144), 2045-2052.
76. H. Huang, E. M. Kelder, L. Chen, J. Schoonman, *J. Power Sources*, 1999 (81-82), 362-367.
77. C. Wang, A. J. Appleby, F. E. Little, *J. Electroanal. Chem.* 2001 (497), 33-46.

78. E. Markevich, E. Pollak, G. Salitra, D. Aurbach, *J. Power Sources*, 2007 (174), 1263-1269.
79. A. M. Andersson, K. Edstrom, *J. Electrochem. Soc.*, 2001 (148), A1100-A1109-A1100-A1109.
80. H. Zheng, Q. Qu, L. Zhang, G. Liu, V. S. Battaglia, *RSC Advances*, 2012 (2), 4904-4912.
81. S. Ma, H. Noguchi, *J. Power Sources*, 2006 (161), 1297-1301.
82. K. Xu, *Chem. Rev.*, 2004 (104), 4303-4418.
83. S. E. Sloop, J. K. Pugh, S. Wang, J. B. Kerr, K. Kinoshita, *Electrochem. Solid State Lett.*, 2001 (4), A42-A44.
84. X. Zhang, J. P. N. Ross, R. Kostecki, F. Kong, S. Sloop, J. B. Kerr, K. Striebel, E. J. Cairns, F. McLarnon, *J. Electrochem. Soc.*, 2001 (148), A463-A470.
85. X. Sun, H. S. Lee, X.-Q. Yang, J. McBreen, *Electrochem. Solid State Lett.*, 2003 (6), A43-A46.
86. X. Sun, H. S. Lee, X. Q. Yang, J. McBreen, *Electrochem. Solid State Lett.*, 2001 (4), A184-A186.
87. M. Herstedt, M. Stjerndahl, T. Gustafsson, K. Edström, *Electrochem. Comm.*, 2003 (5), 467-472.
88. L. E. Ouatani, R. Dedryvere, C. Siret, P. Biensan, S. Reynaud, P. Iratcabal, D. Gonbeau, *J. Electrochem. Soc.*, 2009 (156), A103-A113.
89. D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, Y. Gofer, M. Schmidt, U. Heider, *Electrochim. Acta*, 2002 (47), 1423-1439.
90. M. Xu, W. Li, B. L. Lucht, *J. Power Sources*, 2009 (193), 804-809.
91. M. Xu, L. Zhou, L. Hao, L. Xing, W. Li, B. L. Lucht, *J. Power Sources*, 2011 (196), 6794-6801.
92. D. Aurbach, A. Zaban, A. Schechter, Y. Ein-Eli, E. Zinigrad, B. Markovsky, *J. Electrochem. Soc.*, 1995 (142), 2873-2882.
93. H. Bryngelsson, M. Stjerndahl, T. Gustafsson, K. Edström, *J. Power Sources*, 2007 (174), 970-975.
94. K. Edstrom, M. Herstedt, D. P. Abraham, *J. Power Sources*, 2006 (153), 380-384.
95. P. Arora, M. Doyle, R. E. White, *J. Electrochem. Soc.*, 1999 (146), 3543-3553.
96. T. Zheng, A. S. Gozdz, G. G. Amatucci, *J. Electrochem. Soc.*, 1999 (146), 4014-4018.
97. D. Aurbach, *J. Power Sources*, 2000 (89), 206-218.
98. A. Zaban, D. Aurbach, *J. Power Sources*, 1995 (54), 289-295.
99. E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, *J. Electrochem. Soc.*, 1997 (144), L208-L210.
100. A. M. Andersson, A. Henningson, H. Siegbahn, U. Jansson, K. Edström, *J. Power Sources*, 2003 (119-121), 522-527.
101. D. Bar-Tow, E. Peled, L. Burstein, *J. Electrochem. Soc.*, 1999 (146), 824-832.
102. T. Yoshida, M. Takahashi, S. Morikawa, C. Ihara, H. Katsukawa, T. Shiratsuchi, J.-i. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, 2006 (153), A576-A582.
103. R. Dedryvère, H. Martinez, S. Leroy, D. Lemordant, F. Bonhomme, P. Biensan, D. Gonbeau, *J. Power Sources*, 2007 (174), 462-468.
104. P. Verma, P. Maire, P. Novak, *Electrochim. Acta*, 2012 (55), 6332-6341.
105. D. Aurbach, M. D. Levi, E. Levi, A. Schechter, *J. Phys. Chem. B*, 1997 (101), 2195-2206.
106. D. Aurbach, Y. Ein-Eli, B. Markovsky, A. Zaban, S. Luski, Y. Carmeli, H. Yamin, *J. Electrochem. Soc.*, 1995 (142), 2882-2890.
107. D. Aurbach, B. Markovsky, A. Schechter, Y. Ein-Eli, H. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, 1996 (143), 3809-3820.
108. D. Aurbach, Y. Gofer, M. Ben-Zion, P. Aped, *J. Electroanal. Chem.*, 1992 (339), 451-471.
109. A. Kominato, E. Yasukawa, N. Sato, T. Ijuuin, H. Asahina, S. Mori, *J. Power Sources*, 1997 (68), 471-475.
110. E. Peled, D. Golodnitsky, C. Menachem, D. Bar-Tow, *J. Electrochem. Soc.*, 1998 (145), 3482-3486.
111. Y. Ein-Eli, B. Markovsky, D. Aurbach, Y. Carmeli, H. Yamin, S. Luski, *Electrochim. Acta*, 1994 (39), 2559-2569.
112. D. Aurbach, A. Zaban, *J. Electroanal. Chem.*, 1993 (348), 155-179.
113. S. H. Kang, D. P. Abraham, A. Xiao, B. L. Lucht, *J. Power Sources*, 2008 (175), 526-532.
114. E. Peled, D. Bar Tow, A. Merson, A. Gladkikh, L. Burstein, D. Golodnitsky, *J. Power Sources*, 2001 (97-98), 52-57.
115. G. V. Zhuang, J. P. N. Ross, *Electrochem. Solid State Lett.*, 2003 (6), A136-A139.

116. S. Mori, H. Asahina, H. Suzuki, A. Yonei, K. Yokoto, *J. Power Sources*, 1997 (68), 59-64.
117. A. Augustsson, M. Herstedt, J. H. Guo, K. Edstrom, G. V. Zhuang, J. P. N. Ross, J. E. Rubensson, J. Nordgren, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004 (6), 4185-4189.
118. K. Morigaki, A. Ohta, *J. Power Sources*, 1998 (76), 159-166.
119. K. Kanamura, H. Tamura, Z.-i. Takehara, *J. Electroanal. Chem.*, 1992 (333), 127-142.
120. K. Tasaki, A. Goldberg, J.-J. Lian, M. Walker, A. Timmons, S. J. Harris, *J. Electrochem. Soc.*, 2009 (156), A1019-A1027.
121. K. Tasaki, S. J. Harris, *J. Phys. Chem. C*, 2010 (114), 8076-8083.
122. J. Jones, M. Anouti, M. Caillon-Caravanier, P. Willmann, D. Lemordant, *Fluid Phase Equilib.*, 2009 (285), 62-68.
123. J. Jones, M. Anouti, M. Caillon-Caravanier, P. Willmann, D. Lemordant, *J. Mol. Liq.*, 2010 (153), 146-152.
124. J. Jones, M. Anouti, M. Caillon-Caravanier, P. Willmann, P.-Y. Sizaret, D. Lemordant, *Fluid Phase Equilib.*, 2011 (305), 121-126.
125. H. H. Lee, C. C. Wan, Y. Y. Wang, *J. Electrochem. Soc.*, 2004 (151), A542-A547.
126. G. Zhuang, Y. Chen, P. N. Ross, *Langmuir*, 1999 (15), 1470-1479.
127. M. N. Richard, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 1999 (146), 2068-2077.
128. D. D. MacNeil, D. Larcher, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 1999 (146), 3596-3602.
129. P. Ramadass, B. Haran, R. White, B. N. Popov, *J. Power Sources*, 2002 (112), 614-620.
130. D. Aurbach, M. D. Levi, E. Levi, H. Teller, B. Markovsky, G. Salitra, U. Heider, L. Heider, *J. Electrochem. Soc.*, 1998 (145), 3024-3034.
131. T. Eriksson, A. M. Andersson, A. G. Bishop, C. Gejke, T. Gustafsson, J. O. Thomas, *J. Electrochem. Soc.*, 2002 (149), A69-A78.
132. M. G. S. R. Thomas, P. G. Bruce, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, 1985 (132), 1521-1528.
133. D. Guyomard, J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, 1992 (139), 937-948.
134. D. Guyomard, J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, 1993 (140), 3071-3081.
135. D. H. Jang, Y. J. Shin, S. M. Oh, *J. Electrochem. Soc.*, 1996 (143), 2204-2211.
136. Y. Matsuo, R. Kostecky, F. McLarnon, *J. Electrochem. Soc.*, 2001 (148), A687-A692.
137. Y. Wang, X. Guo, S. Greenbaum, J. Liu, K. Amine, *Electrochem. Solid State Lett.*, 2001 (4), A68-A70.
138. K. Edström, T. Gustafsson, J. O. Thomas, *Electrochim. Acta*, 2004 (50), 397-403.



CHAPITRE II

ETUDE DE COMPOSES DE REFERENCE, CONSTITUANTS DES ACCUMULATEURS LITHIUM-ION ETUDIES

Introduction

L'objectif de ce chapitre est de décrire les constituants des accumulateurs lithium-ion étudiés au cours de ce travail de thèse principalement par des analyses d'extrême surface menées par Spectroscopie de Photoélectrons à rayonnement X (XPS), parfois complétées par des techniques de caractérisation microscopique (Microscopie Electronique à Balayage), spectroscopique (Résonance Magnétique Nucléaire) et structurale (Diffraction des Rayons X), effectuées par l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux.

Concernant l'XPS, l'obtention de données fiables nécessite l'analyse préalable de composés de référence. Ce travail, qui s'appuie sur toute l'expérience du laboratoire dans ce domaine, a été réalisé afin de pouvoir par la suite décrire l'évolution des électrodes (composées de plusieurs phases en présence : matériau actif, liant, additif conducteur...) avec toute la rigueur scientifique qui s'impose. Dans ce chapitre sont reportés les pics de cœur XPS principaux des matériaux actifs, des liants, des additifs et des électrodes entières. L'étude complète (sur le plan quantitatif) qui nécessite l'analyse en haute résolution de l'ensemble des éléments chimiques d'un composé a été réalisée, mais n'est pas systématiquement reportée afin de faciliter la lecture du document. Une présentation très synthétique de la technique expérimentale majeure utilisée dans le cadre de ce travail est proposée en début de chapitre. Les conditions expérimentales d'analyse sont également décrites. Plusieurs générations d'électrodes positives, consécutives à l'évolution du projet sur ces trois dernières années, ont été étudiées. Chacune d'entre elles a fait l'objet d'une analyse détaillée au préalable, afin de pouvoir identifier leur comportement en cyclage par la suite (chapitre III).

Les accumulateurs lithium-ion étudiés au cours de ma thèse et dédiés à des applications haute température (85°C et 120°C) sont des prototypes d'essais fournis par SAFT sous la forme d'éléments cylindriques spiralés. Les deux faces des collecteurs de courant sont recouvertes du mélange matériau actif, liants et additifs éventuels. La mise en forme des électrodes est une étape fondamentale de sa fabrication et est susceptible d'engendrer des modifications chimiques des différents composés impliqués. Ceux-ci subissent en effet plusieurs contraintes mécaniques, chimiques et thermiques : dans le cas de l'électrode positive par exemple, la poudre de matière active est d'abord mêlée à un solvant (ici la N-méthyl-2-pyrrolidone), auquel on ajoute l'agent conducteur (noir de carbone) et le liant. Ce mélange, appelé « encre », est ensuite déposé sur un feuillard d'aluminium qui sert de collecteur de courant, par enduction ou selon d'autres techniques d'impression. Après un passage au four au cours duquel le solvant est évaporé, l'électrode sèche est obtenue. Celle-ci est ensuite comprimée dans le but de diminuer sa porosité via une étape dite de « calandrage ».

Les bandes d'électrode positive et d'électrode négative, entre lesquelles on place un séparateur, sont enroulées en un bobineau dans un godet cylindrique en acier inoxydable soudé par laser. Pour les générations d'accumulateurs étudiées, l'électrolyte est un mélange de solvants de type carbonates cycliques et/ou linéaires, de sel de lithium LiPF_6 et de l'additif carbonate de vinylène (VC). Le mélange de solvants choisi varie selon les générations (et la température de fonctionnement visée) et sera détaillé dans le chapitre suivant. Le tableau ci-dessous regroupe les propriétés physico-chimiques des différents solvants utilisés dans ce travail.

Tableau II. 1 Propriétés physico-chimiques des solvants d'électrolyte [1].

Acronyme	Nom	T _{eb} (°C)	T _f (°C)	Densité (g/ml)	Viscosité à 25°C (cP)	Constante diélectrique
EC	Ethylène carbonate	248	36,4	1,3	1,9 à 40°C	89,78
PC	Propyl carbonate	242	-48,8	1,2	2,53	64,92
DMC	Diméthyl carbonate	90	4,6	1,07	0,59	3,11
EMC	Ethyl méthyl carbonate	110	-53	1,006	0,65	2,96
DEC	Diethyl carbonate	126	-74,3	0,97	0,75	2,81

Les différents constituants de chaque électrode ont été caractérisés individuellement avant d'étudier l'électrode de départ dans son ensemble, afin de mettre en évidence les éventuelles modifications liées à la mise en forme des composants dans l'électrode composite.

Afin de combiner les améliorations envisagées en termes de liant et de matériau actif tout en ne modifiant qu'un seul de ces paramètres à chaque étape, quatre générations successives d'électrodes positives ont été étudiées. La composition de chaque électrode est détaillée dans le Tableau II. 2. Le paramètre en italique désigne la modification par rapport à la génération précédente.

Tableau II. 2. Tableau récapitulatif de la composition des électrodes positives des générations d'accumulateurs étudiées.

	GEN 1*	GEN2B*	GEN2C*	GEN3*
Matériau actif	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$
Liant	PVdF de référence	<i>Homopolymère PVdF</i>	Homopolymère PVdF	<i>Copolymère P(VdF-TFE)</i>
Additif conducteur	Noir de carbone	Noir de carbone	Noir de carbone	Noir de carbone

* Dans la suite du manuscrit, les abréviations GEN1, GEN2B, GEN2C et GEN3 seront employées et désignent les électrodes positives des générations d'accumulateurs associées, dont la composition est décrite dans le tableau ci-dessus. La composition des accumulateurs pour chaque génération (électrode positive, électrode négative, électrolyte) sera détaillée dans le Chapitre III.

1. Caractérisation par Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X

Les principes de la Spectroscopie de Photoélectrons à rayonnement X sont détaillés en Annexe. Quelques notions essentielles, ainsi que les principales attributions associées aux pics de cœur C 1s et O 1s basées sur les travaux antérieurs menés au laboratoire et nécessaires à la discussion de nos résultats sont rappelées dans ce paragraphe.

La Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X (appelée XPS ou ESCA) est une technique d'analyse d'extrême surface ($\approx 5\text{nm}$) permettant de déterminer la structure chimique et électronique des matériaux. Elle consiste en l'analyse des électrons émis par un échantillon soumis à un rayonnement X. L'application de la loi de conservation de l'énergie permet de relier l'énergie cinétique E_{cin} du photoélectron k à l'énergie de liaison E_L ou potentiel d'ionisation par la relation :

$$h\nu + E_i^k(N) = E_f^k(N-1) + E_{\text{cin}}(k)$$

D'où

$$E_L = E_f^k(N-1) - E_i^k(N) = h\nu - E_{\text{cin}}(k)$$

E_i et E_f étant les énergies du système dans les états fondamentaux initial (neutre à N électrons) et final (ionisé à $N-1$ électrons).

Le principe de la mesure XPS consiste donc à irradier l'échantillon à l'aide d'un rayonnement X monochromatique, et à déterminer les énergies cinétiques des photoélectrons émis pour en déduire les énergies de liaison ou potentiels d'ionisation. Généralement, on distingue les potentiels d'ionisation de cœur (≈ 30 à 1000 eV) et de valence (≈ 0 à 30 eV).

Pics de cœur (déplacement chimique)

Les pics de cœur correspondent à l'ionisation de niveaux profonds à caractère fortement atomique, et émergent d'un fond continu résultant des collisions inélastiques subies par certains électrons lors de leur trajet dans le solide. L'énergie excitatrice détermine le nombre de pics de cœur accessibles pour un élément donné. Les sources classiquement utilisées ($AlK\alpha$, $MgK\alpha$) permettent l'analyse d'au moins un pic de cœur pour tous les éléments à partir du lithium.

L'intérêt de la détermination des énergies de liaison des pics de cœur réside dans la sensibilité de ces grandeurs à l'environnement chimique des atomes. La principale information tirée de l'étude d'un pic de cœur est sa position sur l'échelle d'énergie de liaison, plus précisément la variation de l'énergie de liaison par rapport à une référence (ou déplacement chimique). Elle est interprétée sur la base des propriétés liées à l'état initial et est fonction, au premier ordre, de la charge portée par l'atome considéré. Lorsqu'on considère une liaison entre deux atomes d'électronégativités différentes, la densité électronique de valence est déplacée vers l'atome électroattracteur. L'extraction d'un électron d'un environnement enrichi en électrons nécessitant moins d'énergie, l'énergie cinétique du photoélectron issu de l'atome le plus électro négatif est donc augmentée : par conséquent, le pic de cœur correspondant apparaît sur le spectre à une énergie de liaison inférieure.

Ces considérations conduisent au modèle des charges électrostatiques, qui exprime une corrélation entre la variation d'énergie de liaison E_L et la charge nette q de l'atome :

$$\Delta E_L \leftrightarrow qA$$

Trois facteurs peuvent néanmoins perturber cette corrélation :

- Le potentiel électrostatique associé à la distribution des charges sur les atomes voisins de l'atome ionisé,
- La réorganisation du cortège électronique suite à l'éjection du photoélectron, impliquant des effets d'état final,
- Les différences de fonction de travail (voir Annexe).

L'analyse en haute résolution des pics de cœur constitue le mode principal d'exploitation de la technique XPS. De façon globale et sur la base de références, elle fournit des

renseignements sur l'environnement chimique des atomes à l'échelle locale, leur degré d'oxydation, les transferts électroniques, etc. L'étude de l'intensité des pics de cœur offre la possibilité d'une analyse semi-quantitative des éléments composant la surface analysée par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X. Elle nécessite cependant la prise en compte de paramètres intrinsèques du composé étudié mais également fixés selon l'appareillage utilisé, en particulier les sections efficaces de photoionisation et des énergies cinétiques correspondantes.

Lors du phénomène de photoionisation, des processus multi-électroniques sont susceptibles de se produire, et se traduisent par l'apparition de pics satellites accompagnant le pic principal. L'exploitation de ces pics satellites se révèle dans certains cas plus pertinente que celle des pics de cœur pour la détermination des états d'oxydation. C'est notamment le cas pour l'étude de métaux de transition, comme il sera détaillée dans la suite de ce chapitre lors de l'étude XPS des matériaux actifs d'électrode positive, de type $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$.

Les tableaux suivants indiquent les énergies de liaison observées pour les éléments carbone et oxygène classiquement observées en XPS lors de l'étude d'interfaces électrodes/électrolyte, sur la base de travaux antérieurs menés au laboratoire [2-8].

Tableau II. 3. Energies de liaison des principaux environnements chimiques des atomes de carbone (pic de cœur C 1s) observés lors de l'étude par XPS des électrodes d'accumulateurs Li-ion.

C 1s	Environnement chimique	E_L (eV)
	C-C (graphite) ^[5, 8]	284,2-284,5
	C-C (noir de carbone)	284,5
	C-C, C-H ^[7]	285,0
	CH ₂ (PVdF) ^[9]	286,4
	C-O ^[3, 6]	286,3-287,0
	C-O (CMC-Na) ^[5]	286,7
	O-C=O ^[6]	288-289
	O-C=O (CMC-Na) ^[5]	288,4
	CO ₃ ^[6,8]	290,0-290,5
	CF ₂ (PVdF) ^[9]	290,9

Tableau II. 4. Energies de liaison des principaux environnements chimique des atomes d'oxygène (pic de cœur O 1s) observés lors de l'étude par XPS des électrodes d'accumulateurs Li-ion.

O 1s	Environnement atomique	E _L (eV)
	O ²⁻ (NMC) [10]	529,4-529,6
	CO ₂ (CMC-Na) ^[5]	531,4
	O· NMC surface (sous coordonnés) [10]	≈ 532
	O-C=O (ROCO ₂ Li) ^[6, 7]	531,5-532,3
	C-O-C (CMC-Na) ^[5]	533,1
	O-C=O (ROCO ₂ Li) [6, 7]	533,5-533,6
	OP(OR) ₃ (phosphates), Li _x PF _y O _z (fluorophosphates) ^[7]	533,5-534,5

Conditions d'analyse

Du fait de la profondeur d'analyse de la technique XPS (de l'ordre de 5 nm) et de la réactivité des surfaces analysées, les opérations de préparation, manipulation et conservation des échantillons doivent respecter des conditions d'environnement très strictes. Les surfaces d'échantillons d'électrodes de batteries lithium-ion sont en effet très hygroscopiques et sensibles à l'oxydation.

Pour cette raison, les analyses ont été réalisées sur un spectromètre Kratos (modèle Axis Ultra) couplé à une boîte à gants sous atmosphère d'argon équipée d'un système de régénération puissant (taux de O₂ et H₂O contrôlés).

La source de ce spectromètre est la raie K α de l'aluminium (1486,6 eV) monochromatique focalisée (dimension du spot : 300 μ m x 700 μ m) fonctionnant sous une pression dans la chambre d'analyse de l'ordre de 10⁻⁷ Pa. Les effets de charge induits par le caractère isolant des échantillons sont minimisés par l'utilisation d'un neutraliseur de charges (canon à électrons lents – flood gun) si nécessaire. De plus, des tests visant à déterminer une éventuelle dégradation de l'échantillon sous l'impact du faisceau de photons ont été systématiquement réalisés (spectres de contrôle en début et en fin d'analyse).

La fabrication ainsi que les tests en cyclage des batteries lithium-ion étudiées au cours de ce travail ont été effectués au sein du site de production de SAFT situé à Poitiers. Les accumulateurs complets sont ensuite envoyés au site de R&D de SAFT (à Bordeaux), où les godets en inox sont ouverts dans l'environnement contrôlé d'une boîte à gants après décharge, pour lavage des électrodes au solvant DiMéthylCarbonate dans le cas des batteries cyclées. La

procédure de lavage des électrodes sera détaillée dans le chapitre III. Les échantillons sont ensuite conditionnés dans des bocaux sous vide et hermétiques à l'air, avant envoi à l'IPREM et à l'ICMCB pour analyse. Pour les analyses par Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X, l'électrode est découpée en un carré d'environ 5mm x 5mm, qui est ensuite collé sur un scotch conducteur en cuivre lui-même placé sur le porte-échantillon. Cette opération est réalisée dans une boîte à gants directement connectée au spectromètre.

2. Electrode positive

a. Caractérisation des constituants de l'électrode positive

Les électrodes positives choisies par SAFT pour l'étude du vieillissement des batteries lithium-ion fonctionnant à haute température sont constituées d'un matériau actif de structure lamellaire, oxyde de métaux de transition (nickel, manganèse, cobalt), de formule générale $\text{Li}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{(1-x-y)}\text{O}_2$. Trois compositions sont comparées dans les paragraphes suivants. L'électrode positive se compose également d'un liant qui permet l'adhésion des particules de matière active au collecteur de courant (en aluminium). Dans le cadre de ce travail, le liant mis en œuvre est le polyfluorure de vinylidène (PVdF). Dans le but d'améliorer les performances en température des accumulateurs initiaux, d'autres types de liants ont été étudiés. Du fait de la faible conductivité du matériau actif, l'ajout d'un élément conducteur s'avère également nécessaire, ici le noir de carbone. Quatre générations de batteries (décrites dans le Tableau II. 2) ont été examinées, chacune tenant compte des améliorations proposées à la suite de l'analyse de la génération précédente après cyclage à haute température. La caractérisation des différents constituants envisagés pour les électrodes positives est détaillée dans ce paragraphe.

i. Matériaux actifs de type NMC

NMC 1/1/1 : $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$

Le matériau $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (nommé NMC 1/1/1 dans la suite) a été initialement choisi comme matériau actif d'électrode positive pour la première génération d'accumulateurs analysée (GEN1). A ce jour, c'est la composition de NMC la plus communément utilisée dans les batteries lithium-ion.

NMC 1/1/1, Al_2O_3 : $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ avec coating Al_2O_3 :

Le matériau de même composition $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ avec coating d'alumine (Al_2O_3) a également été caractérisé (NMC 1/1/1, Al_2O_3). Le coating à base d'aluminium est en effet susceptible de modifier les propriétés acido-basiques et oxydo-réductrices de la surface du matériau actif, afin de minimiser l'effet catalytique du matériau sur la réaction de décomposition de l'électrolyte et de réduire la dissolution des éléments métalliques du matériau dans l'électrolyte lors du fonctionnement de l'accumulateur. Leur efficacité est cependant très dépendante de la qualité de l'enrobage des particules.

NMC 5/3/2 : $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$

Enfin, un matériau avec une composition enrichie en nickel (et appauvrie en cobalt) de formule $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ a été choisi. Théoriquement, ce matériau présente une distribution d'ions Ni^{3+} et Ni^{2+} , alors que les matériaux NMC 1/1/1 et NMC 1/1/1, Al_2O_3 ne contiennent que des ions Ni^{2+} .

1. Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons à rayonnement X

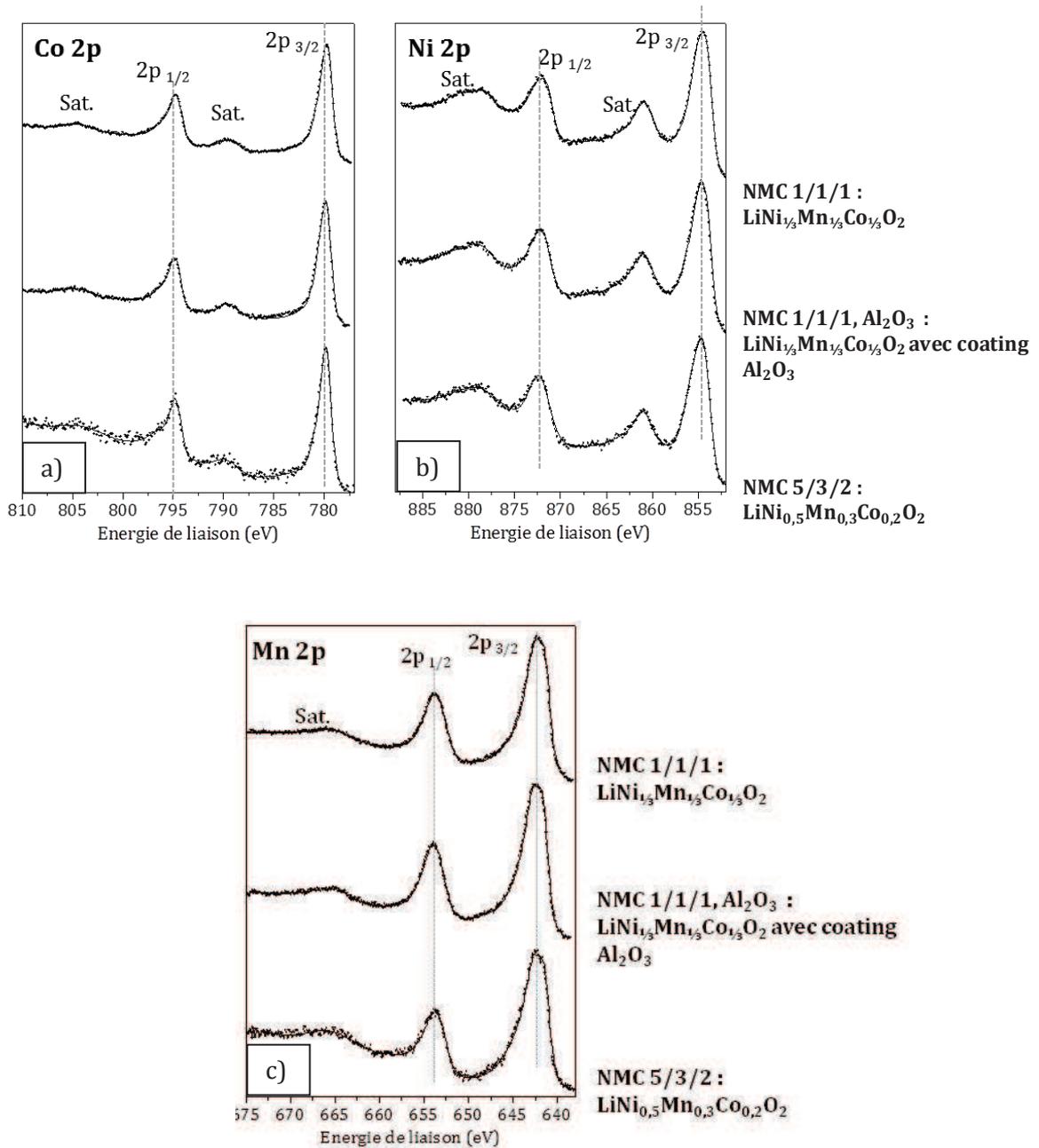


Figure II. 1. Pics de cœur Co 2p (a), Ni 2p (b) et Mn 2p (c) des matériaux NMC 1/1/1, NMC 1/1/1, Al_2O_3 et NMC 5/3/2.

La Figure II. 1a) présente le pic de cœur Co 2p des différents matériaux NMC étudiés. Chaque spectre est divisé en deux composantes (Co $2p_{3/2}$ et Co $2p_{1/2}$) en raison du couplage spin-orbite, avec un rapport d'intensité de 2/1. Chacune de ces composantes est constituée d'un pic principal et d'un pic satellite. Le pic principal de Co $2p_{3/2}$ est situé à 780 eV et le pic satellite

associé aux environs de 790 eV. Le pic principal de la composante $2p_{1/2}$ se situe à 795 eV, et le pic satellite à environ 805 eV. La coexistence d'un pic principal et d'un pic satellite (dit « shake-up ») peut être expliquée, en première approximation, dans un modèle de champs de ligands, par les transitions multiélectroniques au cours du processus de photoémission avec transfert de charge ligand-métal (transfert d'un électron d'un niveau du ligand vers les niveaux 3d du métal). L'intensité du pic satellite ainsi que son énergie de liaison sont très dépendantes du degré d'oxydation du métal et de la nature des ligands. Ainsi, dans le cas du pic de cœur Co 2p, l'observation de l'aire relative et de l'énergie de liaison des pics satellites est plus appropriée que celle de l'énergie de liaison du pic principal pour la détermination de l'état d'oxydation du cobalt : alors que les positions des pics principaux du cobalt à l'état d'oxydation Co^{2+} et Co^{3+} sont très proches, les énergies de liaisons des pics satellites sont au contraire bien distinctes [11]. Les aires relatives mesurées (environ 9%) et la position du pic satellite (à environ 10 eV du pic principal) permettent de conclure quant à la présence d'ions Co^{3+} dans ces matériaux.

La Figure II. 1b) présente également le pic de cœur Ni 2p des matériaux NMC étudiés. Comme dans le cas du pic de cœur de Co 2p, chaque spectre est constitué de deux composantes principales, Ni $2p_{3/2}$ située à 854,5 eV et Ni $2p_{1/2}$ à 872,2 eV, et de deux pics satellites associés aux environs de 861 eV et de 878,5 eV, respectivement.

Enfin, les spectres de Mn 2p (Figure II. 1c) présentent également deux composantes principales Mn $2p_{3/2}$ située à 642,5 eV et Mn $2p_{1/2}$ à 653,5 eV. Le satellite shake-up associé à la composante Mn $2p_{3/2}$ est occulté par la présence du pic Mn $2p_{1/2}$, tandis que celui associé à la composante $2p_{1/2}$ se situe à environ 665,8 eV. Dans le cas où le manganèse se trouve à l'état d'oxydation +IV, le maximum de la composante $2p_{3/2}$ se situe entre 642-643 eV, tandis que pour l'état d'oxydation +III ce maximum est décalé vers les basses énergies de liaison (environ 641 eV)[12]. Ces observations nous permettent de conclure quant à la présence d'ions Mn^{4+} dans les matériaux NMC 1/1/1 et NMC 1/1/1, Al_2O_3 .

Malgré des teneurs relatives en métaux de transition différentes par rapport aux matériaux NMC 1/1/1 et NMC 1/1/1, Al_2O_3 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ non coaté et coaté Al_2O_3), les pics de cœur Co 2p, Ni 2p et Mn 2p du matériau NMC 5/3/2 de formule $\text{Li}_1\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ sont similaires à ceux précédemment étudiés. Selon la formule chimique de ce matériau, la stœchiométrie attendue est la suivante : $\text{LiNi}^{3+}_{0,2}\text{Ni}^{2+}_{0,3}\text{Mn}^{4+}_{0,3}\text{Co}^{3+}_{0,2}\text{O}_2$. Le cobalt et le manganèse se trouvent respectivement à l'état d'oxydation +III et +IV, ce qui explique la similitude entre les spectres Co 2p et Mn 2p des trois matériaux NMC 1/1/1, NMC 1/1/1, Al_2O_3 et NMC 5/3/2.

Alors que la composition enrichie en nickel du dernier composé implique un mélange d'ions Ni^{2+} et Ni^{3+} , aucune différence n'est détectée sur le spectre Ni 2p. Plusieurs études XPS

menées sur l'oxyde de nickel NiO et sur LiNiO₂, tendent à montrer que l'intensité relative du pic satellite par rapport au pic principal diminue légèrement lorsque le nickel est à l'état d'oxydation +III par rapport à l'état d'oxydation +II. Les différences sont cependant beaucoup moins marquées que dans le cas du cobalt [13].

La similitude des spectres de Ni 2p entre le NMC enrichi en nickel et les NMC précédemment étudiés peut s'expliquer par un effet de surface. La distribution Ni²⁺/Ni³⁺ existe bien dans le volume du matériau mais seule la présence de Ni²⁺ serait détectée en surface, probablement à cause d'une modification de la structure en surface (défaut d'oxygène). Cette hypothèse est en bon accord avec les résultats des analyses par DRX détaillées dans la suite de ce chapitre.

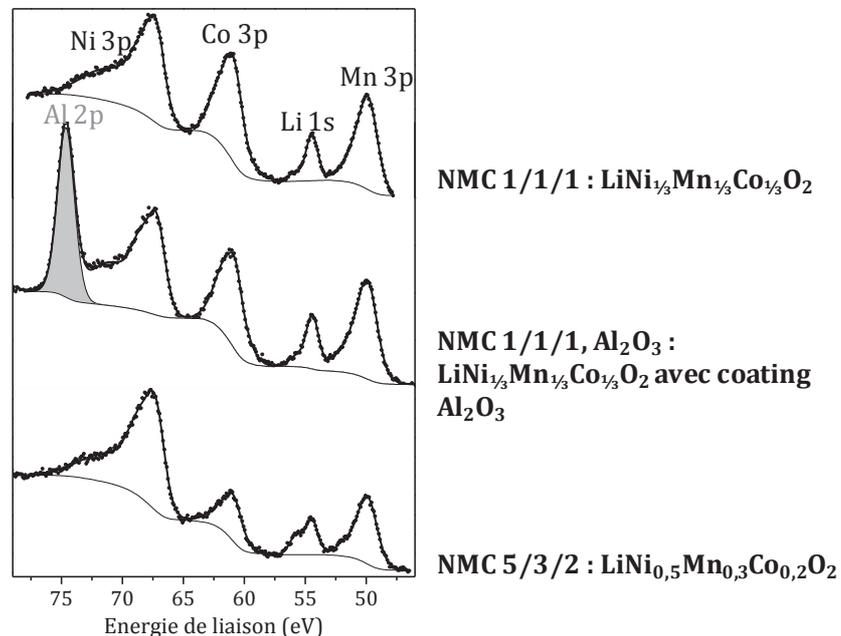


Figure II. 2. Pics de cœur Mn 3p, Ni 3p, Co 3p et Li 1s des matériaux NMC 1/1/1, NMC 1/1/1, Al₂O₃ et NMC 5/3/2.

L'analyse de la région d'énergie de liaison 45-80 eV (Figure II. 2) permet l'étude des pics de cœur Mn 3p, Li 1s, Co 3p et Ni 3p, ainsi qu'Al 2p pour le matériau NMC 1/1/1, Al₂O₃. Les 3 spectres XPS présentent une composante à 49,7 eV attribuée à Mn 3p (les deux composantes Mn 3p_{3/2} et Mn 3p_{1/2} sont trop proches en énergie de liaison pour être différenciées). Le pic Co 3p est observé à 61,0 eV et le pic Ni 3p à 67,4 eV. Les pics satellites associés ne peuvent pas être mis en évidence à cause du chevauchement de ces pics dans la faible gamme énergétique considérée. Le pic de cœur Li 1s est constitué d'une composante majoritaire à 54,5 eV caractéristique des ions Li⁺ du réseau cristallin. La seconde composante (traduite par un épaulement à environ 56 eV) est attribuée au carbonate de lithium de surface Li₂CO₃ [14]. On note une augmentation de

l'intensité de cette composante relativement à celle du lithium du réseau cristallin pour le matériau NMC 5/3/2 par rapport aux deux autres matériaux étudiés. Dans le Tableau II. 5 qui indique les pourcentages atomiques des éléments analysés à la surface des matériaux actifs, on relève effectivement une teneur en lithium hors matériau actif plus grande pour le matériau NMC 5/3/2, en bon accord avec une augmentation du pourcentage atomique associé aux atomes de carbone dans un environnement de type carbonate ($E_L \approx 290$ eV).

Tableau II. 5. Energies de liaison (E_L) et pourcentages atomiques des éléments détectés par analyse XPS des matériaux actifs d'électrode positive, attribués au matériau NMC.

		NMC 1/1/1		NMC 1/1/1, Al ₂ O ₃		NMC 5/3/2	
E_L (eV)		At.%	At.% / $\Sigma(M3p)$	At.%	At.% / $\Sigma(M3p)$	At.%	At.% / $\Sigma(M3p)$
Li 1s (NMC)	54,5	10,7		13,3		7,0	
O 1s (NMC)	529,4	23,1		23,1		9,2	
Mn 3p	49,7	1,93	0,32	2,43	0,36	1,21	0,36
Ni 3p	67,4	2,10	0,34	2,43	0,36	1,50	0,44
Co 3p	61,0	2,05	0,34	1,90	0,28	0,70	0,20
	E_L (eV)	At.%		At.%		At.%	
Al 2p	74,6			7,4			
Li 1s (hors NMC)	56	1,9		3,0		4,0	
C 1s (CO₃)	290	1,9		1,4		2,6	
O 1s (hors NMC)	531-534	28,5		28,0		23,8	

Le Tableau II. 5 indique également le pourcentage atomique de chaque métal du matériau actif (nickel, manganèse et cobalt), rapportés à la somme des trois métaux ($At.\% / \Sigma(M3p)$) afin de vérifier la stœchiométrie en surface du matériau. Les résultats sont proches de la stœchiométrie attendue pour les trois compositions de NMC, à savoir 1/3 ; 1/3 ; 1/3 pour NMC 1/1/1 et NMC 1/1/1, Al₂O₃ et 0,5 ; 0,3 ; 0,2 pour NMC 5/3/2, sachant que des différences entre surface et bulk sont couramment observées.

La présence du coating d'Al₂O₃ à la surface du matériau NMC 1/1/1, Al₂O₃ est caractérisée par le pic de cœur Al 2p situé à 74,6 eV, valeur caractéristique de l'aluminium dans un environnement oxygéné. La proportion d'aluminium mesurée à la surface de ce matériau par XPS (profondeur d'analyse d'environ 5 nm) est d'environ 7% (pourcentage atomique).

Les pics de cœur O 1s des matériaux actifs NMC 1/1/1, NMC 1/1/1, Al₂O₃ et NMC 5/3/2 sont représentés sur la Figure II. 3. Les trois spectres reportent la présence d'un pic fin (en bleu) à basse énergie de liaison (529,4 eV), caractéristique des anions O²⁻ du réseau cristallin. On peut

noter que le rapport des pourcentages atomiques O1s(NMC)/Li1s(NMC) d'environ 2 est bien respecté pour les matériaux NMC 1/1/1 et NMC 1/1/1, Al₂O₃, au contraire du NMC 5/3/2.

Les pics larges à plus haute énergie de liaison peuvent s'expliquer par la présence de carbonate de lithium Li₂CO₃ de surface ou d'autres espèces oxygénées adsorbées, dépendantes du mode de synthèse des matériaux (et également par la présence d'atomes d'oxygène sous-coordinés en surface du matériau). Pour le composé NMC 1/1/1, le rapport d'aires oxygène du réseau cristallin/oxygène d'espèces « de surface » est de 45/55. Ce rapport est du même ordre pour le matériau NMC 1/1/1, Al₂O₃, mais pas pour le NMC 5/3/2 pour lequel il est d'environ 30/70. Cette plus grande quantité d'oxygène « hors réseau cristallin » est en accord avec des pourcentages atomiques de lithium et de carbone attribués à Li₂CO₃ mesuré par XPS plus élevé que pour les deux autres matériaux.

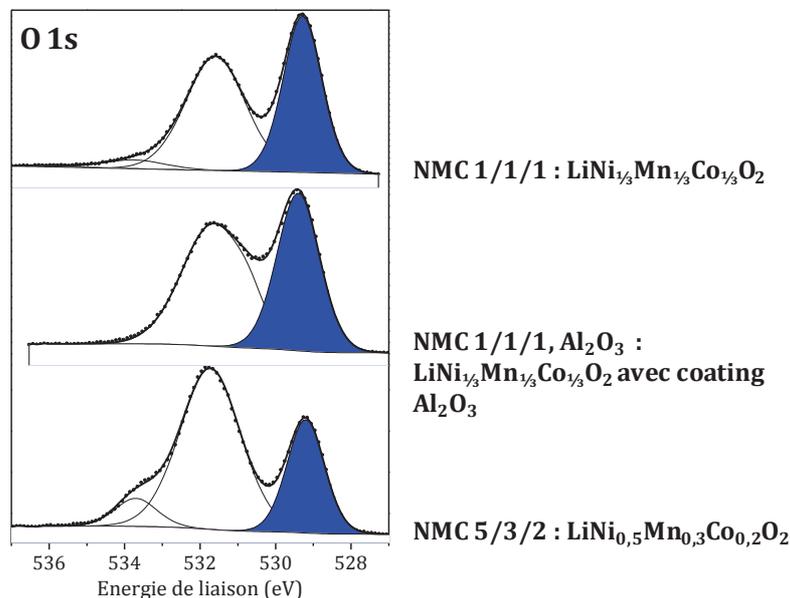


Figure II. 3. Pics de cœur O 1s des matériaux NMC 1/1/1, NMC 1/1/1, Al₂O₃ et NMC 5/3/2.

2. Analyses complémentaires

Des analyses complémentaires réalisées par l'ICMCB dans le cadre de l'ANR HT-Lion permettent de compléter les précédents résultats XPS.

Les analyses par diffraction des rayons X (Figure II. 4) confirment la structure lamellaire des trois matériaux qui cristallisent dans le groupe d'espace *R-3m*. Par affinement Rietveld des diffractogrammes, il est possible de déterminer précisément les paramètres de maille. Connaissant le rapport Li/(Ni+Mn+Co), accessible par analyse élémentaire (dosage par ICP-

OES), il est alors possible de déterminer par analyse Rietveld la distribution cationique dans les feuillets, ainsi qu'un éventuel échange Li^+ /Métal dans l'espace interfeuillelet. La distribution des cations ainsi que leur degré d'oxydation sont donnés dans le Tableau II. 6. Dans les matériaux NMC $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ sans et avec « coating » Al_2O_3 , le manganèse et le cobalt sont respectivement à l'état +IV et +III. On remarque une distribution $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, les ions Ni^{2+} étant majoritaires. Pour le matériau NMC 5/3/2, les analyses par DRX mettent en évidence une distribution $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, en accord avec une composition plus riche en nickel, alors que l'analyse par XPS révèle uniquement la présence d'ions Ni^{2+} en surface des particules. Cette observation confirme l'hypothèse d'un effet de surface impliquant la réduction des ions Ni^{3+} en ions Ni^{2+} .

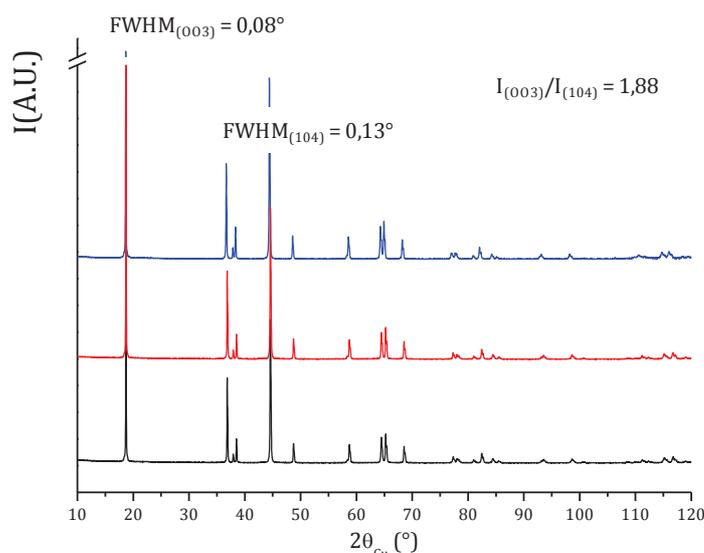


Figure II. 4. Diffractogramme des trois matériaux NMC 1/1/1, NMC 1/1/1, Al_2O_3 et NMC 5/3/2.

Tableau II. 6. Paramètres de maille, distribution cationique et degrés d'oxydation des métaux de transition.

Matériau	a_{hex} (Å)	c_{hex} (Å)	V (Å ³)	Distribution cationique et degrés d'oxydation des métaux de transition
NMC 1/1/1	2,8578(2)	14,231(1)	100,66(1)	(Li) _{Interfeuillelet} (Li _{0,05} Ni _{0,31} Mn _{0,32} Co _{0,32}) _{Feuillelet} O ₂ Ni ²⁺ _{0,22} Ni ³⁺ _{0,09} Mn ⁴⁺ _{0,32} Co ³⁺ _{0,32}
NMC 1/1/1, Coating Al_2O_3	2,8583(1)	14,230(1)	100,68(1)	(Li) _{Interfeuillelet} (Li _{0,04} Ni _{0,32} Mn _{0,31} Co _{0,33}) _{Feuillelet} O ₂ Ni ²⁺ _{0,26} Ni ³⁺ _{0,06} Mn ⁴⁺ _{0,31} Co ³⁺ _{0,33}
NMC 5/3/2	2,8699(2)	14,246(2)	101,62(2)	(Li) _{Interfeuillelet} (Ni _{0,50} Mn _{0,29} Co _{0,21}) _{Feuillelet} O ₂ Ni ²⁺ _{0,29} Ni ³⁺ _{0,21} Mn ⁴⁺ _{0,29} Co ³⁺ _{0,21}

Les analyses par RMN MAS du ${}^7\text{Li}$ à 49.9 MHz (2.35 T) en rotation à 30 kHz présentées sur la Figure II. 5. confirment l'exacte similarité des environnements du Li dans les matériaux NMC 1/1/1 et NMC 1/1/1, Al_2O_3 . La teneur différente en métaux de transitions pour NMC 5/3/2 entraîne une légère différence d'environnements en terme d'ions paramagnétiques pour le Li, qui se traduit logiquement par un signal de RMN légèrement différent^b.

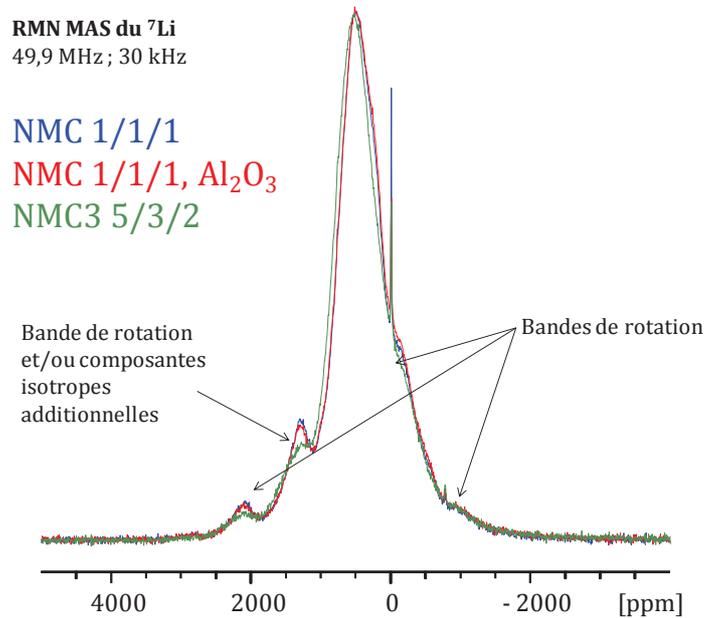


Figure II. 5. Spectres de RMN du ${}^7\text{Li}$ des matériaux bruts NMC 1/1/1, NMC 1/1/1, Al_2O_3 et NMC 5/3/2.

Les résultats des analyses élémentaires effectuées par microsonde électronique (profondeur d'analyse d'environ 1 μm) reportés dans le Tableau II. 7, couplés à l'imagerie par microscope électronique à balayage (Figure II. 6), révèlent une répartition non homogène du « coating » d'alumine à la surface du matériau NMC 1/1/1, Al_2O_3 : il semble localisé au niveau des joints de grain. On peut souligner par ailleurs une faible proportion de lithium sous forme de carbonates de lithium pour les trois matériaux. Cette proportion est cependant légèrement plus élevée dans le cas du matériau actif NMC 5/3/2, en accord avec les analyses XPS.

^b La RMN du Li dans les composés paramagnétiques est gouvernée par les interactions avec les spins électroniques portés par les éléments de transition. Le signal traduit donc la distribution des environnements possibles du Li en matière d'ions de transition, sans qu'il soit possible de commenter plus en détail ces environnements ici. Le matériau NMC3 se différencie des deux autres sur la base de ces signaux, ce qui est en accord avec sa composition différente en éléments de transition. NB: le signal étroit à 0 ppm correspond à du Li dans des espèces diamagnétiques en impureté dans les matériaux. Cependant, les conditions de la mesure présentée ne permettent pas de comparer ce signal pour les trois matériaux.

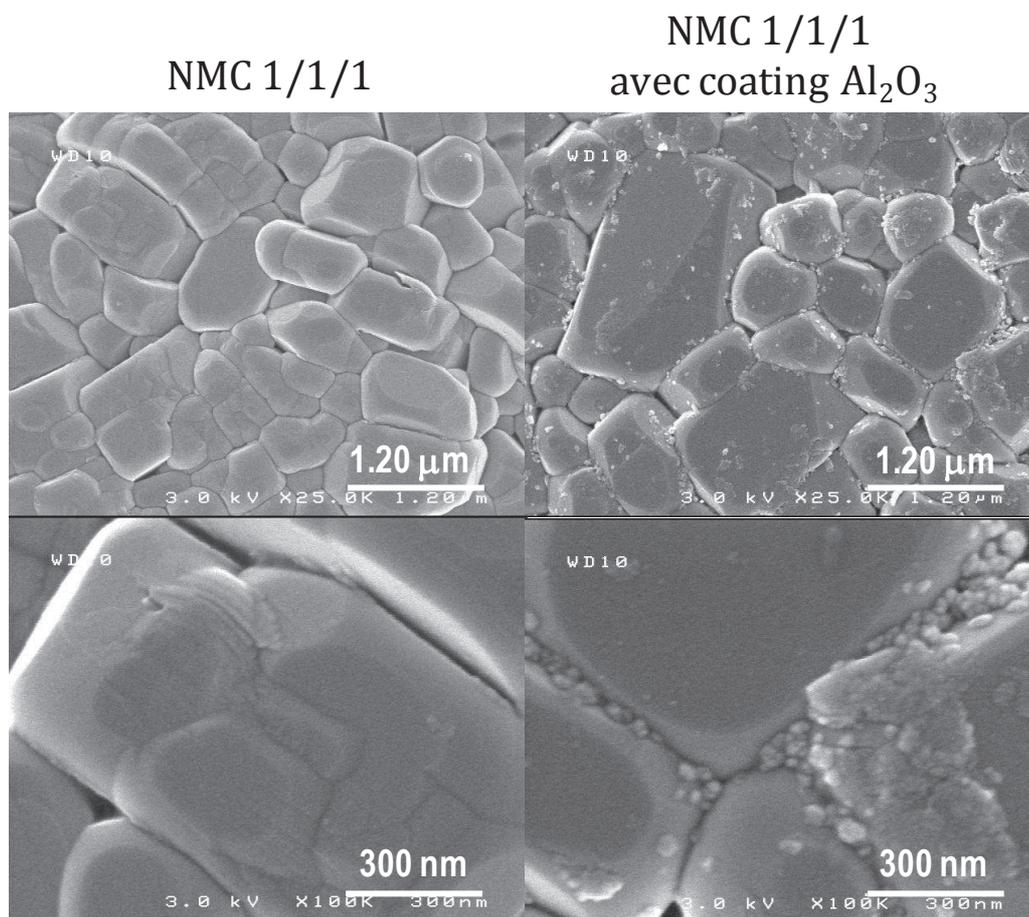


Figure II. 6 Images MEB du matériau NMC 1/1/1 sans « coating » et avec « coating » Al_2O_3 .

Tableau II. 7. Résultats des analyses élémentaires des matériaux NMC 1/1/1, NMC 1/1/1, Al_2O_3 et NMC 5/3/2. Les teneurs en Li, Ni, Mn, Co et Al sont mesurées par ICP-OES tandis que les teneurs en C et H sont mesurées par microanalyse élémentaire CHNS.

Matériau	Li	Ni	Mn	Co	Al (wt.%)	C (wt.%)	H (wt.%)
	(mol/mol $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$)					Li_2CO_3 (wt.%)	
NMC 1/1/1	1,05	0,31	0,32	0,32	-	0,07 < 1	0,02
NMC 1/1/1, Al_2O_3	1,04	0,32	0,31	0,33	0,04	0,06 < 1	0,01
NMC 5/3/2	1,00	0,50	0,29	0,21	-	0,09 1,5	-

Enfin des analyses menées par calorimétrie différentielle à balayage sur les trois matériaux (au contact de l'électrolyte mis en œuvre pour les essais à haute température, dit « HT ») ont révélé une meilleure tenue en température du composé NMC 5/3/2 (pic à 340°C contre 320-325°C pour les deux autres matériaux).

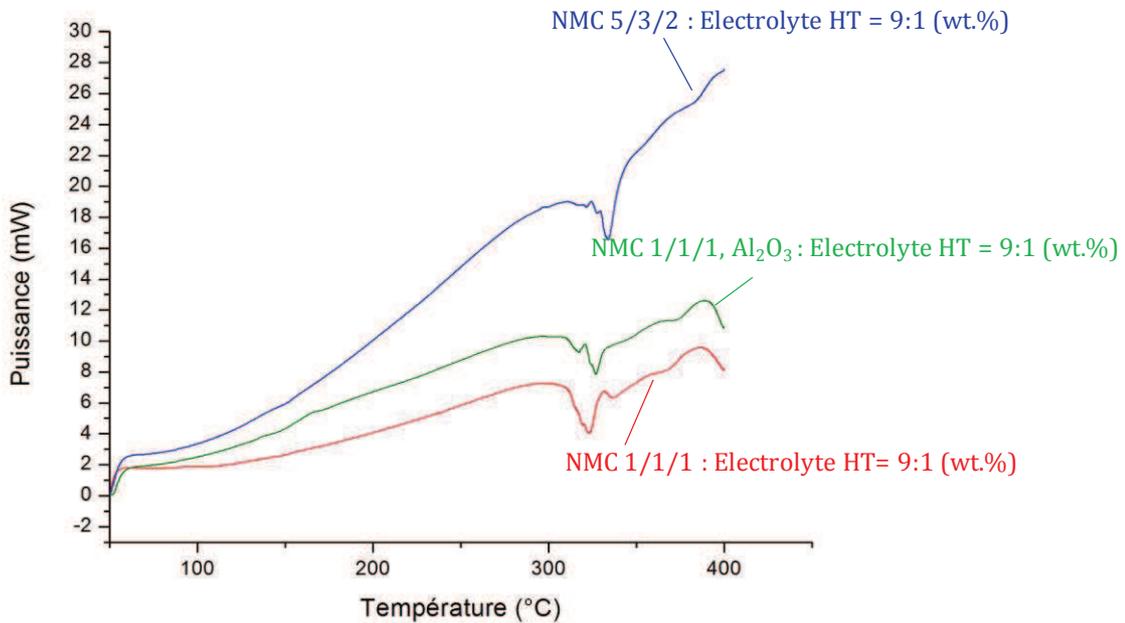


Figure II. 7. Analyses par calorimétrie différentielle à balayage des matériaux NMC 1/1/1, NMC 1/1/1, Al₂O₃ et NMC 5/3/2 au contact de l'électrolyte « Haute Température ».

Conclusion sur le matériau actif d'électrode positive

La caractérisation des 3 matériaux NMC envisagés comme matériaux actifs pour les électrodes positives destinées à des accumulateurs haute température révèle un bon accord des trois compositions avec la stœchiométrie attendue. Au vu des analyses menées sur NMC 1/1/1, Al₂O₃ et NMC 5/3/2, le matériau NMC 1/1/1 (LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂) initialement choisi pour la première génération de batteries sera préférentiellement remplacé dans les générations suivantes par le matériau NMC 5/3/2. En effet, d'après les résultats des mesures effectuées par DSC, la composition LiNi_{0,5}Mn_{0,3}Co_{0,2}O₂ semble plus indiquée pour les applications haute température, tandis que l'imagerie par MEB indique une mauvaise répartition du coating Al₂O₃ à la surface du matériau NMC 1/1/1, Al₂O₃.

ii. Liants

Plusieurs liants d'électrode positive ont été envisagés dans le but d'améliorer les performances des accumulateurs lors du fonctionnement à haute température. L'électrode positive nécessite un liant utilisable en phase non aqueuse, les matériaux d'électrode positive présentant une légère réactivité vis-à-vis de l'eau.

Le liant choisi pour l'électrode positive de la première génération de batteries lithium-ion « haute température » est l'homopolymère polyfluorure de vinylidène (PVdF) de masse moléculaire $M = 350\,000$ g/mol. Le PVdF est communément employé comme liant d'électrode positive. Son utilisation pour des applications jusqu'à 120°C ne semble pas contre-indiquée puisque sa température de fusion est d'environ 170-180°C. Ce liant, mis en œuvre dans la GEN1 (voir Tableau II. 2), sert de référence dans la suite de l'étude.

Afin de conserver un procédé de mise en forme des électrodes similaire à celui de la première génération, une étude comparative a été réalisée sur des liants du même type que le PVdF initial (tests réalisés par SAFT dans le cadre de l'ANR HT-Lion). Les liants sélectionnés pour ces essais se différencient de celui-ci par leurs propriétés physico-chimiques (masse moléculaire, homopolymère/copolymère/polymère fonctionnalisé).

Dans le but de sélectionner les liants les plus prometteurs pour un fonctionnement à haute température, des tests de gonflement du polymère dans l'électrolyte ont été réalisés selon le protocole suivant :

- Dissolution du liant dans la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) à 50°C.
- Introduction d'une même masse dans une coupelle.
- Evaporation à 60°C pendant 16h : obtention d'un film.
- Stockage du film dans l'électrolyte à 60°C.
- Suivi de la prise en masse du film avec le temps.

Les résultats de ces tests de gonflement sont présentés Figure II. 8.

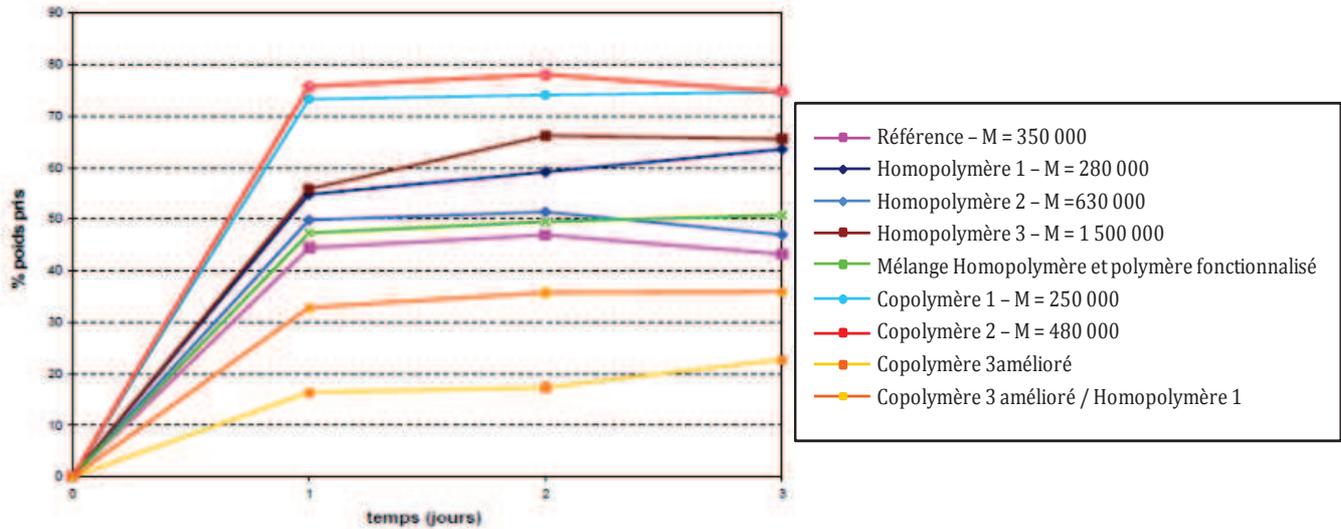


Figure II. 8. Résultat des tests de gonflements sur différents polymères : pourcentage de poids pris en fonction du temps de stockage d'un film de polymère dans l'électrolyte.

Le classement général en termes de prise en masse du liant obtenu suite à ce test est le suivant : les copolymères subissent moins de gonflement au contact de l'électrolyte que les homopolymères.

Le PVdF de référence utilisé dans la première génération donne les meilleurs résultats par comparaison avec les autres homopolymères de PVdF de masses moléculaires différentes. Des résultats similaires sont obtenus avec le PVdF de masse moléculaire $M = 630\,000$ g/ml. Dans le cas des copolymères (ou mélange copolymère/homopolymère), c'est le « copolymère 3 amélioré » (appelé copolymère 4 dans la suite) qui subit le moins de gonflement au contact de l'électrolyte.

Le même test a été réalisé à 85°C avec les 3 liants sélectionnés (PVdF de référence, PVdF $M=630\,000$ g/mol et copolymère 4), aboutissant au même classement. Ces polymères ayant été choisis comme liants d'électrode positive pour les différentes générations d'accumulateurs « haute température » mises en œuvre au cours de ce travail, leur caractérisation par XPS est détaillée dans les paragraphes suivants.

1. PVdF de référence

Le polyfluorure de vinylidène de référence est un homopolymère qui décrit un enchaînement de monomères $(\text{CH}_2\text{-CF}_2)$. Sa masse molaire est de 350 000 g/mol.

Caractérisation XPS

La Figure II. 9 présente les pics de cœur C 1s et F 1s des trois liants d'électrode positive mis en œuvre dans les trois générations d'accumulateurs lithium-ion étudiées. Le pic de cœur C 1s du PVdF utilisé dans la première génération d'électrode positive (Tableau II. 2), liant de référence dans cette étude, est constitué de deux composantes majoritaires situées à 290,9 eV et 286,4 eV. Le pic à haute énergie de liaison est attribuable à un atome de carbone lié à deux atomes de fluor dans un environnement $-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)_n-$, en accord avec la formule chimique du liant. Le second pic à plus basse énergie de liaison est attribuable à un atome de carbone lié à deux atomes d'hydrogène et à deux groupements CF_2 en seconds voisins dans un environnement $-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)_n-$.

Le pic de cœur F 1s du liant PVdF de l'électrode positive de la GEN 1 présente une composante située à 688,0 eV attribuée aux atomes de fluor liés par liaison covalente à un atome de carbone dans l'environnement $-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)-$, conformément à la formule chimique du liant.

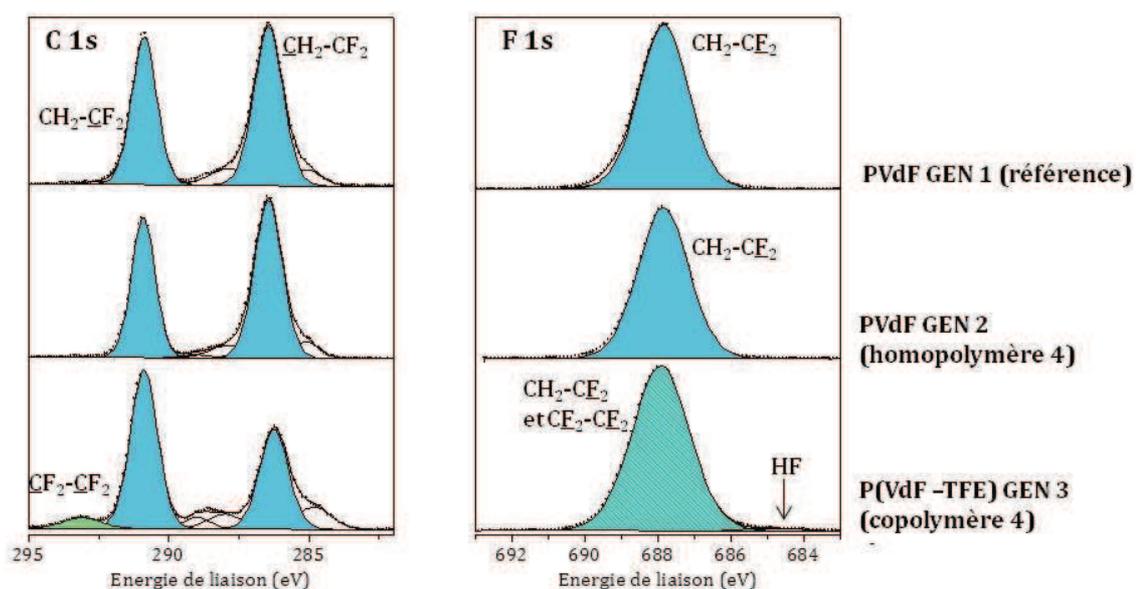


Figure II. 9. Pics de cœur C 1s et F 1s des liants PVdF de GEN1 et GEN2 et P(VdF-TFE) de GEN3.

2. PVdF homopolymère 4

Le liant d'électrode positive choisi pour la seconde génération d'accumulateurs testée est également un homopolymère de PVdF. Le choix s'est porté sur un polymère de même nature que le PVdF de référence afin d'obtenir une électrode positive de grammage similaire à celle de la GEN1 sans modifier le procédé de fabrication de l'électrode. Seule la masse moléculaire du PVdF est modifiée par rapport à la première génération (dans ce cas $M = 630\,000$ g/mol). Le liant utilisé dans les générations 2B et 2C (Tableau II. 2) est appelé homopolymère 4.

Caractérisation XPS

La Figure II. 9 présente également les pics de cœur C 1s et F 1s du PVdF mis en œuvre dans les générations 2B et 2C (homopolymère 4). Comme attendu, les spectres sont identiques à ceux du liant PVdF de référence de la GEN1, les deux composés se différenciant seulement par leur masse moléculaire.

Analyse complémentaire : RMN ^{19}F

Les analyses par RMN ^{19}F réalisées à l'ICMCB ont confirmé la nature similaire des deux liants d'électrode positive, que ce soit à l'état brut^c (Figure II. 10) ou après une procédure de mise en forme et calandrage reproduisant celle des électrodes^d (Figure II. 11). Ces expériences mettent cependant en évidence une légère différence de degré de cristallinité, en accord avec une différence de masse moléculaire entre les deux homopolymères.

^c Selon [Peter Holstein, Ulrich Scheler and Robin K. Harrisc, *Polymer Vol. 39 No. 20, pp. 4937-4941, 1998*], le signal fin à -91ppm correspond au fluor « normal » de la chaîne $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$ dans la partie amorphe du polymère, les signaux vers -115ppm correspondent à d'autres configurations (de type $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$). Les signaux à -82ppm et -98ppm correspondent quant à eux à des portions cristallisées du PVdF à l'état solide ; la mobilité moins grande dans ce cas est à l'origine de la largeur plus forte de ces signaux. Sur cette base, la nature des chaînes des 2 polymères semble similaire et leurs degrés de cristallinité semblent légèrement différents.

^d On peut observer que la nature et l'état de cristallisation de ces 2 films obtenus par mise en solution dans la NMP, évaporation et calandrage, sont similaires. Cependant l'intensité relative des signaux de phase cristallisée est différente pour les 2 films mais l'attribution de chacune de ces 2 composantes à un état donné de cristallisation n'est pas évidente. On peut aussi observer que les signaux traduisant la partie cristallisée sont nettement moins intenses que pour les polymères bruts avant dissolution.

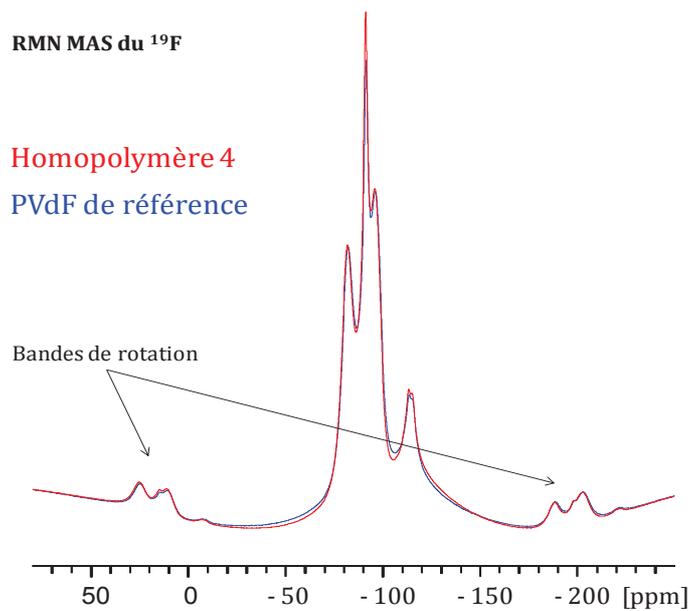


Figure II. 10. Spectres RMN du ^{19}F du PVdF de référence et de l'homopolymère 4 bruts.

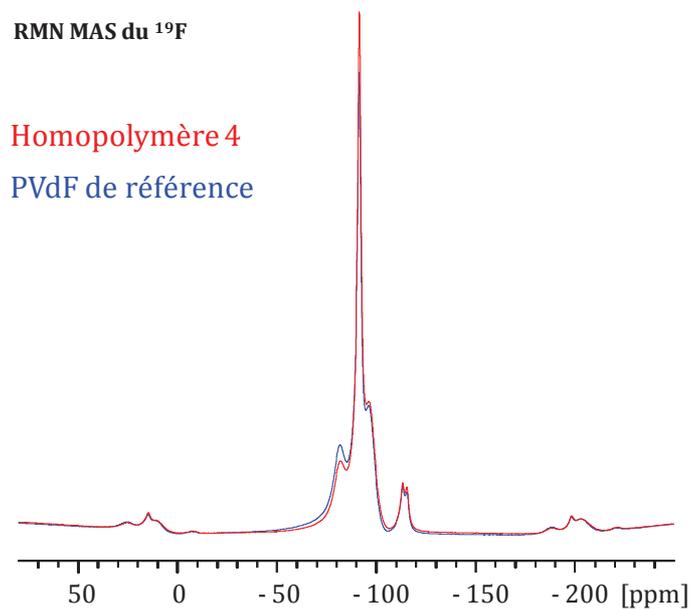


Figure II. 11. Spectres RMN du ^{19}F du PVdF de référence et de l'homopolymère 4 après une mise en forme type électrode composite.

3. Copolymère 4

A la différence des deux liants précédents, le liant d'électrode positive utilisé pour la GEN3 est un copolymère. Il est constitué des monomères de Fluorure de Vinylidène (VdF) de formule chimique $(\text{CH}_2\text{-CF}_2)$ et de TétraFluoroEthylène (TFE) de formule $(\text{CF}_2\text{-CF}_2)$. Le copolymère 4 est donc du P(VdF-TFE).

Le copolymère 4 n'a pas été caractérisé par RMN du ^{19}F .

Caractérisation XPS

Les pics de cœur 1s du carbone et du fluor du film de copolymère 4 sont représentés sur la Figure II. 9. Les deux composantes observées à 286,3 et 290,9 eV sur le pics de cœur C 1s sont de nouveau attribuables aux atomes de carbone liés aux atomes d'hydrogène et aux atomes de fluor du motif $-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)-$, respectivement. Par comparaison avec les deux spectres C 1s du PVdF précédemment décrits, on note l'apparition d'un nouveau pic à haute énergie de liaison (293,0 eV). Ce pic correspond à un atome de carbone lié à deux atomes de fluor et à deux groupements CF_2 en seconds voisins dans un environnement $-(\text{CF}_2\text{-CF}_2)-$ conformément à la formule chimique du monomère de PTFE. On note que l'aire du pic situé à 286,3 eV représente environ 67% de l'aire du pic situé à 290,9 eV. L'intensité plus faible du premier pic traduit probablement le fait que le copolymère 4 est partiellement ramifié.

Sur le spectre du fluor, on retrouve la composante à 688,0 eV, qui inclut les atomes de fluor du monomère du PVdF et de celui du PTFE. La composante de faible intensité à 684,5 eV traduit la présence d'une faible quantité de fluor plus ionique, probablement du HF issu d'une faible instabilité chimique du polymère.

Conclusion sur le liant d'électrode positive

Les trois liants décrits sont mis en œuvre dans quatre générations d'accumulateurs lithium-ion. L'homopolymère de référence PVdF utilisé dans la première génération sera remplacé dans les deux générations suivantes (GEN2B et GEN2C) par un homopolymère PVdF de masse moléculaire plus élevée. En effet, malgré des résultats comparables aux tests de gonflement et une très grande similitude (comme attendue) en terme de nature chimique selon les caractérisations XPS et RMN menées sur ces deux polymères, l'augmentation de la masse

moléculaire pourrait augmenter sa température de fusion et ainsi éventuellement améliorer les performances de l'accumulateur aux hautes températures. Cette similitude permet de plus d'intégrer le nouvel homopolymère à l'électrode positive sans en modifier le procédé de fabrication ni les propriétés telles que son grammage. Enfin, dans une dernière génération (GEN3), l'homopolymère sera substitué par le copolymère ayant donné les meilleurs résultats en terme de gonflement dans l'électrolyte, à savoir le P(VdF-TFE).

b. Caractérisation des électrodes de départ

Ce paragraphe est dédié à la caractérisation des électrodes positives complètes, afin de détecter une éventuelle modification des matériaux bruts lors de la mise en forme des électrodes.

i. Caractérisation XPS

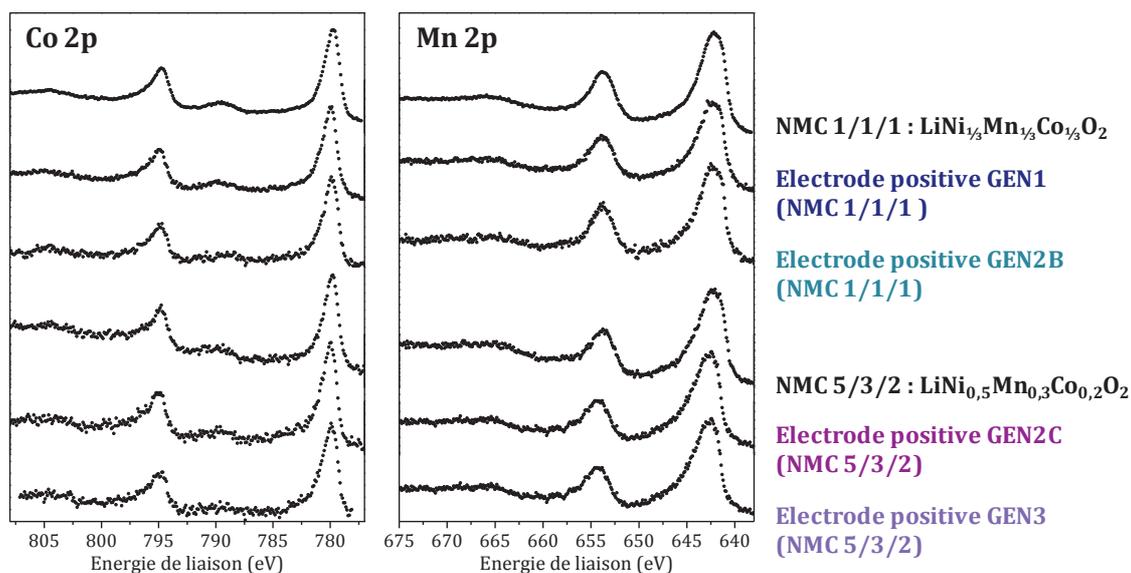


Figure II. 12. Pics de cœur Co 2p et Mn 2p du matériau NMC 1/1/1 et des électrodes positives à base de NMC 1/1/1 (GEN1 et GEN2B) ainsi que du matériau NMC 5/3/2 et des électrodes positives à base de NMC 5/3/2 (GEN2C et GEN3).

La Figure II. 12 présente les pics de cœur Co 2p et Mn 2p du matériau NMC 1/1/1 et des électrodes positives de départ formées à partir de ce matériau actif (GEN1 et GEN2B), et du matériau NMC 5/3/2 et des électrodes positives de départ associées (GEN2C et GEN3). Les pics de cœur Ni 2p ne sont pas représentés : du fait de la présence du liant fluoré dans la formulation

de l'électrode positive, ils sont recouverts par les pics Auger KLL du fluor (lorsque la source X utilisée en XPS est l'aluminium, ce qui est le cas ici).

Aucun changement significatif n'est observé sur les pics de cœur Co 2p et Mn 2p entre les matériaux actifs initiaux NMC 1/1/1 et NMC 5/3/2 et les électrodes positives de départ associées. Ce résultat signifie que la mise en forme de l'électrode composite n'implique pas de modification chimique de l'extrême surface des particules de matériau actif.

Les pics de cœur C 1s des 3 liants d'électrode positive étudiés dans cette thèse, ainsi que ceux des 4 électrodes positives brutes, sont représentés sur la Figure II. 13.

On retrouve sur le spectre C 1s de l'électrode positive de la GEN1 la signature du liant PVdF de référence, à savoir les deux composantes d'intensité proches correspondant aux atomes de carbone liés à deux atomes de fluor ou à deux atomes d'hydrogène dans un environnement $-(CH_2-CF_2)-$, situées à 290,9 et 286,4 eV respectivement. On observe de plus un pic fin à plus basse énergie de liaison (284,9 eV), attribué au carbone de l'additif conducteur : le noir de carbone. Deux composantes minoritaires situées à 287,9 et 289,2 eV correspondant respectivement à un atome de carbone engagé dans une liaison de type C=O ou O-C=O, peuvent être attribuées à la présence d'espèces oxygénées présentes à l'extrême surface de l'électrode.

Les mêmes observations sont constatées concernant les électrodes positives de départ des générations 2B et 2C : on retrouve la signature du liant PVdF homopolymère 4, elle-même très proche de celle du liant PVdF de référence de la GEN1. Comme pour l'électrode positive précédemment décrite, le pic caractéristique du noir de carbone est situé à 284,9 eV. En résumé, les pics de cœur C 1s des électrodes de départ de GEN1, GEN2B et GEN2C sont très similaires.

Enfin, la signature du liant copolymère P(VdF-TFE) mis en œuvre dans la dernière génération d'accumulateurs lithium-ion est identifiée sur le pic de cœur C 1s de l'électrode positive de la GEN3 : on retrouve les deux composantes attribuées aux atomes de carbone du motif PVdF, ainsi que la composante supplémentaire à haute énergie de liaison située à 293,1 eV, correspondant aux atomes de carbone du motif PTFE $-(CF_2-CF_2)-$. Il faut noter que la position en énergie de liaison du pic de noir de carbone (284-285 eV) peut légèrement fluctuer, en raison du phénomène de charge différentielle : la charge positive provoquée par l'éjection des photoélectrons s'équilibre différemment en raison de la coexistence, dans l'échantillon, de phases conductrices et isolantes [15, 16].

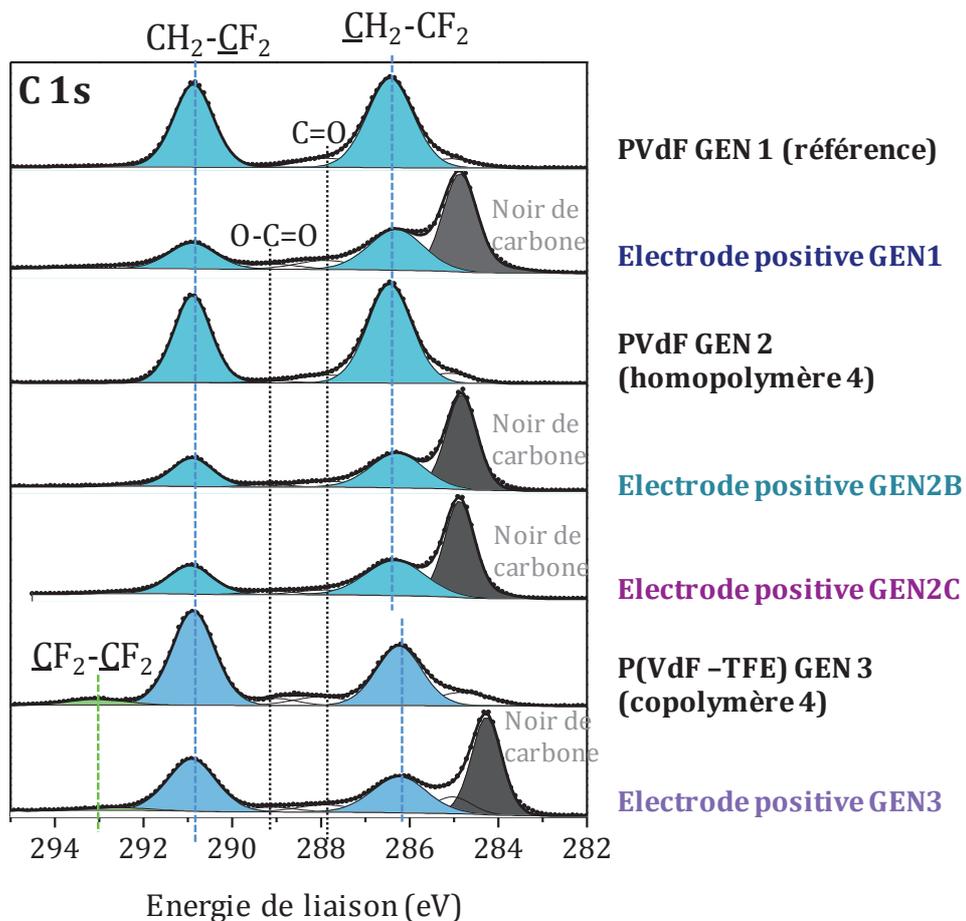


Figure II. 13. Pics de cœur C 1s du PVdF de référence et de l'électrode positive à base de ce liant (GEN1), du PVdF homopolymère 4 et des électrodes positives à base de ce liant (GEN2B et GEN2C), ainsi que du copolymère 4 et de l'électrode positive à base de ce liant (GEN3).

Le Tableau II. 8 recense les compositions en liant, noir de carbone et matériau actif mesurées par XPS à la surface des électrodes positives. Ceci permet de vérifier l'éventuel changement de stœchiométrie du matériau actif NMC lors de la mise en forme de l'électrode.

Note : le pourcentage de PVdF mesuré est un pourcentage atomique sur l'ensemble des atomes observés à la surface, excepté l'hydrogène qui ne peut pas être détecté par XPS. Ainsi, le pourcentage de PVdF est égal à la somme des pourcentages atomiques de carbone en environnements CF_2 et CH_2 et de fluor en environnement CF_2 dans le motif $-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n-$. Comme la composante C 1s de type CH_2 est souvent superposée à d'autres composantes carbone, il est plus précis de ne considérer que la composante CF_2 et de multiplier son intensité par 2.

En résumé, le pourcentage atomique reporté correspond à :

$$\%PVdF = \%C1s(CF_2) + \%C1s(CH_2) + \%F1s(CF_2) = 2 * \%C1s(CF_2) + \%F1s(CF_2)$$

On procède de la même manière pour calculer le pourcentage atomique de P(VdF-TFE), en appliquant la contrainte :

$$\%C1s(CH_2)_{PVdF} = 0,67 * \%C1s(CF_2)_{PVdF},$$

le rapport 0,67 ayant été observé sur le polymère pur.

$$\begin{aligned} \%P(VdF - TFE) &= \%C1s(CF_2)_{PTFE} + \%C1s(CF_2)_{PVdF} + \%C1s(CH_2)_{PVdF} + \%F1s(CF_2) \\ &= \%C1s(CF_2)_{PTFE} + 1,67 * \%C1s(CF_2)_{PVdF} + \%F1s(CF_2) \end{aligned}$$

Tableau II. 8. Pourcentages atomiques des éléments mesurés par XPS à la surface des électrodes positives et quantification des liants.

	GEN1		GEN2B		GEN2C		GEN3	
	At.%		At.%		At.%		At.%	
C 1s (CH₂) PVdF	17,5		18,6		19,6		11,4	
C 1s (CF₂) PVdF	11,2		11,9		11,8		14,9	
C 1s (CF₂) PTFE							1,1	
F 1s (CF₂) PVdF	22,1		21,9		22,0		37,2	
F 1s (CF₂) PTFE							1,3	
PVdF	44,5		45,7		45,6		63,7	
PTFE							2,4	
P(VdF-TFE)							64,5	
C 1s noir de carbone	26,3		29,6		27,3		17,4	
	At.%	Stoechoio. ^e						
Li 1s (NMC)	2,2		2,1		2,0		1,1	
O 1s (NMC)	4,7		3,2		2,6		2,1	
Mn 3p	0,5	0,31	0,6	0,33	0,3	0,30	0,3	0,33
Ni 3p	0,6	0,38	0,6	0,33	0,5	0,50	0,4	0,44
Co 3p	0,5	0,31	0,6	0,33	0,2	0,20	0,2	0,22

Ainsi, pour les électrodes à base de PVdF homopolymère (GEN1 et GEN2B/C), le pourcentage atomique de liant mesuré à l'extrême surface par XPS atteint environ 45%, pour une teneur en noir de carbone mesurée de 26 à 30%. Pour l'électrode à base de copolymère

^e La composition stœchiométrique en métaux de transition M 3p du matériau NMC est calculée comme suit :

$$\text{Stoechoio (M 3p)} = \text{At.}\%(M\ 3p) / \Sigma (\text{At.}\%(M\ 3p))$$

P(VdF-TFE), la teneur en liant à l'extrême surface s'élève à 64,5%, et celle en noir de carbone à environ 17%.

Il faut noter que ces teneurs en liant et en additif conducteur mesurées par XPS sont très élevées par rapport à leur pourcentage effectif dans la composition de l'électrode (pourcentage massique de matière active supérieur à 90%, pourcentage massique de liant inférieur à 6%). Ce phénomène est dû à un effet de surface puisque la fonction du liant et du noir de carbone est de recouvrir la surface des particules de matière active dans le but d'assurer la cohésion et la conductivité de l'électrode.

Ce tableau reporte également les pourcentages atomiques des métaux Ni, Mn et Co, ainsi que leur stœchiométrie dans la formule $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$. Pour les électrodes positives à base de NMC 1/1/1, on retrouve bien la composition 1/3 ;1/3 ;1/3, de même que pour les électrodes à base de NMC 5/3/2 (GEN2C et GEN3) pour lesquelles on retrouve la composition enrichie en nickel et appauvrie en cobalt.

Ces résultats signifient que la surface du matériau actif ne semble en aucun cas altérée par la mise en forme de l'électrode.

ii. Informations complémentaires

Les analyses complémentaires menées à l'ICMCB par diffraction des rayons X et présentées sur la Figure II. 14 indiquent également que la mise en forme de l'électrode positive ne modifie pas la structure du matériau actif puisque le diffractogramme est inchangé.

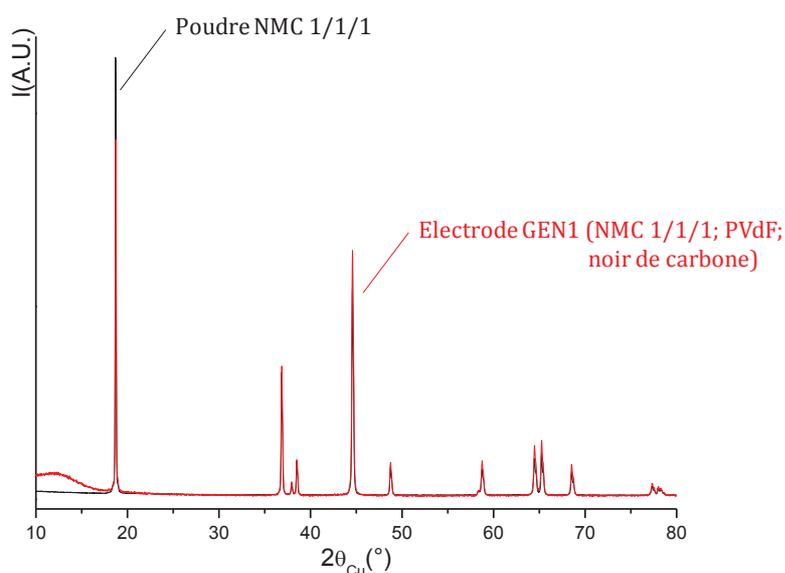
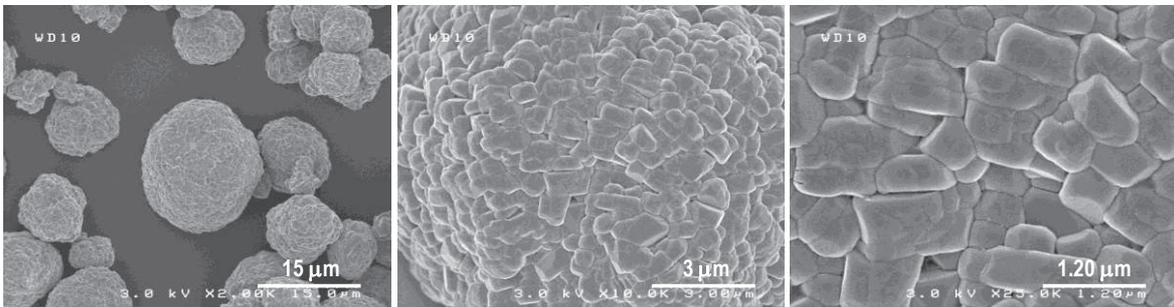


Figure II. 14. Diffractogramme du matériau NMC 1/1/1 et de l'électrode positive de la GEN 1 à base de NMC 1/1/1.

Les analyses par RMN du ^7Li sur les électrodes ont été faites à 116 MHz, dans des conditions privilégiant l'observation des matériaux diamagnétiques (couches de surface et liant). Elles ne permettent donc pas d'analyser finement un éventuel changement dans les environnements du lithium au sein du matériau pour les électrodes brutes.

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage (Figure II. 15) montrent que les particules de matière active sont presque totalement recouvertes par le mélange liant/noir de carbone. Ces observations sont en accord avec les analyses XPS pour lesquelles les teneurs en liant et en additif conducteur mesurées à l'extrême surface de l'électrode sont beaucoup plus élevées que leur teneur effective.

NMC 1/1/1 poudre



Electrode positive GEN1

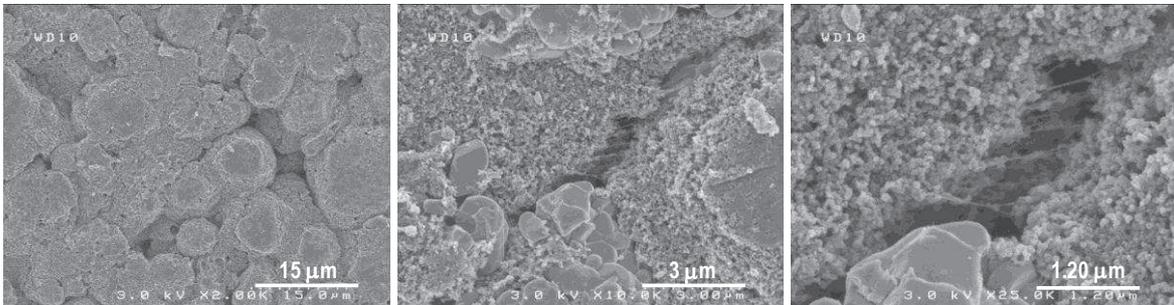


Figure II. 15. Images MEB du matériau NMC 1/1/1 et de l'électrode positive de la GEN 1 à base de NMC 1/1/1.

3. Electrode négative

L'électrode négative est la même pour toutes les générations de batteries étudiées au cours de ce travail de thèse. Elle est constituée d'un mélange de matériaux carbonés pour le matériau actif, contenant du graphite. Deux liants sont également mis en œuvre dans la fabrication de l'électrode négative :

- la carboxymethylcellulose sel de sodium (ou CMC-Na), dérivée de la cellulose dans laquelle certains groupements $-OH$ sont substitués par des groupements $-OCH_2COO^-,Na^+$. La CMC est un liant communément utilisé pour la fabrication d'électrodes négatives à base de graphite car elle permet une préparation en phase aqueuse. De plus, elle confère des propriétés acceptables à l'électrode à partir de 2% de la masse totale, masse plus faible que dans le cas des autres liants polymériques [17]. Du fait de sa réactivité vis-à-vis de l'électrolyte, la CMC participe également à la formation d'une couche de passivation à la surface de l'électrode négative [5].

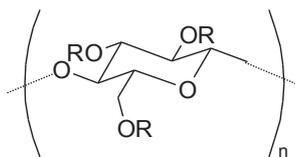


Figure II. 16. Structure du liant CMC.

- Le SBR (Styrene Butadiene Rubber), copolymère de styrène et de butadiène. Lee et *al.* [18] ont montré que l'association de cet élastomère avec la CMC permet d'obtenir une meilleure stabilité de la dispersion de la suspension de graphite lors de la fabrication de l'électrode par rapport à la CMC seule.

Le mélange matière active, CMC et SBR est déposé sur un collecteur de courant en cuivre, selon un procédé similaire à celui décrit pour l'électrode positive.

a. Caractérisation du matériau actif

Les analyses par diffraction des rayons X menées par SAFT ont montré que le matériau actif était un matériau carboné de type graphite.

b. Caractérisation des liants

Les pics de cœur C 1s observés par XPS des liants CMC et SBR sont reportés sur la Figure II. 17. Le spectre C 1s du liant CMC est composé de trois pics : les pics situés à 286,8 et à 288,4 eV sont attribués aux atomes de carbone dans les environnements $-CO$ et $-CO_2$, conformément à la formule du liant, tandis que la composante à 285 eV correspond aux atomes de carbone provenant de la contamination hydrocarbonée de surface.

Le spectre C 1s du liant SBR présente un pic principal situé à 285 eV, attribué aux atomes de carbone dans les environnements C-C et C-H du SBR et également à la contamination hydrocarbonée.

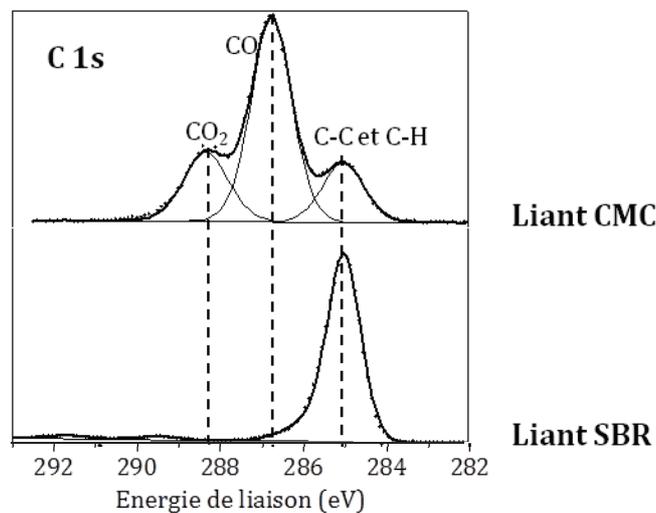


Figure II. 17. Spectres XPS C 1s des liants CMC et SBR.

La Figure II.18 présente le spectre O 1s du liant CMC. Conformément à la formule du liant et aux observations menées sur le pic de cœur C 1s, on distingue deux composantes situées à 531,7 et 533,3 eV attribuées aux atomes d'oxygène dans les environnements $-CO_2$ et $-CO$, respectivement.

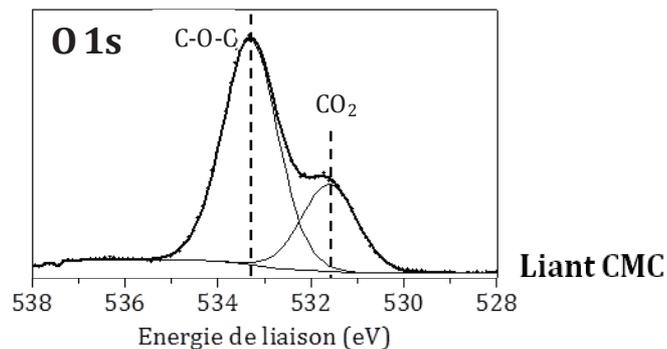


Figure II.18. Spectres XPS O 1s du liant CMC.

c. Caractérisation de l'électrode de départ

Les pics de cœur C 1s et O 1s de l'électrode négative brute sont représentés Figure II. 19. La composante majoritaire sur le spectre C 1s de l'électrode négative, située à 284 eV, est attribuée aux atomes de carbone du matériau actif carboné. Les trois composantes à plus hautes énergies de liaison correspondent aux pics signatures des liants SBR (à 285 eV) et CMC (à 286,8 et 288,4 eV) précédemment identifiés. On observe également un pic large et peu intense à environ 291 eV. Sa présence est associée à un phénomène de transitions multiélectroniques impliquant des transitions $\pi-\pi^*$: c'est un satellite dit « shake-up » caractéristique du graphite, et également visible sur le spectre C 1s du liant SBR.

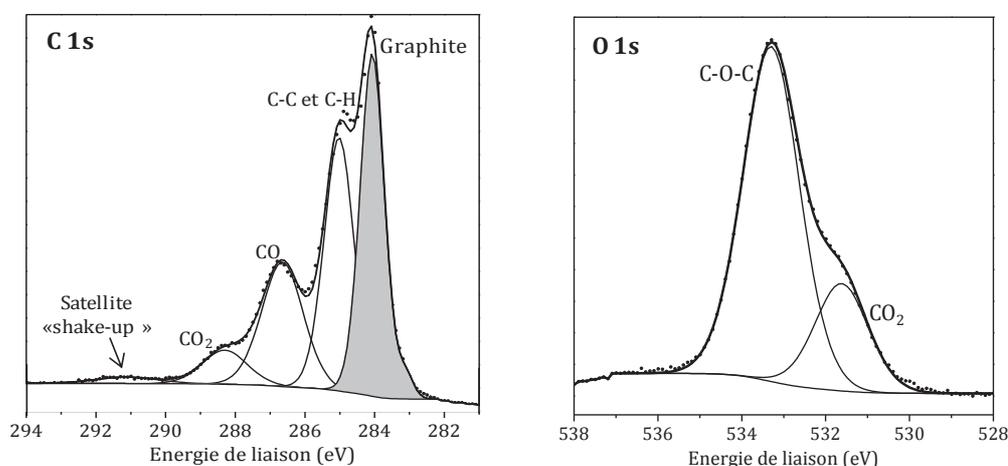


Figure II. 19. Pics de cœur C 1s et O 1s de l'électrode négative de départ.

La nature du matériau actif carboné ne permettant pas l'analyse des signaux de RMN du Li, cette méthode n'a donc pas été mise en œuvre pour l'étude des électrodes négatives.

Conclusion

L'analyse par spectroscopie de photoélectrons à rayonnement X des électrodes positives étudiées à travers les 4 générations d'accumulateurs choisies pour ce travail a révélé que la mise en forme de l'électrode n'altérait pas le matériau actif à l'extrême surface des particules : on retrouve en effet la même stœchiométrie et les mêmes états d'oxydation des métaux de transition que lors de l'analyse des poudres initiales. Les mêmes conclusions sont obtenues en diffraction des rayons X concernant le volume du matériau actif. Par ailleurs, les liants PVdF et P(VdF-TFE) ne semblent pas modifiés lors de la fabrication de l'électrode composite.

Les analyses par XPS des liants CMC-Na et SBR et de l'électrode négative brute révèlent que la mise en forme de l'électrode n'altère pas les liants. Sur le spectre C 1s de l'électrode brute, la signature des atomes de carbone du matériau actif graphitique est majoritaire et permet ainsi, lors du cyclage des électrodes, d'évaluer le recouvrement de la surface de l'électrode négative.

Dans ce chapitre, nous avons ainsi procédé à une étude détaillée par XPS des composants des électrodes et des électrodes complètes. Chaque environnement a été identifié et servira de référence aux évolutions observées après cyclage à haute température dans la suite de ce travail.

Références bibliographiques

1. K. Xu, *Chem. Rev.*, 2004 (104), 4303-4418.
2. R. Dedryvère, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Gireaud, J. M. Tarascon, D. Gonbeau, *J. Electrochem. Soc.*, 2005 (152), A689-A696.
3. S. Leroy, H. Martinez, R. Dedryvère, D. Lemordant, D. Gonbeau, *Appl. Surf. Sci.*, 2007 (253), 4895-4905.
4. R. Dedryvère, L. Gireaud, S. Grugeon, S. Laruelle, J. M. Tarascon, D. Gonbeau, *J. Phys. Chem. B*, 2005 (109), 15868-15875.
5. L. El Ouatani, R. Dedryvère, J. B. Ledeuil, C. Siret, P. Biensan, J. Desbrières, D. Gonbeau, *J. Power Sources*, 2009 (189), 72-80.
6. R. Dedryvère, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Gireaud, J. M. Tarascon, D. Gonbeau, *J. Electrochem. Soc.*, 2005 (152), A689-A696.
7. S. Verdier, L. El Ouatani, R. Dedryvère, F. Bonhomme, P. Biensan, D. Gonbeau, *J. Electrochem. Soc.*, 2007 (154), A1088-A1099.
8. S. Leroy, F. Blanchard, R. Dedryvère, H. Martinez, B. Carré, D. Lemordant, D. Gonbeau, *Surf. Int. Anal.*, 2005 (37), 773-781.
9. *High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database* (Beamson, G.; Briggs, D.), 1993 (70), A25.
10. N. Andreu, *Université de Pau et Pays de l'Adour*, 2012.
11. L. Dahéron, H. Martinez, R. Dedryvère, I. Baraille, M. Ménétrier, C. Denage, C. Delmas, D. Gonbeau, *J. Phys. Chem. C*, 2009 (113), 5843-5852.
12. E. T. D. Kosova N.V., V.V. Kaichev, *J. Power Sources*, 2007 (174), 965-969.
13. H. G. G. F. A. W. Moses, J.-G. Kim, M. A. Langell, *Appl. Surf. Sci.*, 2007 (253), 4782-4791.
14. J. G.-K. Stoch J., *Surf. Interface Anal.*, 1991 (17),
15. J. Cazaux, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2000 (113), 15-33.
16. D. F. R. Dedryvère, S. Franger, S. Patoux, L. Daniel, D. Gonbeau, *J. Phys. Chem. C*, 2010 (114), 10999-11008.
17. J. Drogenik, M. Gaberscek, R. Dominko, F. W. Poulsen, M. Mogensen, S. Pejovnik, *Electrochim. Acta*, 2003 (48), 883.
18. J.-H. Lee, S. Lee, U. Paik, Y.-M. Choi, *J. Power Sources*, 2005 (147), 249.

CHAPITRE III

MECANISMES DE VIEILLISSEMENT DES ACCUMULATEURS LITHIUM-ION FONCTIONNANT A 85 ET 120°C

Introduction

Ce chapitre s'intéresse à l'étude des mécanismes de vieillissement à haute température de batteries lithium-ion produites par l'entreprise SAFT, de type $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ / matériau carboné.

Comme il l'a été rappelé dans le premier chapitre, de nombreux travaux ont été réalisés dans le but de déterminer les phénomènes influençant les performances d'un accumulateur lithium-ion fonctionnant à des températures proches de la température ambiante. Ces travaux ont notamment mis en avant l'importance du rôle d'abord de la couche de passivation formée à la surface de l'électrode négative, également appelée Solid Electrolyte Interphase (SEI), puis de celle formée à l'interface électrode positive/électrolyte. Cet état de l'art a également montré, pour la plupart des systèmes usuels, une baisse significative des performances des accumulateurs à partir d'une température de fonctionnement aux alentours de 60°C. Peu d'études ont été menées sur les batteries cyclées à des températures plus élevées, et les mécanismes pouvant expliquer leur vieillissement accéléré sont à ce jour mal connus.

L'objectif de ce travail de thèse est donc d'étudier les processus impliqués dans le vieillissement de batteries lithium-ion destinées à des applications nécessitant des températures de fonctionnement maximales comprises entre 85 et 120°C. Pour cela, des tests en cyclage ont été effectués à ces deux températures, ainsi qu'à 60°C, température de référence de l'étude.

Avant d'étudier les phénomènes caractéristiques d'un cyclage à haute température, il est apparu nécessaire de définir une procédure de sélection et de préparation des échantillons à analyser, afin d'assurer une bonne reproductibilité des résultats. La technique principale mise en œuvre au cours de cette thèse étant la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS), qui sonde l'extrême surface des électrodes, une étape de rinçage destinée à éliminer le dépôt d'électrolyte à leur surface est en effet nécessaire. Pour l'analyse des spectres XPS des électrodes cyclées, nous nous sommes appuyés sur les données de référence obtenues suite à l'analyse des électrodes de départ et de leurs constituants décrite dans le chapitre II.

L'étude du vieillissement a ensuite été effectuée en deux temps. Tout d'abord, les mécanismes intervenant à 85°C ont été décrits dans un premier article publié dans le périodique «*Journal of the Electrochemical Society*», accompagné de l'examen de l'influence de deux facteurs connus pour agir sur les caractéristiques des couches de passivation : la concentration en sel de lithium LiPF_6 et l'ajout d'un additif dans l'électrolyte. Dans un second temps, nous nous sommes intéressés aux phénomènes associés au cyclage à 120°C, qui sont explicités dans une

deuxième publication soumise au périodique « *Journal of Power Sources* ». Enfin, après avoir identifié les principaux mécanismes associés à un fonctionnement à température élevée, nous avons pu proposer certaines améliorations concernant la formulation des électrodes.

1. Sélection et préparation des échantillons

a. Echantillonnage bord/centre

Une fois déroulées hors du godet, l'électrode positive présente une longueur de 860 mm, et l'électrode négative de 925 mm (pour une largeur d'environ 50 mm). Afin de s'assurer qu'un échantillon est représentatif de l'ensemble de l'électrode, il convient de vérifier que les résultats des analyses XPS sont reproductibles en plusieurs points de celle-ci. Nous avons donc comparé, pour l'électrode positive et l'électrode négative de la batterie cyclée à 60°C pendant un jour, deux échantillons (2cm x 5cm). L'un est issu de la partie dénommée « bord » de l'électrode, et correspond à une zone prélevée à environ 10-15 cm de la partie extérieure du bobineau (celle la plus proche du godet). L'autre échantillon est issu du centre de l'électrode (Figure III. 1).

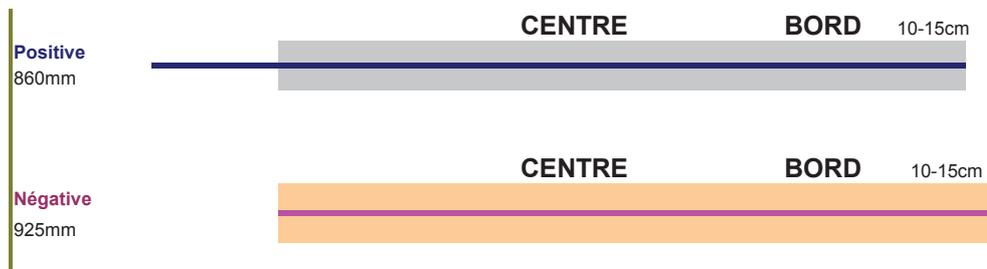


Figure III. 1. Schéma des zones de prélèvement pour l'échantillonnage des électrodes.

La Figure III. 2 compare les pics de cœur C 1s et O 1s des échantillons cyclés issus du bord et du centre de l'enroulement de l'électrode négative. La Figure III. 3 présente les mêmes spectres pour l'électrode positive. Il ne s'agit pas ici de décrire les environnements chimiques des atomes de carbone et d'oxygène : l'étude détaillée de la composition des couches de passivation sera décrite dans les paragraphes III.2 et III.3. Ces comparaisons permettent néanmoins de constater la similarité de ces environnements, que l'échantillon soit prélevé au bord ou au centre de l'enroulement de l'électrode. La comparaison des pourcentages atomiques détectés pour les éléments analysés confirme également la reproductibilité des analyses XPS entre les échantillons « bord » et « centre ».

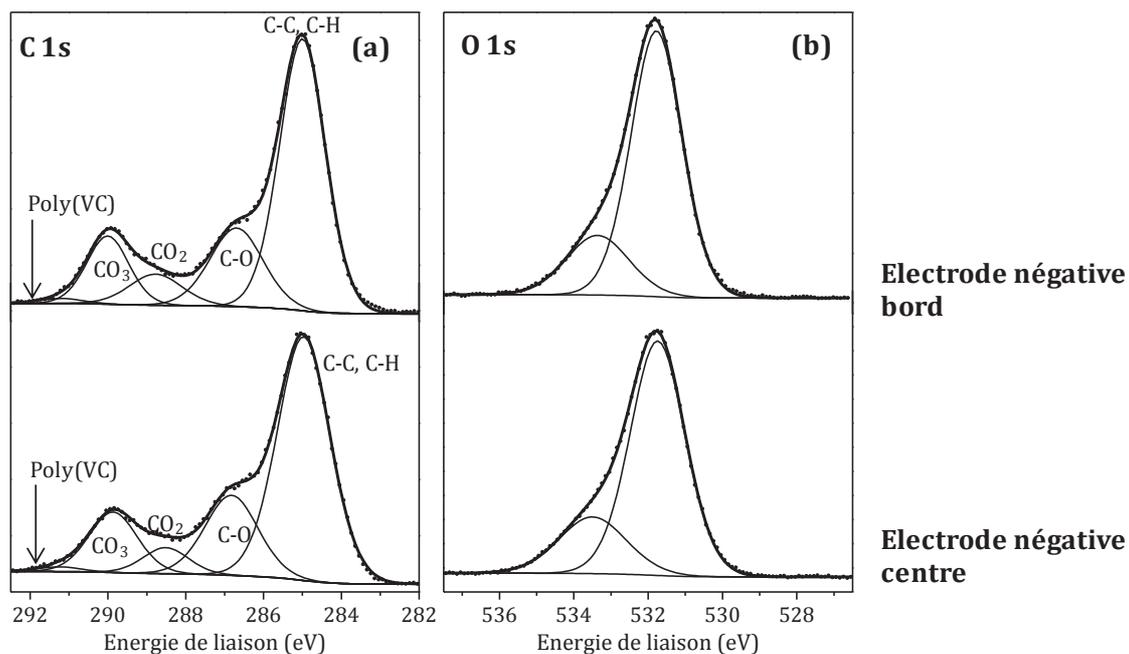


Figure III. 2. Spectres XPS des pics de cœur C 1s (a) et O 1s (b) des électrodes négatives, échantillons « bord » et « centre ».

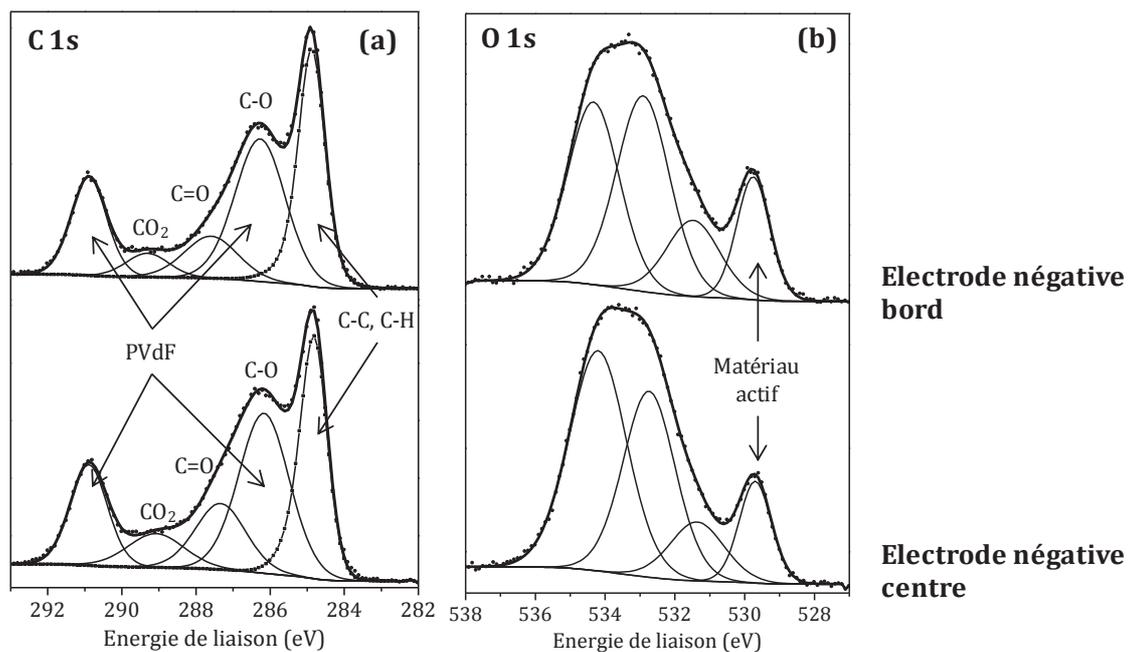


Figure III. 3. Spectres XPS des pics de cœur C 1s (a) et O 1s (b) des électrodes positives, échantillons « bord » et « centre ».

La comparaison entre les échantillons issus du bord et du centre de l'enroulement nous a permis de conclure quant à la similitude des deux modes d'échantillonnage.

Le choix du mode d'échantillonnage pour les prochaines séries s'est porté sur l'analyse des échantillons issus du bord de l'enroulement. En effet, pour les éléments cyclés à plus haute

température, prélever un échantillon au centre de l'enroulement peut s'avérer délicat, le cyclage risquant de fragiliser l'électrode à ce niveau.

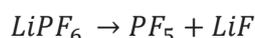
b. Effet du lavage des électrodes au solvant DMC

Afin de réaliser les analyses des couches de passivation formées aux interfaces électrode/électrolyte au cours des cyclages, les électrodes ont été soigneusement séparées du reste des composants de la batterie sous atmosphère contrôlée d'argon. Lorsque les accumulateurs sont ouverts, les solvants s'évaporent au moins partiellement et le sel de lithium LiPF_6 ainsi que certains de ses produits de dégradation (dont LiF), présents dans l'électrolyte, se déposent à la surface des électrodes. Ce dépôt résulte de l'ouverture des batteries pour analyse et vient se rajouter au dépôt formé lors du cyclage ou du stockage de la batterie (couche de passivation), perturbant l'analyse de celui-ci.

En effet, la profondeur d'analyse de l'XPS étant d'environ 5 nm, cette couche constituée majoritairement de sels cristallisés occulte certaines informations concernant les couches de passivation, dont l'évolution en fonction de la température de cyclage est l'objet majeur de cette étude. Pour y remédier, une procédure de rinçage des électrodes par le solvant Diméthylcarbonate a été mise en place au laboratoire depuis plusieurs années. Dans le cadre de ce projet, le rinçage des électrodes a été effectué au sein des laboratoires de SAFT à Bordeaux, afin que les échantillons envoyés pour analyse à l'IPREM et à l'ICMCB aient subi la même procédure, effectuée par le même opérateur. La méthode employée est la suivante : 3 rinçages sont réalisés dans un large excès de Diméthylcarbonate (DMC), soit 80cm^3 avec rinçage par agitation, suivis d'une évaporation du solvant sous vide (pendant 5 min). Les échantillons dits « non lavés » subissent uniquement l'opération d'évaporation sous vide avant leur conditionnement dans des bouchons sous vide hermétiques à l'air.

Afin de vérifier que cette procédure de rinçage n'altérerait pas les espèces déposées à la surface des électrodes avant ouverture de la batterie et formant les couches de passivation, nous avons réalisé une étude comparative des spectres XPS obtenus avec et sans rinçage au solvant DMC. Celle-ci a été effectuée sur les électrodes positives et négatives des batteries de la GEN1 cyclées pendant un jour à 60°C entre 2,7 et 4,1V. Dans ce paragraphe, la comparaison des spectres XPS des électrodes lavées et non lavées permet d'identifier les limitations dues à l'absence de rinçage des électrodes, et d'étudier les effets éventuels de cette procédure sur la dégradation des couches de passivation.

La Figure III. 5 présente les pics de cœur F 1s de l'électrode négative non lavée et de l'électrode lavée analysées par XPS, et le Tableau III. 1 les pourcentages atomiques en sel LiPF_6 ou LiF mesurés. La présence de LiF , habituellement constatée à la surface des électrodes, provient principalement de la réaction de dégradation du sel LiPF_6 dans l'électrolyte selon la réaction [1, 2]:



D'autre part, le sel LiPF_6 peut se dégrader en LiF sous le faisceau de la source RX lors de l'analyse haute résolution des pics de cœur. Des tests de contrôle réalisés en début et en fin d'analyse, présentés Figure III. 4, nous ont permis de vérifier que ce phénomène de dégradation était limité : entre le début et la fin de l'analyse, les variations des intensités relatives de composantes attribuées au sel LiPF_6 et à son produit de dégradation LiF sont faibles.

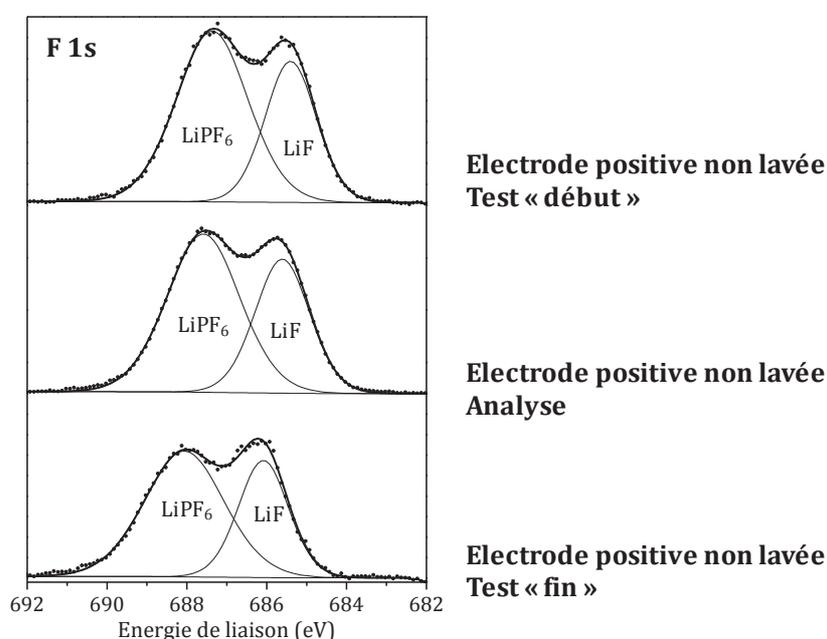


Figure III. 4. Spectres XPS du pic de cœur F 1s de l'électrode positive non lavée : tests de contrôle avant et après analyse.

Les pourcentages atomiques présentés Tableau III. 1 sont calculés grâce à l'étude haute résolution des pics de cœur F 1s, Li 1s et P 2p. A la surface de l'électrode non lavée, les teneurs en sel LiPF_6 et en fluorure de lithium représentent plus de 50% des espèces analysées par XPS, alors qu'elles constituent seulement 5% de la surface de l'électrode après lavage. L'étape de rinçage permet donc d'éliminer la majeure partie du dépôt dû au séchage de l'électrolyte à la surface de l'électrode et à la cristallisation du sel de lithium, permettant ainsi une meilleure observation des espèces formant la couche de passivation.

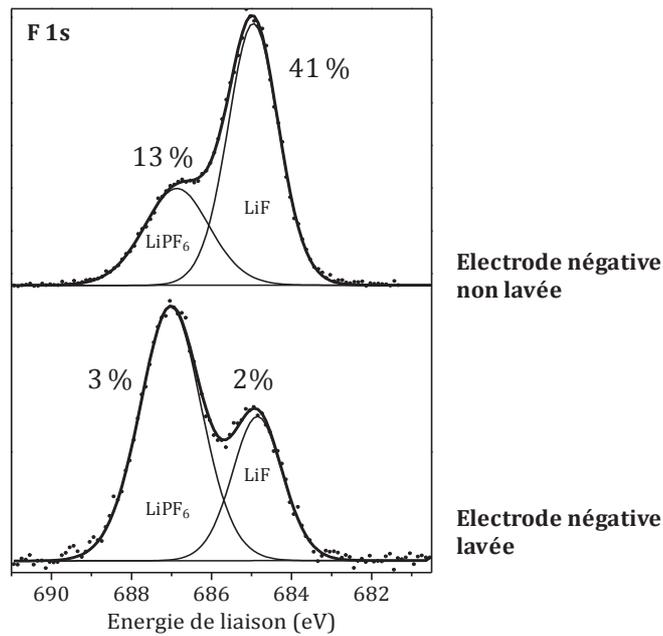


Figure III. 5. Spectres XPS des pics de cœur F 1s de l'électrode négative non lavée et lavée.

Tableau III. 1. Pourcentages atomiques en LiF et LiPF₆ mesurés par XPS à la surface de l'électrode négative non lavée et lavée.

	At.% LiF	At.% LiPF ₆
Négative non lavée	41	13
Négative lavée	2	3

Les pics de cœur P 2p des électrodes positives lavées et non lavées sont représentés sur la Figure III. 6. Chaque composante est constituée de deux doublets non résolus ($2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$, avec un éclatement spin-orbite d'environ 0,9 eV). Sur le spectre de l'électrode non lavée, on observe deux composantes : la première, située à environ 134,5 eV ($2p_{3/2}$) correspond aux atomes de phosphore des espèces de type phosphates communément observées dans la couche de passivation. A plus haute énergie de liaison, la composante de forte intensité correspond aux atomes de phosphore du sel LiPF₆. Sur le pic de cœur P 2p, une composante supplémentaire est observée, à énergie de liaison intermédiaire. Elle est attribuée aux atomes de phosphore dans un environnement mixte de type Li_xPF_yO_z, correspondant à la présence d'espèces de type fluorophosphates déposées au cours du cyclage à la surface de l'électrode positive [3, 4]. La comparaison de ces deux spectres nous permet de retirer plusieurs informations quant à l'intérêt d'une étape de lavage au DMC avant l'analyse par XPS de la surface des électrodes cyclées :

- Sur le spectre de l'électrode non lavée, la composante attribuée aux fluorophosphates n'est pas discriminée de celle correspondant au sel de lithium. Le lavage permet donc de révéler la présence de ces espèces dans la couche de passivation.
- On constate une augmentation de la largeur à mi-hauteur et un décalage vers les hautes énergies de liaison des pics observés sur le spectre des électrodes non lavées : ceci traduit un phénomène d'effet de charge dû au dépôt important d'espèces isolantes électroniques à la surface de l'électrode, trop important pour être compensé par l'utilisation du neutraliseur de charges. On peut également signaler que le LiPF_6 observé sur les échantillons non lavés est encore partiellement solvaté, comme cela a pu être montré par RMN, à l'ICMCB dans le cadre de ce projet, en raison de la présence résiduelle de solvant dans la couche déposée. Ceci peut avoir un effet sur l'énergie de liaison et sur l'élargissement observé.

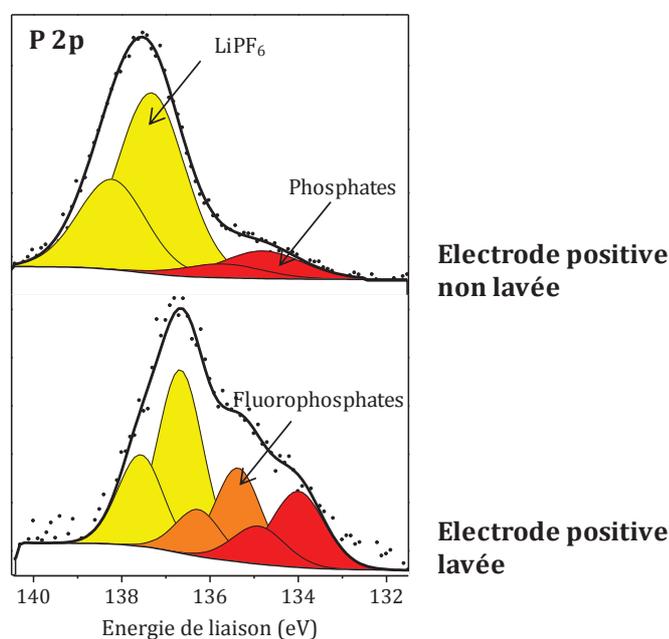


Figure III. 6. Spectres XPS des pics de cœur P 2p de l'électrode positive non lavée et lavée.

Lors de l'analyse XPS des électrodes négatives cyclées, de faibles quantités de métaux de transition (dans ce cas, Ni, Mn et Co) sont détectées : leur présence à la surface de l'électrode négative traduit un phénomène de dissolution des métaux du matériau actif de type NMC lors du cyclage de la batterie, leur migration à travers l'électrolyte, et leur réduction à la surface de l'électrode négative. Les pics de cœur M 3p de ces métaux sont observés dans la gamme d'énergie de liaison 45-70 eV. La Figure III. 7 présente les spectres XPS de ces métaux de transition : ils sont peu ou pas détectés dans le cas de l'électrode non lavée, au contraire de l'électrode lavée. L'analyse des électrodes négatives rincées au solvant DMC permet ainsi

d'évaluer l'ampleur du phénomène de dissolution du matériau actif en fonction des conditions de cyclage, et notamment de la température.

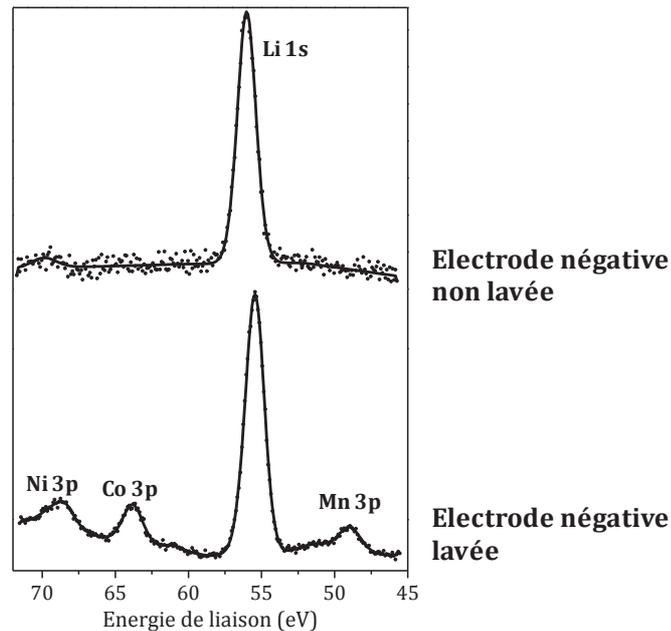


Figure III. 7. Spectres XPS des pics de cœur Li 1s, Mn 3p, Co 3p et Ni 3p de l'électrode négative non lavée et lavée.

Les trois exemples précédents ont démontré l'intérêt d'une étape de rinçage des électrodes au solvant DMC afin d'éliminer le dépôt de sel issu du séchage de l'électrolyte à la surface des électrodes et d'observer les espèces présentes dans les couches de passivation lors des analyses XPS. Il convient cependant de vérifier que ces espèces ne sont pas altérées par la procédure de lavage.

Afin d'opérer cette vérification, nous avons comparé les spectres C 1s et O 1s des électrodes négatives lavée et non lavée (Figure III. 8), car ils sont caractéristiques des espèces organiques présentes dans la SEI, et que le sel ainsi que ses produits de dégradation ne contiennent pas de carbone. D'un point de vue qualitatif, les environnements chimiques des atomes de carbone et d'oxygène observés sur les pics de cœur C 1s et O 1s sont similaires pour les électrodes lavée et non lavée. La procédure de rinçage des électrodes au solvant DMC ne semble donc pas altérer les espèces présentes dans les couches de passivation formées au cours du cyclage.

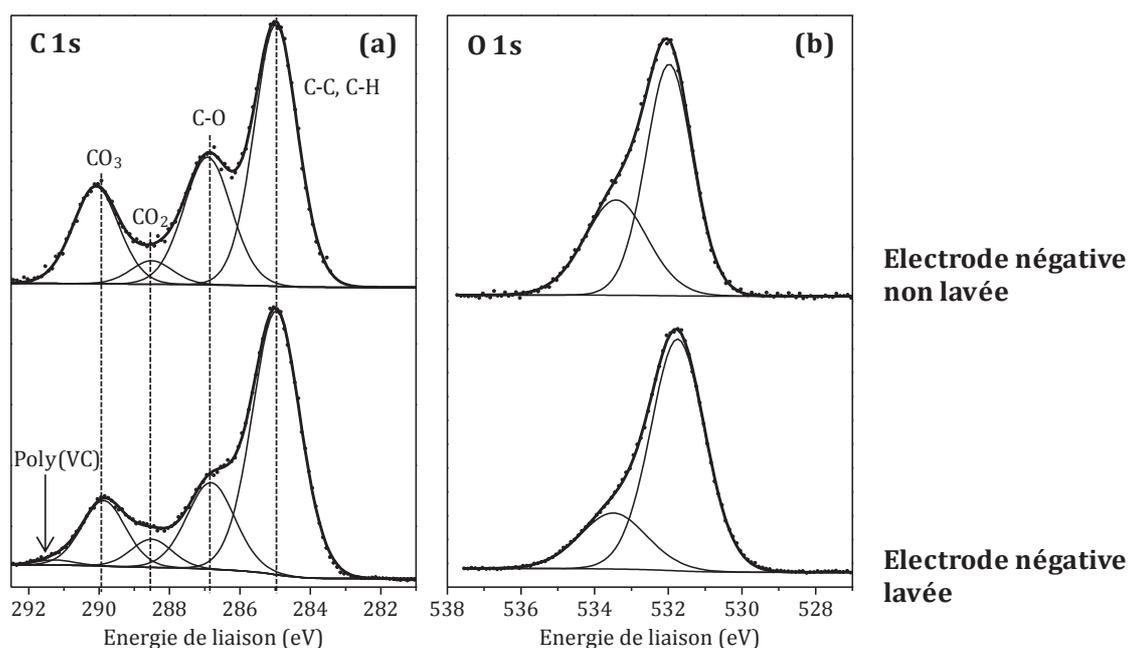


Figure III. 8. Spectres XPS des pics de cœur C 1s (a) et O 1s (b) de l'électrode négative non lavée et lavée.

c. Description des batteries analysées

Au cours de ce travail de thèse, plusieurs générations de batteries ont été étudiées. Chaque génération diffère de la précédente d'un paramètre : ce paramètre, indiqué en italique dans le tableau, est modifié en fonction des résultats concernant la génération antérieure. Les générations dite GEN2A, GEN2B et GEN2C ont été étudiées simultanément, et diffèrent de la génération précédente GEN1 par le remplacement du liant PVdF de référence par l'homopolymère 4. Un changement d'électrolyte a également été effectué dans la GEN2A, pour l'optimisation du fonctionnement des accumulateurs dans une plage de températures comprises entre -10 et +85°C. L'électrolyte à base du mélange binaire de solvants de type carbonates cycliques (PC/EC), optimisé pour le fonctionnement à haute température, présente en effet une viscosité trop élevée à basse température. On le substitue donc par un mélange quaternaire de solvants cycliques et de solvants linéaires destinés à réduire la viscosité de l'électrolyte.

Un changement de matériau actif d'électrode positive a également été opéré avec la GEN2C, puisque le matériau NMC 1/1/1 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$) est remplacé par le matériau NMC 5/3/2 ($\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$). Les mesures par calorimétrie différentielle à balayage (présentées Chapitre II) ont en effet montré une meilleure tenue en température de ce matériau.

Dans ce chapitre, seuls les résultats concernant la GEN2B seront explicités, la GEN2A et la GEN2C présentant des résultats XPS très proches de celle-ci.

Enfin, le liant d'électrode positive est de nouveau modifié dans la dernière génération étudiée (GEN3) : les homopolymères PVdF sont remplacés par un copolymère (copolymère 4) P(VdF-TFE).

Tableau III. 2. Composition des accumulateurs lithium-ion selon les générations étudiées.

		GEN 1	GEN2A	GEN2B	GEN2C	GEN3
Electrode positive	Matériau actif	NMC 1/1/1	NMC 1/1/1	NMC 1/1/1	NMC 5/3/2	NMC 5/3/2
	Liant	PVdF de référence	Homopolymère 4	Homopolymère 4	Homopolymère 4	Copolymère 4
	Additif conducteur	Noir de carbone				
Electrode négative	Matériau actif	Matériau carboné/graphite				
	Liants	CMC-Na/SBR	CMC-Na/SBR	CMC-Na/SBR	CMC-Na/SBR	CMC-Na/SBR
Electrolyte	Solvants	PC/EC	PC/EC/EMC/DEC	PC/EC	PC/EC	PC/EC
	Sel	1M LiPF ₆				
	Additif	2% VC				

2. Etude du vieillissement en cyclage à 85°C

a. Batteries lithium-ion fonctionnant à 85°C : étude des mécanismes de vieillissement et des interfaces/électrolyte par spectroscopie photoelectronique à rayonnement X.

L'objectif du travail présenté dans ce paragraphe est de déterminer les effets du cyclage à 85°C sur une batterie lithium-ion de type GEN1 (Tableau III. 2), composée du matériau $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Mn}_{1/3}, \text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, du PVdF de référence et du noir de carbone pour l'électrode positive, et enfin du matériau carboné contenant du graphite et des liants CMC et SBR pour l'électrode négative. L'électrolyte choisi est le mélange binaire de carbonates cycliques : PC/EC, 1M LiPF_6 , auquel 2% d'additif VC sont ajoutés.

Le but de cette étude est d'évaluer les effets d'une température de cyclage élevée sur les matériaux actifs et les liants, mais également sur la composition chimique et la stabilité des interfaces électrodes/électrolyte, par rapport à une température de référence de 60°C, à partir de laquelle sont reportées des baisses des performances des batteries lithium-ion traditionnelles. Les caractéristiques des films de passivation formés à la surface des électrodes étant dépendantes de la fenêtre de potentiel du cyclage, nous avons également choisi d'étudier l'influence de ce paramètre à 85°C.

Article publié en 2012 dans la revue Journal of the Electrochemical Society, volume 159 (10), page : A1739-A1746



Lithium-Ion Batteries Working at 85°C: Aging Phenomena and Electrode/Electrolyte Interfaces Studied by XPS

Lucille Bodenes,^a Rémi Dedryvère,^{a,z} Hervé Martinez,^a Florent Fischer,^{b,*} Cécile Tessier,^{b,*} and Jean-Paul Péréz^c

^aIPREM/ECP (UMR 5254 CNRS), University of Pau, 64053 Pau cedex 9, France

^bSAFT, 33074 Bordeaux cedex, France

^cSAFT, 86000 Poitiers cedex 9, France

Li(Ni_{1-x-y}Mn_xCo_y)O₂/graphite lithium-ion batteries designed to work at high temperature were tested upon cycling at 85°C in various voltage ranges. Aging processes in relation with changes in the electrode/electrolyte interfaces at both electrodes were investigated by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Changes were observed in the composition of the solid electrolyte interphase (SEI) at the surface of graphite electrode due to the high cycling temperature: disappearance of carbonates and increase of inorganic compounds coming from degradation of the salt. A slight dissolution process of the PVdF positive electrode binder was evidenced. It was also observed that the formation and thickness of the passivation layer at the positive electrode surface at 85°C depends on the cycling voltage range.

© 2012 The Electrochemical Society. [DOI: 10.1149/2.061210jes] All rights reserved.

Manuscript submitted May 25, 2012; revised manuscript received July 25, 2012. Published August 29, 2012.

Several industrial applications require rechargeable batteries working at high temperature, such as power supply of sensors for geosatellite positioning of freight containers for example.¹ For such particular applications, batteries are exposed to various temperatures up to 85°C and should be able to undergo only moderate degradations at high temperatures. Rechargeable lithium-ion batteries are good candidates for such applications. However, whereas commercial lithium-ion batteries manufactured today are well known for their good performances at room temperature and higher temperatures below 60°C, strong capacity fading is reported for storage and/or cycling at temperatures of 60–90°C. Many combinations of positive and negative electrodes have been tested: graphite^{2–4} or Li₄Ti₅O₁₂⁵ materials for the negative electrode and spinel LiMn₂O₄⁶ and derivatives^{7,8} lamellar LiNi_{1-x-y}Co_xAl_yO₂ (NCA)^{9,10} or olivine LiFePO₄¹¹ for the positive electrode. For some of them, electrolyte additives (Zhang et al.¹¹) were used in order to improve high temperature cyclability. Shim et al.⁹ studied pouch cells composed of graphite for the negative and NCA material for the positive electrode and observed that 65% of the initial capacity is lost after 140 cycles at 60°C whereas it remains almost constant when cycling at 20°C, which was interpreted by the formation of a less conductive interface between the positive electrode and the electrolyte. Markevich et al.⁴ also showed that in the case of the negative graphite electrode (mesocarbon microbeads and mesocarbon fibers), rapid capacity fading is observed for cycling at 80°C that can be explained by the formation of a thick surface film. For negative Li₂Ti₃O₇ electrodes, Ma et al.⁵ showed that the cell performance depends on operating temperature: a capacity enhancement is observed when samples are cycled at 40 and 50°C compared to room temperature, which might be due to the activation of some inert sites for lithium insertion/extraction, inactive at room temperature (RT). However, the cell performance is deteriorated at 70°C, because of the structural degradation resulting in a less crystallized rocksalt-type cubic structure phase. In the case of the spinel LiMn_{2-x}Al_xO_{4-y}S_y studied by Sun et al.,⁷ the capacity loss of the material was four times higher upon cycling at 80°C than at 50°C, due to the formation of the rock salt Li₂MnO₃ after manganese dissolution in the electrolyte.

Further studies are thus needed about active materials, electrolytes and binders aging but also about electrode/electrolyte interfaces evolution, in order to adapt ambient temperature technology to high temperature applications.

Several factors might limit the calendar life of the lithium-ion battery at these temperatures. It can be due to the electrode's active material instability, as reported for LiMn₂O₄¹² or for LiCoO₂^{13,14}

positive electrodes, involving Mn or Co dissolution in the electrolyte. This dissolution process does not involve changes in the bulk material, but implies a degradation of the positive electrode's first surface layers that reduces surface diffusion pathways and leads to an increase of charge-transfer resistance. However, in recent years there was a growing interest in the layered LiNi_{1-x-y}Mn_xCo_yO₂ (NMC) oxides as positive electrode materials for lithium-ion batteries, due to their good electrochemical properties and to their better thermal stability in the charged state.^{15–19} These good properties are related to the presence of nickel at the divalent state mainly (involving a two-electrons redox processes per Ni) and to a large amount of stable Mn⁴⁺ cations playing a stabilizing role of the structure, especially in the charged state of the batteries. These materials thus seem particularly appropriate for the high temperature applications (85°C) considered in this study. Another critical point is the thermal stability of the SEI (Solid Electrolyte Interphase) formed at the surface of the negative electrode and depending on the nature of the salt used in the electrolyte. It was reported that lithium bis(trifluoromethane sulfone) imide and lithium trifluoromethane sulfonate salts exhibit a better thermal stability than LiPF₆ and LiBF₄, which is, in this case, related to the stability of the SEI.^{20,21} The stability of the interface layer formed at the surface of the positive electrode has also been studied, as a poor stability might involve electrolyte decomposition and an increase of the surface film thickness.²² However, it has been reported that the use of additives in the electrolyte could improve both the thermal stability of the electrolyte and the interface layers, such as propane sulfone,²³ lithium difluoro(oxalate)borate (LiDFBOB),²⁴ tetra(ethylene glycol)dimethyl ether (TEGME)²⁵ or tris(pentafluorophenyl) borane (TPFPB).²⁶

In this work, our objective is to determine the influence of high temperature cycling conditions (85°C) on cells composed of NMC and graphite as positive and negative electrodes, respectively. The aim of the study is to evaluate high temperature effects on active materials, binders and on the stability and chemical nature of the Solid Electrolyte Interphase (SEI) thanks to X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) which is a well-adapted surface-sensitive technique for this kind of study. The influence of the voltage cycling range will be also studied.

Experimental

Electrodes were provided by SAFT company. The negative electrodes were prepared by depositing a mixture of a carbonaceous active material and of carboxymethyl cellulose (CMC) and styrene butadiene rubber (SBR) as binders, on a copper foil current collector. The positive electrodes were prepared by coating an aluminum foil current collector with a slurry of LiNi_{1-x-y}Mn_xCo_yO₂ (NMC),

*Electrochemical Society Active Member.

^zE-mail: remi.dedryvere@univ-pau.fr

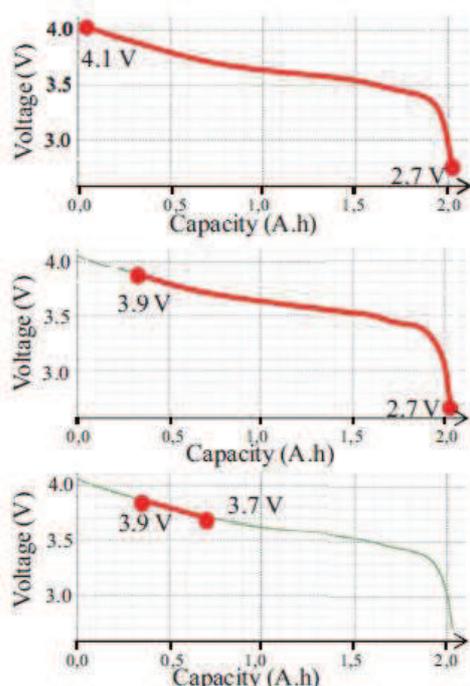


Figure 1. Potential windows for cycling at 85°C.

poly(vinylidene fluoride) PVdF binder and conductive carbon, in N-methyl-2-pyrrolidone. The electrolyte was composed of LiPF₆ in a mixture of carbonates.

The cylindrical lithium-ion cells (2 Ah) were assembled and cycled in galvanostatic mode at C/5 rate at several temperatures in various potential windows:

- One battery was subjected to a first cycle and to a second (control) cycle at 60°C between 2.7–4.1 V.
- After the same two cycles at 60°C, three batteries were cycled for 15 days at 85°C between 2.7–4.1 V, 2.7–3.9 V and 3.7–3.9 V (as shown in Figure 1) in order to evaluate the influence of the voltage range on battery aging at this temperature.

Batteries were discharged at 2.5 V with C/10 rate before opening. The positive and negative electrodes were carefully separated from the rest of the battery components in an argon dry box, washed with a large excess of dimethyl carbonate (DMC) solvent to remove the electrolyte for surface analysis. The edge and the middle of the wound electrodes were analyzed to check there is no difference of surface composition. As it was not the case, only the edges are presented in this paper.

XPS measurements were carried out with a Kratos Axis Ultra spectrometer, using a focused monochromatized Al K α radiation ($h\nu = 1486.6$ eV). The XPS spectrometer was directly connected to an argon dry box through a transfer chamber, to avoid moisture/air exposure of the samples. For the Ag3d5/2 line the full-width at half maximum (fwhm) was 0.58 eV under the recording conditions. The

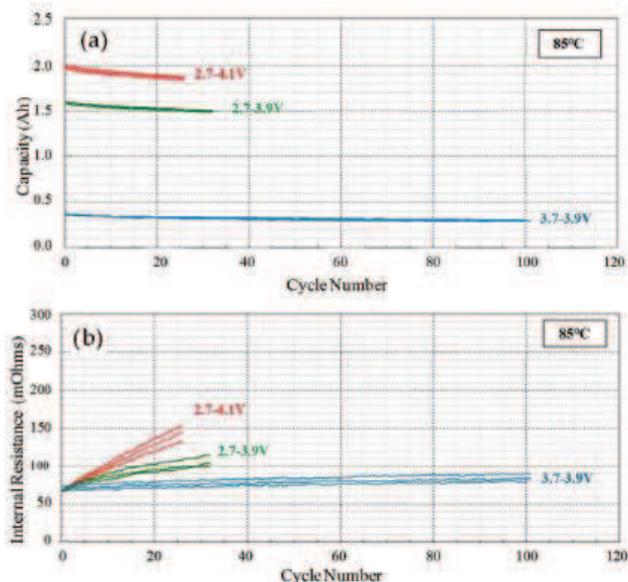


Figure 2. Capacity fading and internal resistance increase versus cycle number for cycling at 85°C.

analyzed area of the samples was 300 $\mu\text{m} \times 700 \mu\text{m}$. Peaks were recorded with constant pass energy of 20 eV. The pressure in the analysis chamber was around 5×10^{-7} Pa. Short acquisition time spectra were recorded before and after each normal experiment to check that the samples did not suffer from degradation under the X-ray beam during measurements. Peak assignments were made with respect to reference compounds analyzed in the same conditions, namely LiPF₆, LiF, Li₂CO₃, CH₃OCO₂Li.^{27–29} The binding energy scale was calibrated from hydrocarbon contamination using the C 1s peak at 285.0 eV. Core peaks were analyzed using a non linear Shirley-type background. The peak positions and areas were optimized by a weighted least-square fitting method using 70% Gaussian, 30% Lorentzian lineshapes. Quantification was performed on the basis of Scofield's relative sensitivity factors.

X-ray Fluorescence (XRF) measurements were performed using a PW2400 PANALYTICAL XRF spectrometer. The X-ray source was a Rhodium anode. Analysis was performed on a circular sample of 27 mm diameter, from an electrode washed with DMC solvent.

Results and Discussion

Electrochemical results.— Table I and Figure 2 report electrochemical results for various experiments, i.e. the evolution of capacity and internal resistance vs. cycle number at 85°C as a function of the cycling potential window. These results demonstrate the cycling capability of these batteries at such temperatures. However, the internal resistance increase and the capacity fading are significant upon cycling. Note that for an identical cycling duration (15 days) the battery working between 3.7 and 3.9 V has undergone much more cycles than the others because of the very narrow voltage range. The capacity fading and internal resistance increase per cycle are greater

Table I. Electrochemical results after cycling for 15 days at 85°C in various voltage ranges.

Temperature	Voltage range	Number of cycles after 15 days	Capacity fading (%)		Internal resistance increase (%)	
			vs. first cycle	per cycle	vs. first cycle	per cycle
85°C	2.7–4.1 V	26	–7.5	–0.29	100	3.8
	2.7–3.9 V	32	–6.2	–0.19	52	1.6
	3.7–3.9 V	101	–19	–0.19	17	0.17

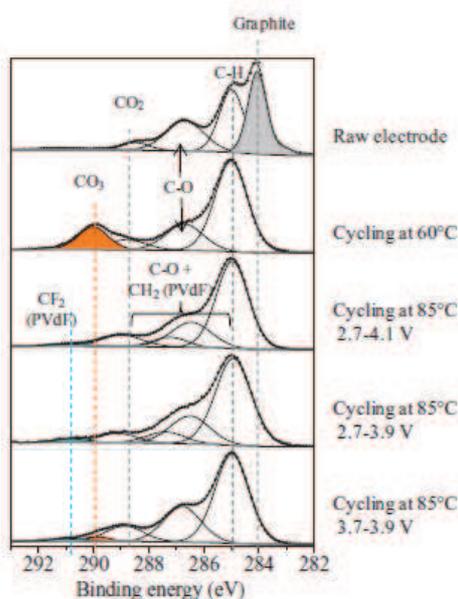


Figure 3. C 1s core peaks of the raw negative electrode and of negative electrodes after cycling at 60 and 85°C in different voltage ranges.

for the battery cycling in the broader potential window 2.7–4.1 V (−0.29%/cycle and +3.8%/cycle, respectively).

Surface analysis results.—

Study of the negative electrodes.—C 1s core peak.—The C 1s spectrum of the raw negative electrode displays a narrow main peak at 284.1 eV assigned to graphite (Figure 3). The second peak at 285.0 eV is assigned to SBR binder and also to hydrocarbon contamination. The two other peaks at 286.7 and 288.4 eV are attributed to CO- and CO₂-like carbon atoms of the CMC binder respectively.³⁰ A last broad and

hardly detectable peak observed at about 291 eV is a shake-up satellite ($\pi-\pi^*$ transitions of carbon and SBR).³¹

The graphite component is no longer detectable for the C 1s spectrum of the electrode after two cycles at 60°C. This means that a passivation film (SEI) was formed at the surface of the negative electrode, with thickness greater than the XPS analysis depth (about 5 nm). Compared to the raw electrode, this spectrum displays a new peak at 290.1 eV that can be assigned to a CO₃ environment.^{32,33} This is consistent with the formation of carbonates (Li₂CO₃ and/or ROCO₂Li) resulting from degradation of the solvent.^{34,35} The two peaks at 286.6 and 288.6 eV cannot be attributed to CMC binder as its signature in O 1s spectra is no more detectable (not shown here). They can be assigned to new organic species formed in the surface film, as confirmed by the increase of oxygen atomic percentage from about 18 to 33% in the 5 nm analyzed layer (Table II). The following environments of carbon atoms can be observed in the SEI: CH₂, C-O, O=C-O, CO₃.

After cycling at 85°C in the different voltage ranges, the C 1s spectra are close to the previously described C 1s spectrum at 60°C. As the peak assigned to graphite is still absent, we can conclude that the thickness of the passivation film formed on graphite does not decrease after cycling at 85°C (and may be increased).

The main difference with the 60°C reference sample is the disappearance of the component assigned to carbonate species. This disappearance might be attributed to high temperature cycling rather than to long cycling as several studies reported the presence of carbonates after long cycling at room temperature (LiCoO₂/graphite, 440 cycles between 2.7–4.1 V)³⁶ and at 60°C (LiFePO₄/graphite, 200 cycles between 2.5–3.7 V).³⁷ The initial SEI layer formed during the formation cycle at 60°C (containing carbonates) might be covered by an additional layer during cycling at 85°C. Another possible explanation is that carbonates in the SEI dissolve in the electrolyte at that temperature. These spectra also display an additional peak at high binding energy (290.9 eV). This binding energy corresponds to carbon in a CF₂ environment. Moreover, the observation of an additional peak in F 1s spectra with the same attribution, and the relative intensities of these peaks (ratio F/C = 2) allow to definitely assign this component to CF₂ from the PVdF binder. The binder of the positive electrode can

Table II. Binding energies (eV) and atomic percentages (%) of elements at the surface of the negative electrodes.

	Starting electrode		Cycled at 60°C		Cycled at 85°C, 2.7–4.1 V		Cycled at 85°C, 2.7–3.9 V		Cycled at 85°C, 3.7–3.9 V		Assignment
	BE (eV)	at. %	BE (eV)	at. %	BE (eV)	at. %	BE (eV)	at. %	BE (eV)	at. %	
C 1s	284,1	28,8	-	-	-	-	-	-	-	-	graphite CH ₂ C-O C=O CO ₂ CO ₃ CF ₂ (PVdF)
	285,0	25,5	285,0	28,5	285,0	31,9	284,9	31,7	285,0	25,3	
	286,7	19,0	286,6	9,5	286,5	11,2	286,5	11,4	286,8	11,1	
	-	-	-	-	287,2	3,7	287,4	4,4	-	-	
	288,5	3,5	288,6	2,6	289,0	5,3	289,1	3,7	288,9	4,9	
	-	-	289,9	6,4	-	-	-	-	289,9	1,0	
O 1s	531,7	4,9	531,7	25,6	531,7	14,5	531,5	14,5	531,6	19,7	
	533,3	13,3	533,5	7,6	532,7	6,6	532,8	7,3	533,1	8,4	
	-	-	-	-	533,8	7,4	533,8	7,3	534,1	3,4	
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
F 1s	-	-	684,9	1,2	684,9	2,7	684,7	1,9	684,8	2,8	LiF LiPF ₆ Li _x PO ₃ F ₂ PVdF
	-	-	687,0	2,6	686,7	3,2	686,8	2,9	686,8	2,4	
P 2p _{3/2}	-	-	-	-	687,8	2,1	688,3	1,9	687,8	1,3	Phosphates Li _x PO ₃ F ₂ LiPF ₆
	-	-	133,8	0,7	133,9	2,9	134,0	2,8	133,6	2,9	
	-	-	-	-	136,4	0,4	136,5	0,3	136,5	0,4	
	-	-	136,8	0,4	-	-	-	-	-	-	
Li 1s	-	-	55,6	14,4	55,7	6,3	55,8	7,9	55,6	15,5	
Na 1s	1072,1	5,0	1072,2	0,3	1072,0	0,2	1072,2	0,5	1072,0	0,1	
Ni 3p	-	-	68,7	0,05	68,8	0,10	69,0	0,02	68,8	0,01	
Co 3p	-	-	-	-	61,2	<0,01	-	-	-	-	
Mn 3p	-	-	49,0	0,10	49,0	0,50	48,9	0,12	48,6	0,08	

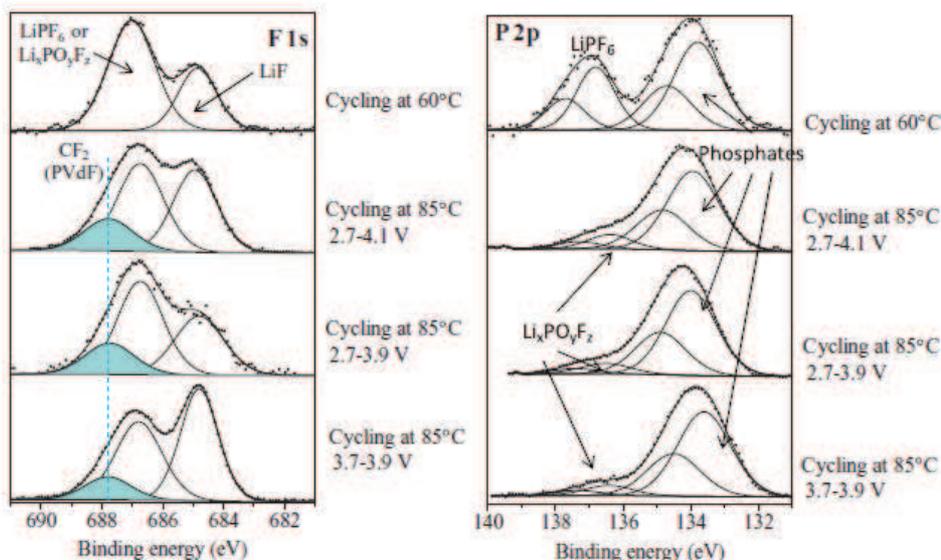


Figure 4. F 1s and P 2p core peaks of negative electrodes after cycling at 60 and 85°C in different voltage ranges.

thus be found in small amounts at the surface of the negative electrode ($\sim 3\text{--}4\%$).

F 1s and P 2p core peaks.— The F 1s spectrum of the electrode cycled at 60°C (Figure 4) displays two peaks: the first at low binding energy (684.9 eV) can be assigned to LiF, resulting from a degradation of LiPF₆ (electrolyte) and formed in the passivation film at the interface between the negative electrode and the electrolyte. The second peak, at a higher binding energy (687.0 eV), is attributed to the lithium salt LiPF₆ from the electrolyte, remaining in small amounts at the surface after washing the electrode by DMC before XPS analysis.

P 2p core peak of the sample cycled at 60°C consists of two unresolved doublets (2p_{3/2} and 2p_{1/2}) with a spin-orbit splitting of 0.9 eV. The peak at 136.8 eV is consistent with the presence of LiPF₆ observed in F 1s core peak. The peak at about 133.8 eV is attributed to the presence of phosphates resulting from the decomposition of LiPF₆, which can exist in several forms such as PO₄³⁻ ions or organic oligomers with a phosphate-ending -O-PO(OR)₂ where R is an alkyl chain.^{38,39} After cycling at 85°C, fluorophosphates Li_xPO_yF_z appear at a slightly lower binding energy, 136.5 eV (intermediate binding energy between PF₆ and PO₄) and are attributed to partial decomposition of the salt. The total amount of phosphate groups detected at the surface of the electrode increases significantly with the temperature: it is 3.5% (0.7% for P and 2.8% for O in PO₄) at 60°C and about 14% after cycling at 85°C, showing an enhanced degradation process of the salt with increasing temperature, due to the low thermal stability of LiPF₆.

An increase of the LiF content can also be noted: from 2.4% (1.2% for Li and 1.2% for F in LiF) for the electrode cycled at 60°C to about 3.8–5.6% at 85°C.

As previously noted, a third component at 688.0 eV appears in F 1s spectra of cycled electrodes at 85°C, attributed to fluorine atom in CF₂ environment from the PVdF binder.

As a summary, the study of C 1s, F 1s and P 2p core peaks of the negative electrodes leads to several conclusions about the SEI composition at 60°C and at 85°C after 15 days cycling.

First, observation of the C 1s core peak for 60°C cycling allows us to conclude that a passivation film is formed on the negative electrode surface as expected. The graphite peak is no more observed after two cycles at 60°C, which means that the material has been covered by a layer thicker than 5 nm constituting the SEI. The C 1s spectrum displays several carbon environments describing the nature of carbonaceous species in this layer, including carbonate species, which may be Li₂CO₃ and/or lithium alkyl carbonates ROCO₂Li commonly observed at room temperature.^{35,40,41} The existence of inorganic species in the SEI at 60°C is also revealed by the study of F 1s and P 2p core peaks: LiPF₆ (3.2%) directly coming from the electrolyte, and

LiF (2.4%) and phosphates (3.5%) resulting from electrolyte deterioration. The same species are reported to be found in the SEI for a LiCoO₂/graphite system cycled at ambient temperature.³⁶

C 1s spectra after cycling at 85°C show that a thick SEI is present at the surface at this temperature, but with a different chemical composition with respect to room temperature and 60°C. Disappearance of carbonate species can be noted, as well as the appearance of small amounts of PVdF coming from a slight dissolution process of the positive electrode binder in the electrolyte at 85°C. This is a slight effect, as the atomic percentage of PVdF measured at the surface of the negative electrode is $\sim 3\text{--}4\%$ (2% for F and 2% for C in -CH₂-CF₂-). However, it reveals a dissolution process of the binder in the electrolyte at high temperature, followed by a transfer to the negative electrode through the separator.

F 1s and P 2p core peaks study allows us to complete the description of the SEI layer composition at 85°C: compared to 60°C, LiF content raises to 3.8–5.6%, consistently with previous studies at such temperatures,² LiPF₆ traces decrease and fluorophosphates increase. The decrease of LiPF₆ and the increase of decomposition products of LiPF₆ in the SEI at 85°C is consistent with a more important degradation of the salt at elevated temperature. A significant increase of the phosphate content is observed ($\sim 14\%$ of phosphates in the SEI at 85°C).

Li 1s and transition metals M 3p core peak.— Li 1s and Ni 3p, Co 3p, Mn 3p core peaks are presented in Figure 5 and the corresponding amounts of transition metals detected at the surface of the negative electrode are reported in Table III.

Small amounts of metals are detected on the negative electrode surface by XPS. These amounts are not greater after cycling at 85°C than after cycling at 60°C, except for the battery with the largest voltage range (2.7–4.1 V) for which the quantity of manganese is five times greater. The observation of cobalt, manganese and nickel can be explained by dissolution of the active material of the positive electrode because of the presence of HF in the electrolyte (partially due to electrolyte oxidation), the dissolved metals being then deposited by reduction at the negative electrode surface.⁴² Manganese is detected in larger amounts. This trend is confirmed by X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF). Note that in this case, the measured quantities are lower (10–80 ppm) since XRF probes the whole electrode thickness (bulk analysis), while the metals are located at the extreme surface of the electrodes.

Actually this phenomenon does not seem to be enhanced at high temperatures as metals are generally not detected in larger amounts at 85°C than at 60°C. However, larger amounts of metals are detected for the full voltage range (2.7–4.1 V). The chosen voltage range seems

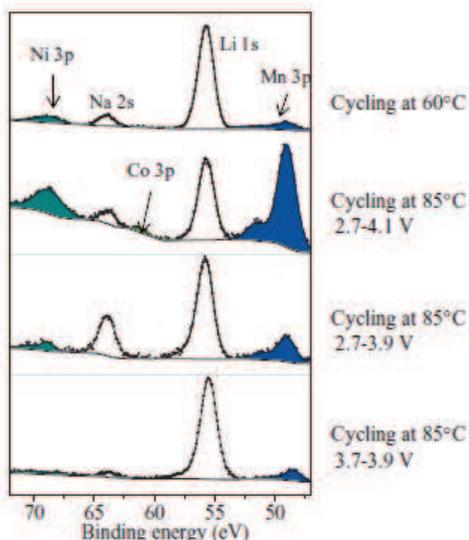


Figure 5. Mn 3p, Li 1s, Co 3p, Na 2s and Ni 3p core peaks for negative electrodes after cycling at 60 and 85°C in different voltage ranges.

to be more influent on positive material dissolution than the cycling temperature. This is confirmed by a recent paper of Zheng et al.⁴³ showing that the charge voltage has a great influence on the amount of dissolved metals from NMC in the electrolyte, and that manganese is more dissolved than other metals.

However, the quantities of dissolved metals detected are rather low. Indeed, they are similar to those observed for cobalt dissolution in LiCoO₂/graphite systems, for which 0.4% of cobalt is reported at the surface of the graphite electrode after long cycling (400 cycles) in a voltage range of 2.7–4.2 V at 20°C.³⁶ For the system studied in the present paper and considering the small amount of observed dissolved metals, the performance fading of batteries at 85°C cannot be attributed to the dissolution of NMC material. Therefore, NMC seems to be an appropriate electrode material for the targeted application.

A schematic diagram is proposed in Figure 6, which describes the surface composition of the SEI for the various studied temperatures. At this stage of the study, we cannot determine if the SEI layer is formed of several layers with different compositions or if the film is homogeneous. However, this highlights the fact that the composition of the SEI layer is slightly different at 85°C compared to 60°C.

Study of the positive electrodes.— X-ray diffraction.—Figure 7 displays X-ray diffraction patterns of the starting NMC positive electrode (top) and of the electrode recovered after 26 cycles between 2.7–4.1 V at 85°C (bottom). Rietveld refinement from these data allowed to measure the hexagonal cell parameters in the R3m space group: $a = 2.8584(2)$ Å and $c = 14.231(1)$ Å for the starting electrode and $a = 2.8527(3)$ Å and $c = 14.276(2)$ Å after cycling at 85°C. As

Table III. Atomic percentages of Ni, Co, Mn measured by XPS and XRF for the negative electrode.

XPS	Ni (%)	Co (%)	Mn (%)
Reference 60°C	0.05	undetected	0.10
Cycled 2.7–4.1 V; 85°C	0.10	< 0.01	0.50
Cycled 2.7–3.9 V; 85°C	0.02	undetected	0.12
Cycled 3.7–3.9 V; 85°C	0.01	undetected	0.08
XRF	Ni (ppm)	Co (ppm)	Mn (ppm)
Reference 60°C	20	undetected	10
Cycled 2.7–4.1 V; 85°C	10	undetected	80
Cycled 2.7–3.9 V; 85°C	20	undetected	20
Cycled 3.7–3.9 V; 85°C	10	undetected	20

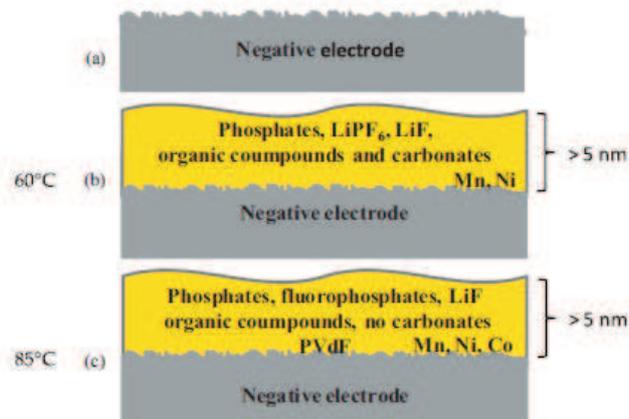


Figure 6. Schematic diagram of : (a) the raw negative electrode, (b) the SEI formed at 60°C and (c) at 85°C.

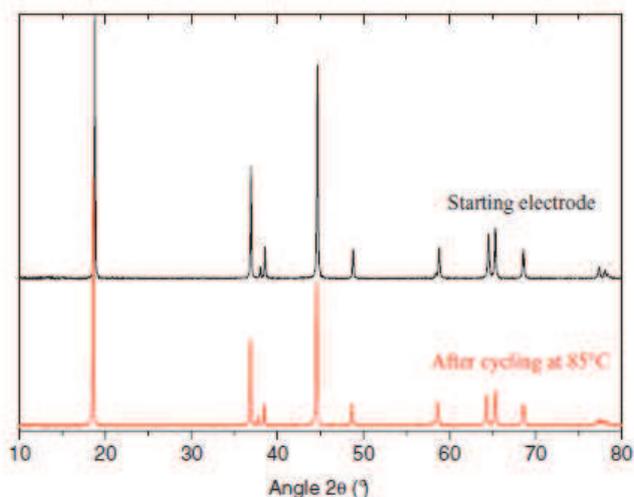


Figure 7. X-ray diffraction patterns ($\lambda_{\text{K}\alpha\text{Cu}} = 1.5406$ Å) of the pristine NMC positive electrode (top) and of the same electrode recovered after 26 cycles between 2.7–4.1 V at 85°C (bottom).

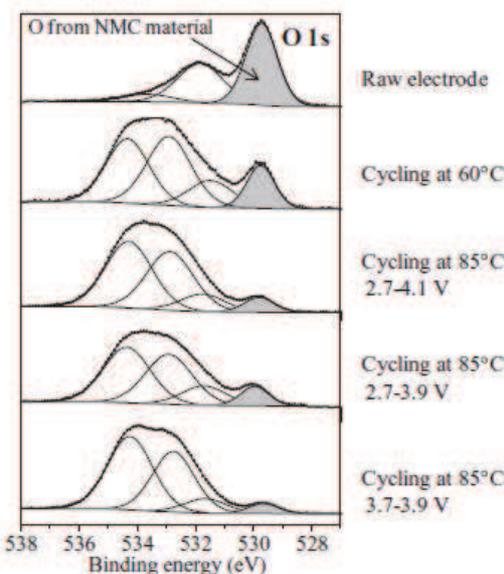


Figure 8. O 1s core peaks of the raw positive electrode and of positive electrodes after cycling at 60 and 85°C in different voltage ranges.

Table IV. Atomic percentage of oxygen from NMC material measured by XPS on positive electrodes.

Sample	Raw electrode	Cycling at 60°C	Cycling at 85°C 2.7–4.1 V	Cycling at 85°C 2.7–3.9 V	Cycling at 85°C 3.7–3.9 V
O from NMC material	4.8%	2.0%	1.2%	1.4%	0.9%

a result the parameters were in good agreement with an incomplete re-intercalation process (lower a , greater c) due to the capacity fading after cycling. But no structural degradation of the positive electrode active material could be evidenced by these data, which confirmed that NMC is an appropriate electrode material for this high temperature.

XPS O 1s core peak.— Figure 8 displays O 1s core peaks of the positive electrodes. On the raw electrode spectrum, the main peak at 529.7 eV is attributed to metal-oxygen bonds, characteristic of NMC material. This peak is observed for electrodes cycled at 60 and 85°C. Other components observed at higher binding energy (between 531–535 eV) are representative of oxygenated species deposited in the surface layer. By comparing the O 1s spectrum of the raw electrode with 60 and 85°C spectra, a significant increase of the relative intensity of these components can be noticed. It shows the deposit of oxygenated species at the surface of positive electrodes after cycling at 60 and 85°C.

The measurement of the intensity of the O 1s component of the NMC material at 529.7 eV is a good indicator of the surface layer thickness. Table IV presents the atomic percentage of this component as a function of the cycling conditions: it falls from 4.8% for the starting electrode to 2.0% for the electrode cycled at 60°C, and to ~1% for electrodes cycled at 85°C, depending on the voltage range. This result exhibits that the thickness of the passivation layer formed at the surface of the positive electrode increases when cycling at 85°C. Moreover, electrodes cycled at 85°C with different voltage ranges can be compared to each other: the electrode cycled between 3.7 and 3.9 V is the most covered, while that cycled between 2.7 and 4.1 V is the least covered. This point will be discussed later.

C 1s core peak.— The C 1s spectrum of the positive composite electrode (Figure 9) displays a narrow main peak at 284.5 eV assigned to carbon black (conductive element of the electrode). Two other peaks at 286.4 and 290.9 eV are observed, attributed to CH₂ and CF₂ of PVdF binder, respectively.³¹

The atomic percentage of PVdF measured by XPS at the surface of the starting electrode is 36%. Note that it is much higher than the actual percentage of PVdF in the electrode (below 10%) as the binder

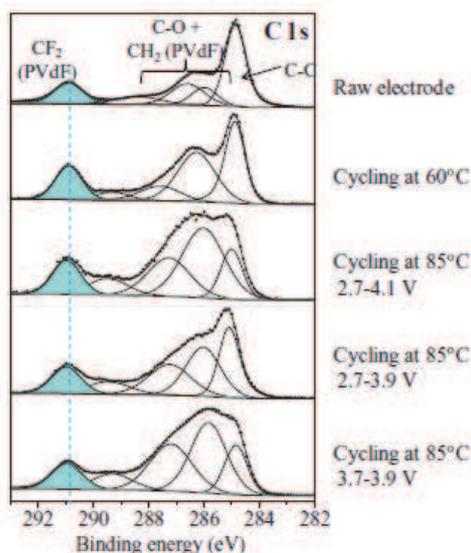


Figure 9. C 1s core peaks of the raw positive electrode and of positive electrodes after cycling at 60 and 85°C in different voltage ranges.

covers the active material particles (surface effect). The intensity of the carbon black component is also higher than expected from its actual percentage in the electrode for the same reasons. As a consequence, the deposition of carbonaceous species at the surface of the electrode can be detected in C 1s spectra only if large amounts are deposited. However, in Figure 9 it is clear that C 1s spectra are modified after cycling at 85°C: the peak assigned to carbon black decreases, and the measured percentage of PVdF at the surface also slightly decreases (28–33%). This can be explained by a large deposit of carbonaceous species upon cycling at 85°C. These deposited organic species may have several origins, for example oxidation or polymerization of the solvents.

F 1s and P 2p core peaks.— F 1s core peaks for positive electrodes are presented in Figure 10. The main peak located at 688.0 eV is attributed to fluorine atoms in CF₂ environment of PVdF binder. The second weak peak is attributed to LiF. The relative amount of LiF does not increase from 60°C to 85°C (5–6%), unlike previous observations at the surface of the negative electrode.

P 2p core peak exhibits an increase of phosphates/fluorophosphates when the cycling temperature increases from 60 to 85°C but to a lesser extent than for negative electrodes (from 1.5% to 4–6%).

As a summary, the study of C 1s, F 1s and P 2p core peaks of the positive electrodes can be used to describe the layer formed at the positive electrode/electrolyte interface. In all cases it remains thinner than the XPS depth of analysis (~5 nm). At 60 and 85°C, the interface is partly composed of organic species. Concerning inorganic species, an increase in phosphate/fluorophosphate content can be noted (from 1.5% to 4.4–6.4%). The content of LiF (5.5–6%) is stable compared to 60°C.

No major difference is observed as compared to other studies on LiCoO₂ (cycling at room temperature),³⁶ or LiMn₂O₄ (cycled at 60°C)⁴⁴ electrodes, where layer thickness increasing with temperature and similar inorganic species are reported. Edström et al.⁴⁴ also report an increase in phosphate/fluorophosphate contents with the temperature.

The comparison of positive electrodes cycled at 85°C shows a dependency relationship between the thickness of the passivation layer covering the surface of the electrode (estimated thanks to the amount of oxygen from the NMC material measured by XPS) and the voltage range of cycling. Figure 1 shows the various voltage ranges of the three

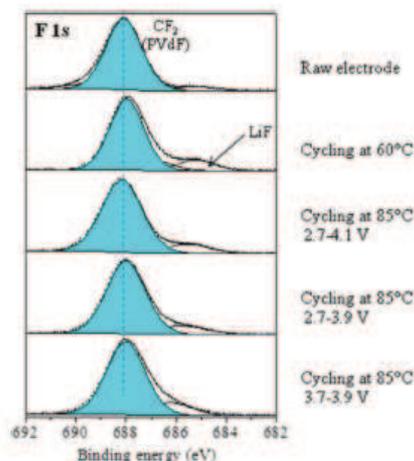


Figure 10. F 1s core peaks of the raw positive electrode and of positive electrodes after cycling at 60 and 85°C in different voltage ranges.

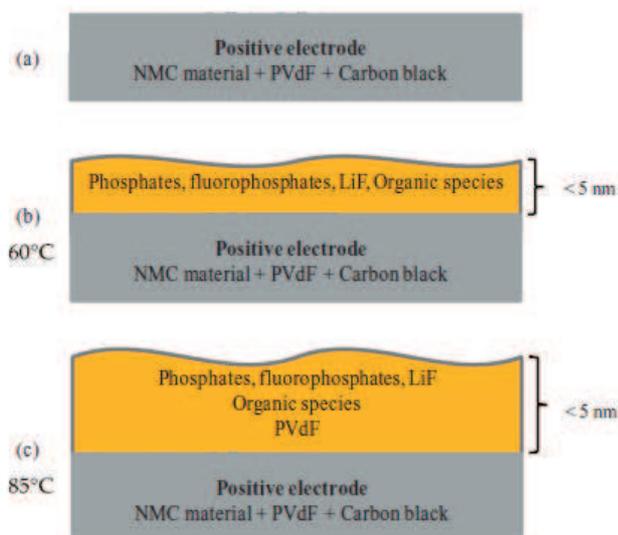


Figure 11: Schematic diagram of (a) the raw positive electrode, (b) the interface layer formed at 60°C and (c) at 85°C.

series of batteries cycled at 85°C. The left hand curve corresponds to the thinner passivation layer (2.7–3.9 V), the right hand curve corresponds to the thicker one (3.7–3.9 V).

This relation between voltage range and passivation layer thickness can be described as follows: the layer is thicker when the battery is charged at high potential and thinner when it is discharged at low potential, although the batteries are completely discharged before analysis. This is in good agreement with previous works carried out on the $\text{LiCoO}_2/\text{graphite}$ system:⁴⁵ upon charge a deposition process of species at the surface of the electrode depending on the potential leads to the formation of the passivation layer (at the graphite negative electrode, but also at the positive electrode). This explains why at the end of discharge the electrode cycled between 2.7–4.1 V is more covered than the one cycled between 2.7–3.9 V. Upon discharge a partial redissolution process takes place. This dissolution is enhanced by decreasing the end of discharge voltage. This explains why the electrode cycled between 3.7–3.9 V is more covered than the one cycled between 2.7–3.9 V (note that the larger number of cycles may also influence this result).

However, it should be noted that the internal resistance (see Table I and Figure 2) is not related to the interface layer thickness. Actually, the larger the potential window, the larger the internal resistance. This observation cannot be explained by the volume change of the electrode active material during cycling, because this material presents only a small volume change of 2% upon cycling between 2.0 and 4.7 V (vs. Li/Li^+).⁴⁶ Actually, as the thickness of the SEI formed at the negative electrode side is much greater than the thickness of the surface film at the positive electrode, the evolution of the internal resistance may rather be due to differences at the negative electrode.

A schematic diagram of the positive electrode and of its electrode/electrolyte interface layer formed after cycling at 60 and 85°C is proposed in Figure 11, to illustrate the species present in this layer and its thickness.

Conclusions

Lithium-ion batteries based on NMC (positive electrode) and carbon (negative electrode) have been studied at 85°C under various voltage range conditions in order to examine the influence of high temperature cycling on batteries aging. The batteries exhibit good performances for such elevated cycling temperatures. Several changes in electrode/electrolyte interfaces were demonstrated, both at the positive and the negative electrodes. At the negative electrode surface, the

amount of inorganic species (phosphates/fluorophosphates) increases, whereas carbonate species disappear for cycling at 85°C compared to 60°C. Similar observations were made for the positive electrode surface, although the increase of phosphate/fluorophosphates species is lower. The positive electrode's interface layer is much thinner than the SEI formed at the negative electrode side. However, it is thicker at 85°C than at 60°C. Its thickness depends on the voltage range, due to deposition/redissolution mechanisms occurring upon charge/discharge. Moreover, slight dissolution of PVdF binder was observed at 85°C, as it is detected in small amounts at the negative electrode surface. This work gives a better knowledge of the SEI modification for high temperature cycling. Finally, these results confirmed that NMC is an appropriate active material for the positive electrode for high temperature cycling, due to its weak dissolution in the electrolyte.

Acknowledgments

The authors thank ANR (National Research Agency) Stock-E program (ANR-09-STOCK-E-05) for financial support for PhD thesis of L. Bodenes. L. Croguennec and M. Ménétrier (ICMCB, Bordeaux, France) are greatly acknowledged for XRD characterizations and fruitful discussions.

References

1. F. Fischer, D. Germond, J.-P. Pèrès, and C. Tessier, Communication #1422, 220th ECS Meeting, Boston, October 9-14, (2011).
2. A. M. Andersson and K. Edström, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A1100 (2001).
3. C. Wang, A. J. Appleby, and F. E. Little, *J. Electroanal. Chem.*, **497**, 33 (2001).
4. E. Markevich, E. Pollak, G. Salitra, and D. Aurbach, *J. Power Sources*, **174**, 1263 (2007).
5. S. Ma and H. Noguchi, *J. Power Sources*, **161**, 1297 (2006).
6. X. Wang, Y. Yagi, Y.-S. Lee, M. Yoshio, Y. Xia, and T. Sakai, *J. Power Sources*, **97-98**, 427 (2001).
7. Y.-K. Sun, *Electrochem. Commun.*, **3**, 199 (2001).
8. K. Araki and N. Sato, *J. Power Sources*, **124**, 124 (2003).
9. J. Shim, R. Kostecki, T. Richardson, X. Song, and K. A. Striebel, *J. Power Sources*, **112**, 222 (2002).
10. Y. Kojima, S. Muto, K. Tatsumi, H. Kondo, H. Oka, K. Horibuchi, and Y. Ukyo, *J. Power Sources*, **196**, 7721 (2011).
11. S. S. Zhang, K. Xu, and T. R. Jow, *J. Power Sources*, **159**, 702 (2006).
12. A. Blyr, C. Sigala, G. Amatucci, D. Guyomard, Y. Chabre, and J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 194 (1998).
13. M. S. Wu, P. C. J. Chiang, and J. C. Lin, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A1041 (2005).
14. D. Aurbach, B. Markovsky, A. Rodkin, E. Levi, Y. S. Cohen, H. J. Kim, and M. Schmidt, *Electrochim. Acta*, **47**, 4291 (2002).
15. D. D. MacNeil, Z. Lu, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A1332 (2002).
16. K. Amine, J. Liu, I. Belharouk, S. H. Kang, I. Bloom, D. Vissers, and G. Henriksen, *J. Power Sources*, **146**, 111 (2005).
17. J. Choi and A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A1714 (2005).
18. N. Tran, L. Croguennec, C. Labrugère, C. Jordy, P. Biensan, and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A261 (2006).
19. M. C. Smart, J. F. Whitacre, B. V. Ratnakumar, and K. Amine, *J. Power Sources*, **168**, 501 (2007).
20. A. M. Andersson, K. Edström, and J. O. Thomas, *J. Power Sources*, **81-82**, 8 (1999).
21. A. M. Andersson, M. Herstedt, A. G. Bishop, and K. Edström, *Electrochim. Acta*, **47**, 1885 (2002).
22. W. Li and B. L. Lucht, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A1617 (2006).
23. M. Xu, W. Li, and B. L. Lucht, *J. Power Sources*, **193**, 804 (2009).
24. M. Xu, L. Zhou, L. Hao, L. Xing, W. Li, and B. L. Lucht, *J. Power Sources*, **196**, 6794 (2011).
25. M. Herstedt, H. Rensmo, H. Siegbahn, and K. Edström, *Electrochim. Acta*, **49**, 2351 (2004).
26. M. Herstedt, M. Stjerndahl, T. Gustafsson, and K. Edström, *Electrochem. Commun.*, **5**, 467 (2003).
27. S. Leroy, H. Martínez, R. Dedryvère, D. Lemordant, and D. Gonbeau, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 4895 (2007).
28. R. Dedryvère, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Gireaud, J. M. Tarascon, and D. Gonbeau, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A689 (2005).
29. R. Dedryvère, L. Gireaud, S. Grugeon, S. Laruelle, J. M. Tarascon, and D. Gonbeau, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 15868 (2005).
30. L. El Ouatani, R. Dedryvère, J. B. Ledeuil, C. Siret, P. Biensan, J. Desbrières, and D. Gonbeau, *J. Power Sources*, **189**, 72 (2009).
31. G. Beamsom and D. Briggs, *High resolution XPS of organic polymers, The Scienta ESCA300 database*, J. Wiley and Sons: New York (1992).
32. S. H. Kang, D. P. Abraham, A. Xia, and B. L. Lucht, *J. Power Sources*, **175**, 526 (2008).

33. M. Lu, H. Cheng, and Y. Yang, *Electrochim. Acta*, **53**, 3539 (2008).
34. R. Fong, U. von Sacken, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2009 (1990).
35. D. Aurbach, Y. Ein-Eli, B. Markovsky, A. Zaban, S. Luski, Y. Carmeli, and H. Yamin, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2882 (1995).
36. S. Verdier, L. El Ouafati, R. Dedryvère, F. Bonhomme, P. Biensan, and D. Gonbeau, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A1088 (2007).
37. L. Castro, R. Dedryvère, J.-B. Ledeuil, J. Bréger, C. Tessier, and D. Gonbeau, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A357 (2012).
38. S. Leroy, F. Blanchard, R. Dedryvère, H. Martínez, B. Carré, D. Lemordant, and D. Gonbeau, *Surf. Interface Anal.*, **37**, 773 (2005).
39. S. Laruelle, S. Pilard, P. Guenot, S. Grugeon, and J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1202 (2004).
40. K. Xu, *Chem. Rev.*, **104**, 4303 (2004).
41. A. Chagnes, B. Carré, P. Willmann, R. Dedryvère, D. Gonbeau, and D. Lemordant, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A1255 (2003).
42. J. Vetter, P. Novák, M. R. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, and A. Hammouche, *J. Power Sources*, **147**, 269 (2005).
43. H. Zheng, Q. Sun, G. Liu, X. Song, and V. S. Battaglia, *J. Power Sources*, **207**, 134 (2012).
44. K. Edström, T. Gustafsson, and J. O. Thomas, *Electrochim. Acta*, **50**, 397 (2004).
45. R. Dedryvère, H. Martínez, S. Leroy, D. Lemordant, F. Bonhomme, P. Biensan, and D. Gonbeau, *J. Power Sources*, **174**, 462 (2007).
46. J.-M. Kim and H.-T. Chung, *Electrochim. Acta*, **49**, 937 (2004).

Conclusion

Dans le but d'étudier l'influence d'un cyclage à température élevée sur le vieillissement des batteries lithium-ion, les accumulateurs de la GEN1 ont été cyclés à 85°C dans différentes gammes de potentiel.

Les constituants choisis pour la première génération de batteries étudiées au cours de cette thèse semblent appropriés pour un fonctionnement à 85°C puisque les accumulateurs présentent une chute de capacité et une augmentation de résistance interne limitées après 15 jours de cyclage (entre 25 et 100 cycles selon la fenêtre de potentiel).

Néanmoins, certains changements par rapport au cyclage à 60°C ont été identifiés : les espèces de types carbonates habituellement présentes dans la SEI à température ambiante, et observées à 60°C, ne sont plus détectées par XPS à partir de 85°C. Au contraire, les teneurs en espèces de types phosphates et fluorophosphates augmentent avec la température.

Les analyses XPS des électrodes négatives montrent une légère dissolution du liant de l'électrode positive PVdF de référence, puisqu'il est détecté en faible quantité à la surface de l'électrode négative après 15 jours de cyclage à 85°C.

L'étude des électrodes positives après cyclage à cette température a révélé l'influence des bornes de potentiel sur l'épaisseur de la couche de passivation formée à la surface de l'électrode. Cette relation entre l'épaisseur du film interfacial et la fenêtre de potentiel s'explique par des mécanismes de dépôt/redissolution des espèces formées au cours du cyclage, en fonction du potentiel. Ces mécanismes, identifiés au cours de travaux antérieurs menés au laboratoire sur un système $\text{LiCoO}_2/\text{Graphite}$ via l'analyse XPS des électrodes à différents potentiels de charge et de décharge, semblent transposables au cyclage à haute température.

Finalement, cette étude permet d'acquérir une meilleure compréhension de l'évolution des interfaces électrodes/électrolyte lors d'un cyclage à une température de 85°C, par rapport aux phénomènes traditionnellement observés à température ambiante.

b. Amélioration des électrolytes et des couches de passivation pour un fonctionnement à 85°C

En complément de la précédente étude sur le vieillissement des batteries de la GEN1 fonctionnant à 85°C, un travail sur l'optimisation de la composition de l'électrolyte a été mené. Dans le cadre du projet ANR HT-Lion, le but de cette étude complémentaire est l'optimisation de la composition de l'électrolyte pour un fonctionnement dans une plage de températures comprises entre -20 et +85°C (notamment pour des applications de géolocalisation des containers de marchandise).

Deux paramètres ont été étudiés : la molarité en sel de lithium LiPF_6 et l'ajout d'un additif différent du carbonate de vinylène dans l'électrolyte. La modification des paramètres par rapport à la GEN1 a ici pour objectif d'améliorer les propriétés de l'électrolyte à basse température, sans dégrader trop fortement les performances des accumulateurs à 85°C. L'objectif des analyses XPS est d'étudier l'influence de ces facteurs sur les propriétés des couches de passivation formées aux interfaces électrodes/électrolyte à 60 et 85°C. Ces essais ont été réalisés en batteries de type « bouton ».

Tests électrochimiques

Tableau III. 3 récapitule les piles boutons analysées pour cette étude. Le format bouton a été choisi afin d'évaluer de nouveaux électrolytes. Les accumulateurs ont été fabriqués au laboratoire de recherche de SAFT à Bordeaux. P3 et P4 sont les éléments de référence pour cette étude. La composition de l'électrolyte diffère de celui utilisé dans la GEN 1, puisqu'un carbonate linéaire a été introduit dans le mélange de solvants, destiné à améliorer les performances à froid de l'électrolyte. L'étude de P5 et P8 renseigne sur l'influence de la concentration en sel LiPF_6 (en augmentant sa concentration, on augmente la conductivité de l'électrolyte qui peut être un point critique lors de l'utilisation à basse température). Enfin, on étudie l'influence d'un additif (A1) destiné lui aussi à améliorer les performances à froid, par comparaison avec l'additif VC traditionnellement utilisé. Les électrodes positives sont formées du liant PVdF, de noir de carbone et du matériau NMC 5/3/2. Les électrodes négatives sont constituées de carbone graphite, et des liants CMC et SBR.

Tableau III. 3. Tableau récapitulatif des piles bouton analysées dans le cadre de l'étude de l'influence de la composition de l'électrolyte.

	Solvants	Sel	Additif	Température	Cyclage
P3	10/30/60 (PC/EC/EMC)	1 M LiPF ₆	2% VC	60°C	1 cycle
P4	10/30/60 (PC/EC/EMC)	1 M LiPF ₆	2% VC	85°C	cyclage 2,7 et 4,1V 50 cycles
P5	10/30/60 (PC/EC/EMC)	1,3 M LiPF₆	2% VC	60°C	1 cycle
P8	10/30/60 (PC/EC/EMC)	1,3 M LiPF₆	2% VC	85°C	cyclage 2,7 et 4,1V 50 cycles
P10	10/30/60 (PC/EC/EMC)	1 M LiPF ₆	2% A1	60°C	1 cycle
P12	10/30/60 (PC/EC/EMC)	1M LiPF ₆	2% A1	85°C	cyclage 2,7 et 4,1V 50 cycles

Le Tableau III. 4 présente les performances électrochimiques de ces éléments selon la molarité en LiPF₆ et l'additif choisi. Sur le cycle de formation, l'irréversible est légèrement supérieur dans le cas du cyclage en présence de l'additif A1. En revanche, l'impédance est légèrement améliorée, ce qui peut traduire la formation d'une couche de passivation moins résistive que dans le cas de l'utilisation de VC. Le changement de molarité de LiPF₆ ne semble pas modifier les performances électrochimiques.

Tableau III. 4. Performances électrochimiques en fonction de la molarité en LiPF₆ et de l'additif choisi.

	Cycle de formation (60°C)			Cycle de contrôle	
	Charge C/5 mAh.g⁻¹	Décharge C/5 mAh.g⁻¹	Irreversible mAh.g⁻¹	Capacité de décharge mAh.g⁻¹	Impédance Ohm.cm²
1M LiPF₆, 2% VC	176	151	24	147	15
1,3 M LiPF₆, 2% VC	176	150	26	145	16
1M LiPF₆, 2% A1	175	147	28	141	13

La Figure III. 9 présente les courbes de potentiel en fonction de la capacité de ces éléments chargés à 4,1V (C/5) à température ambiante, en décharge à C/2 à -20 ou -30°C : l'utilisation de l'additif A1 entraîne un phénomène de polarisation moins prononcé que dans le cas de l'utilisation de VC. On n'observe pas d'amélioration avec une molarité de 1,3 M de LiPF₆ au lieu de 1,0 M.

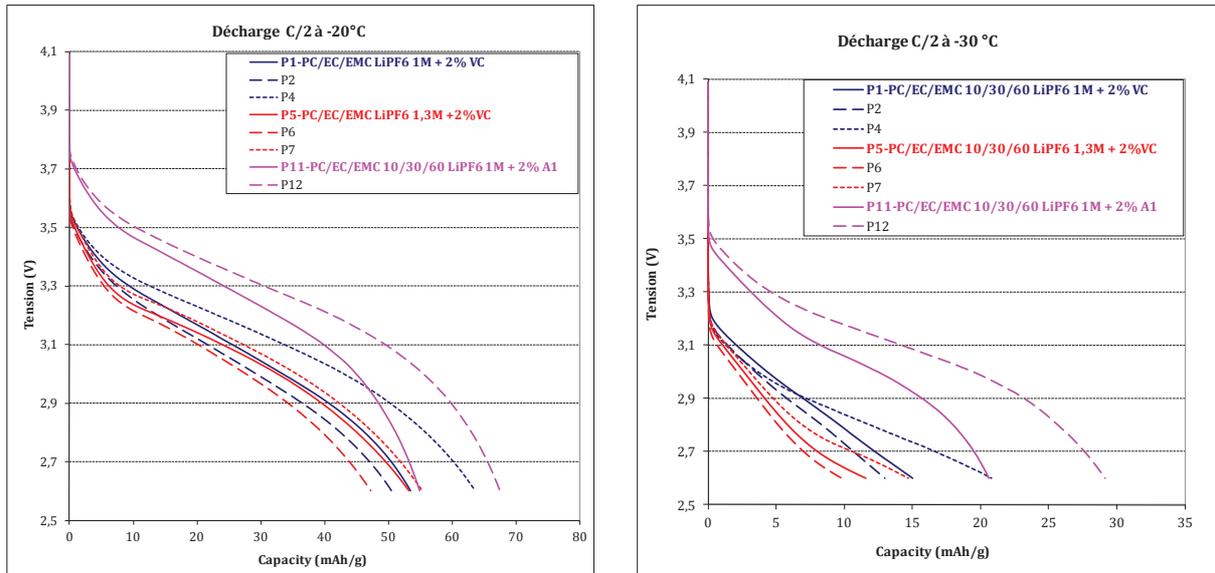


Figure III. 9. Comparaison des performances électrochimiques en décharge à -20 et -30°C en fonction de la molarité en LiPF₆ et de l'additif choisi.

Enfin, la Figure III. 10 présente l'évolution de la capacité de ces éléments en fonction du nombre de cycles à 85°C. Dans le cas du cyclage à haute température, après 50 cycles, la perte de capacité est plus marquée avec l'additif A1 (16%) qu'avec l'additif VC (7%). On note peu de différences avec le changement de molarité en LiPF₆.

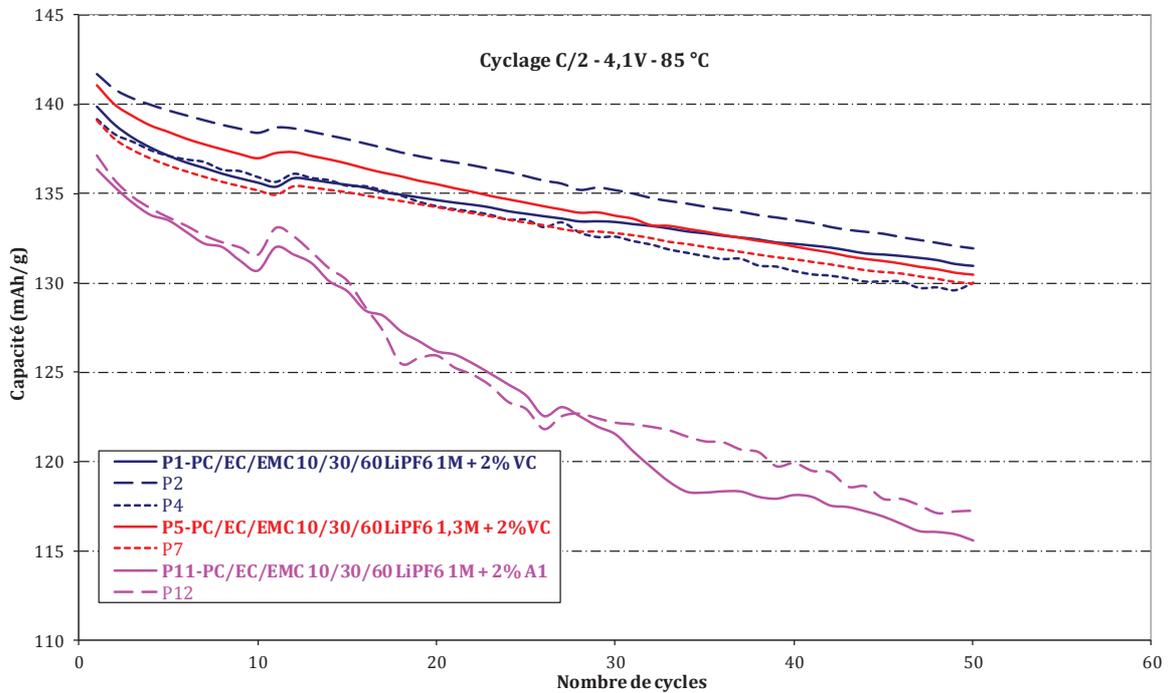


Figure III. 10. Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles pour un cyclage à 85°C, en fonction de la molarité en LiPF₆ et de l'additif choisi.

i. Influence de la concentration en LiPF_6 dans l'électrolyte

Dans cette partie, nous comparerons les résultats obtenus avec les piles P5 et P8 par rapport à ceux concernant P3 et P4. Cette comparaison permet d'évaluer l'influence de la molarité en sel de lithium LiPF_6 dans l'électrolyte, puisque que la seule différence entre ces 2 séries d'essais est sa concentration molaire (1,3M contre 1,0M).

Etude de l'électrode négative

En comparant les pics de cœur C 1s des électrodes cyclées dans 1,3M de LiPF_6 par rapport au cyclage dans 1,0M (Figure III. 11), on constate qu'ils sont très similaires 2 à 2, à quelques fluctuations d'intensité près. Il y a donc peu de modifications concernant la composition en espèces carbonées de la surface de l'électrode négative. Dans tous les cas, le pic caractéristique du graphite est détecté (entre 0,5 et 1%at. pour toutes les électrodes), traduisant également peu de modifications de l'épaisseur de la SEI.

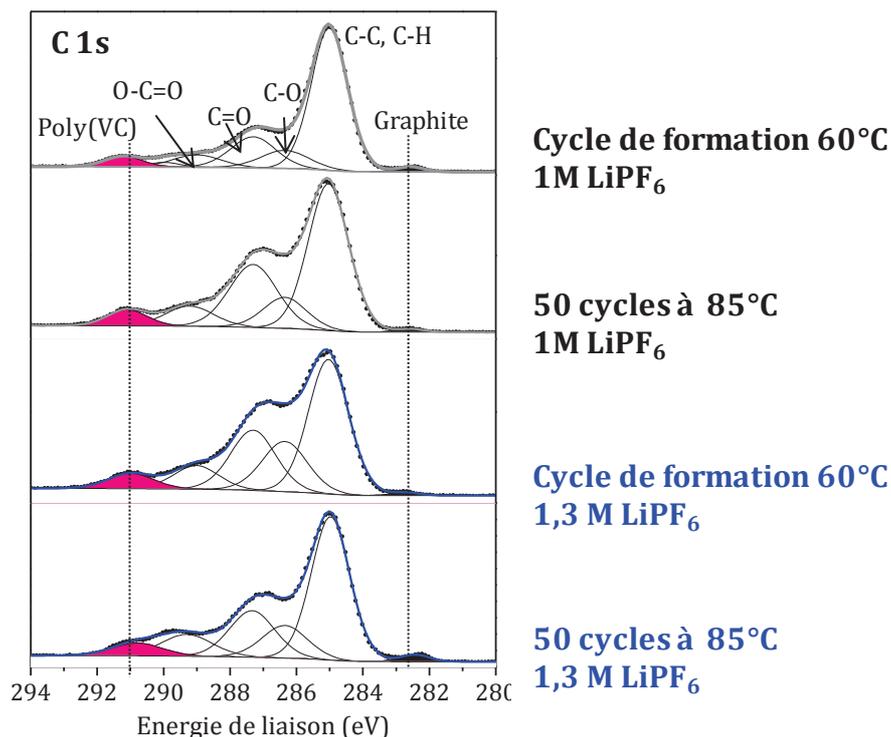


Figure III. 11. Pics de cœur C 1s des électrodes négatives P5 et P8, en comparaison avec les électrodes équivalentes P3 et P4.

Le tableau ci-dessous indique que les espèces de dégradation du sel LiPF_6 ne sont pas présentes en plus grande quantité à la surface des électrodes négatives cyclées dans un électrolyte avec une molarité en sel plus élevée (pour les échantillons lavés).

Tableau III. 5. Pourcentages atomiques en espèces inorganiques mesurés par XPS à la surface des électrodes négatives

	LiF (%)	LiPF_6 (%)	Phosphates/ fluorophosphates (%)
1M LiPF_6 1 cycle 60°C	1,6	14	8,4
1,3M LiPF_6 1 cycle 60°C	0,8	14	14,7
1M LiPF_6 50 cycles 85°C	1,2	12	14,9 (phosphates)
1,3M LiPF_6 50 cycles 85°C	2,8	8	12,7 (phosphates)

Etude de l'électrode positive

L'analyse des pics de cœur O 1s des électrodes positives (Figure III. 12) et du pourcentage atomique en oxygène du matériau NMC mesuré par XPS indique que le matériau actif est observé en plus grande quantité après cyclage dans l'électrolyte à 1,0M de LiPF_6 que dans celui à 1,3M. Cette observation signifie que la couche formée à la surface de l'électrode positive est légèrement plus épaisse lorsque la molarité en LiPF_6 augmente.

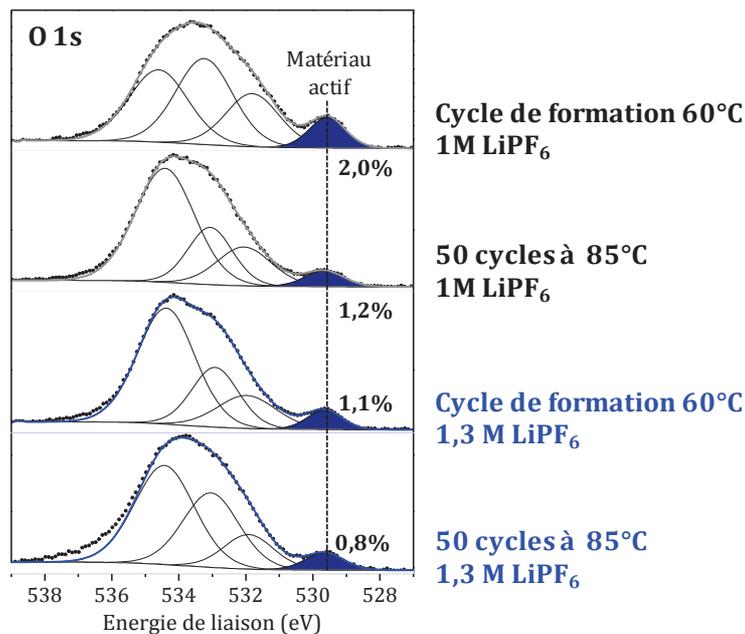


Figure III. 12. Pics de cœur O1s des électrodes positives : cyclage avec 1,0 ou 1,3 M de LiPF_6 .

Conclusions

L'étude par XPS des électrodes positives et négatives après cyclage dans des électrolytes à concentration variable en LiPF_6 montre que :

- On ne constate pas de modifications significatives de la composition en espèces carbonées ni en espèces inorganiques à la surface de l'électrode négative en fonction de la molarité en sel.
- Concernant l'épaisseur des couches formées aux interfaces : la quantité de sel LiPF_6 dans l'électrolyte a peu d'influence à l'interface électrode négative/électrolyte, tandis que la couche formée à l'interface électrode positive/électrolyte augmente légèrement avec la molarité.

Les différences minimales observées en XPS aux interfaces électrode/électrolyte sont en bon accord avec les faibles variations de performances électrochimiques présentées au début de ce paragraphe. La molarité en LiPF_6 dans l'électrolyte ne semble pas influencer les performances en cyclage à 85°C des systèmes étudiés.

ii. Influence de l'additif A1

Dans cette partie, nous comparerons les résultats sur les piles P10 et P12 par rapport aux résultats concernant P3 et P4. Cette comparaison nous permettra de mettre en évidence l'influence de l'additif A1 dans l'électrolyte, la seule différence entre ces 2 séries d'essais étant le remplacement de VC par cet additif.

Il convient de souligner que du bore a été détecté à la surface des électrodes cyclées en présence de l'additif A1, en faible quantité sur la positive cyclée à 60°C (0,3%), et en quantité plus importante à la surface des électrodes négatives (2,3% sur celle cyclée à 60°C et 4,6% sur celle cyclée à 85°C).

Pour des raisons de confidentialité, la composition de l'additif A1 ne pourra pas être explicitée.

Etude de l'électrode négative

On constate sur la Figure III. 13, qui présente les pics de cœur C 1s des électrodes négatives, que lors du cyclage en présence de l'additif A1, le pic attribué au produit de dégradation de l'additif VC (à 291,3eV) disparaît logiquement. On note l'apparition d'une nouvelle composante à 290 eV : cette signature est caractéristique des oxalates, tels qu'on peut en rencontrer au sein d'additifs de type Lithium Bis(Oxalato)Borate (LiBOB), néanmoins avec un ratio oxalate/bore plus faible. Notons que le pic B 1s situé à 186,5 eV est en accord avec la présence de ce type d'additif.

L'évaluation du pourcentage atomique du matériau graphite détecté par XPS à 282,5 eV indique qu'il est mesuré en plus grande quantité à la surface des électrodes ayant cyclé avec A1 à 60°C. Ce résultat révèle que la couche de passivation formée à cette température est plus fine que lorsque l'additif VC est utilisé.

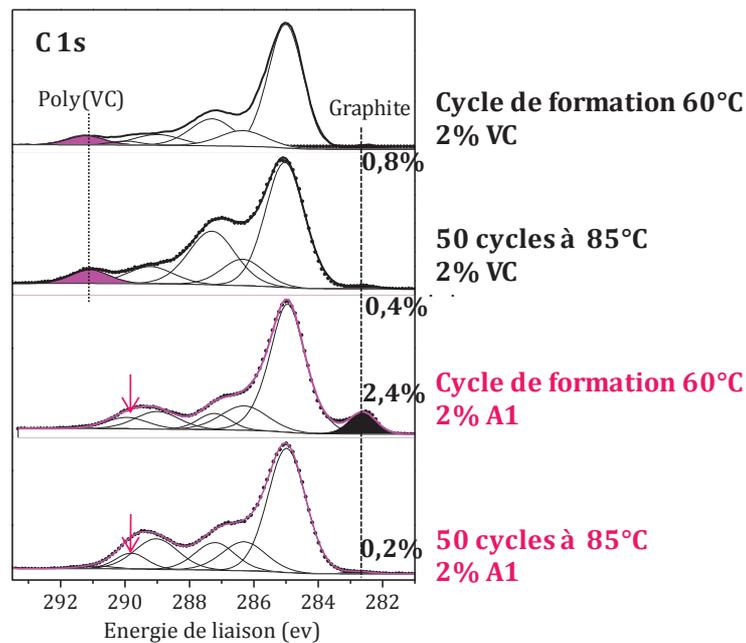


Figure III. 13. Pics de cœur C1s des électrodes négatives P10 et P12 par comparaison aux électrodes équivalentes P3 et P4.

Sur la Figure III. 14 présentant les pics de cœur O 1s des électrodes négatives, une composante supplémentaire apparaît sur les spectres des électrodes cyclées en présence d'A1 à basse énergie de liaison, probablement caractéristique de l'additif A1. On peut conclure à une modification de la nature des espèces oxygénées déposées à la surface de l'électrode négative.

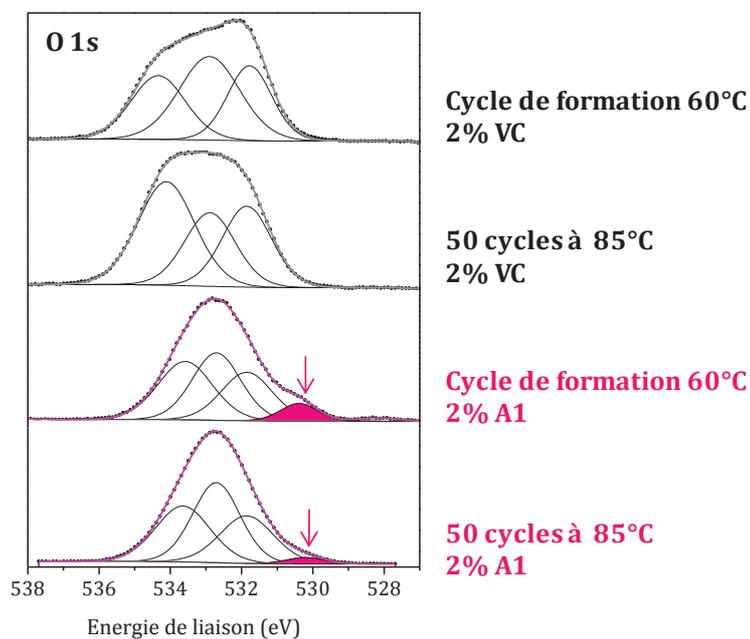


Figure III. 14. Pics de cœur O 1s des électrodes négatives P10 et P12 par comparaison aux électrodes équivalentes P3 et P4.

Le tableau ci-dessous donne les pourcentages atomiques des métaux dissous issus de l'électrode positive détectés à la surface des électrodes négatives. Ces quantités sont légèrement moins élevées pour les cyclages en présence de l'additif A1.

Tableau III. 6. Pourcentages atomiques des métaux issus de l'électrode positive détectés à la surface de l'électrode négative par XPS selon l'additif choisi

		Ni (%)	Co (%)	Mn (%)
60°C	P 3 2% VC	0,02	Non détecté	0,06
	P10 2% A1	Non détecté	< 0,01	0,01
85°C	P 4 2% VC	0,10	0,01	0,03
	P12 2% A1	Non détecté	Non détecté	Non détecté

Etude de l'électrode positive

En évaluant par XPS le pourcentage atomique d'oxygène du matériau actif détecté après cyclage à la surface des électrodes positives (Figure III. 15), on constate que le matériau est moins recouvert dans le cas du cyclage avec A1, pour les deux températures étudiées. La couche formée à la surface de l'électrode positive est donc plus fine qu'en présence de l'additif VC.

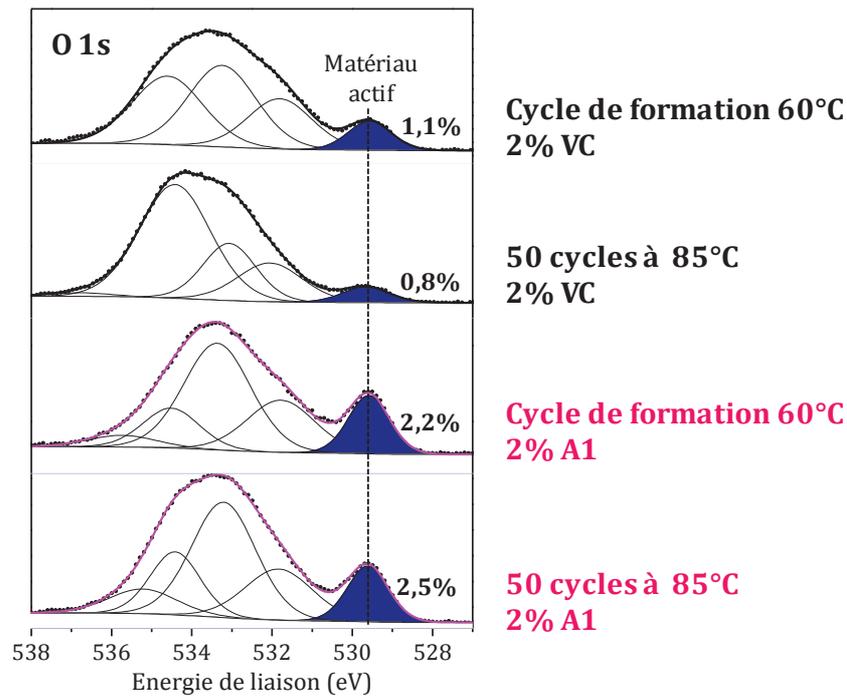


Figure III. 15. Pics de cœur O 1s des électrodes positives P10 et P12 par comparaison aux électrodes équivalentes P3 et P4.

Concernant les espèces inorganiques présentes dans la couche analysée par XPS à la surface de l'électrode positive (Tableau III. 7), on relève globalement moins de LiF et de LiPF₆ dans le cas du cyclage avec A1.

Tableau III. 7. Pourcentages atomiques en espèces inorganiques mesurés par XPS à la surface des électrodes positives.

	LiF (%)	LiPF ₆ (%)	Phosphates/ fluorophosphates (%)
VC 1 cycle 60°C	9	3,2	2,2 (phosphates)
A1 1 cycle 60°C	4	3,3	1,5 (phosphates)
VC 50 cycles 85°C	16	4,4	3,9 (phosphates)
A1 50 cycles 85°C	7	3,3	4,7 (phosphates)

Conclusions

L'étude par XPS de la surface des électrodes après cyclage en présence de l'additif A1, par comparaison avec l'additif VC traditionnellement utilisé révèle que :

- On détecte la présence de bore à la surface des électrodes négatives, ainsi que la signature caractéristique des oxalates : l'évaluation du ratio bore/oxalate indique qu'il s'agit d'un additif dérivé de LiBOB.
- Les couches formées aux interfaces électrode/électrolyte (positives et négatives) sont légèrement plus fines qu'avec l'additif VC (pour la négative : uniquement à la fin du cycle de formation à 60°C).
- La nature des espèces oxygénées déposées à la surface des électrodes est modifiée.
- On relève moins de métaux dissous issus du matériau NMC de l'électrode positive.

La modification de la nature des espèces oxygénées déposées à la surface des électrodes peut expliquer l'augmentation de la résistivité des couches de passivation et donc l'augmentation d'impédance à 85°C, par rapport au cyclage avec VC. Bien que ce nouvel additif A1 semble approprié pour un fonctionnement à basse température (-20 ou -30°C), il détériore les performances électrochimiques des accumulateurs en cyclage à 85°C.

3. Etude du vieillissement en cyclage à 120°C

Quelques études dans la littérature ont reporté les performances des batteries lithium-ion pour des températures de fonctionnement supérieures à 60°C, très variables selon le système choisi. Dans le paragraphe précédent, nous avons montré que pour une température de cyclage de 85°C, la chute de capacité et l'augmentation d'impédance observées dans le cas de batteries de type NMC/carbone étaient limitées, par comparaison avec une température de cyclage de 60°C. Cependant, très peu d'études reportent les performances de batteries lithium-ion cyclées à des températures supérieures à 100°C avec des électrolytes « conventionnels » (à base de solvants organiques, par opposition aux liquides ioniques).

Ce paragraphe propose d'étudier les performances et les mécanismes de vieillissement associés au cyclage à 120°C de ce type de batteries.

Nous avons suivi la même démarche que dans le paragraphe III.2 concernant l'étude des mécanismes de vieillissement des accumulateurs de la GEN1. Dans ce chapitre, présenté sous la forme d'un article soumis au périodique « *Journal of Power Sources* », les résultats concernant le vieillissement des accumulateurs de la GEN2B en cyclage à 120°C sont reportés. Plusieurs techniques d'analyse ont été employées, avec la même démarche que celle adoptée dans le Chapitre II pour la caractérisation des matériaux et des électrodes de départ : en complément de l'analyse de l'extrême surface des électrodes réalisée par XPS, des analyses de Diffraction des Rayons X, de Résonance Magnétique Nucléaire (^7Li et ^{19}F) et de Microscopie Electronique à Balayage ont été effectuées par l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux. L'objectif est d'aboutir à une compréhension globale des phénomènes mis en jeu à une telle température.

Les résultats obtenus lors de l'étude de cette génération nous ont permis, dans un second temps, d'identifier les améliorations à apporter en termes de formulation des électrodes. Les performances électrochimiques et l'étude des interfaces électrodes/électrolyte des accumulateurs de la génération issue de cette optimisation (GEN3) sont également décrites dans ce paragraphe.

- a. *Batteries lithium-ion fonctionnant à très haute température : compréhension des mécanismes de vieillissement*

Article soumis en 2012 à la revue Journal of Power Sources

Lithium secondary batteries working at very high temperature: capacity fade and understanding of aging mechanisms

Lucille Bodenes¹, Romain Naturel², Hervé Martinez¹, Rémi Dedryvère¹,
Michel Menetrier², Laurence Croguennec², Jean-Paul Pérés³, Cécile Tessier⁴, Florent
Fischer^{4,*}

¹ IPREM/ECP (UMR 5254 CNRS), University of Pau, Hélioparc, 2 av. Pierre Angot, 64053 Pau cedex 9, France

² ICMCB, Université de Bordeaux, ENSCBP 33608 Pessac cedex, France

³ SAFT, rue Georges Leclanché, BP 1039, 86000 Poitiers cedex 9, France

⁴ SAFT, 111-113 bd. Alfred Daney, 33074 Bordeaux cedex, France

Abstract

Li(Ni,Mn,Co)O₂/carbon lithium-ion batteries designed to work at high temperature exhibit good performances for cycling at 85°C but a strong impedance increase for cycling or storage at 120°C. The effects of high temperature on the aging process of positive electrode's binder, electrodes/electrolyte interfaces and positive active material were investigated by bulk and surface analysis techniques: X-Ray diffraction, ⁷Li and ¹⁹F Nuclear Magnetic Resonance, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. The main phenomenon observed at 120°C is a migration of PVdF binder from the outer part of the positive electrode which thus shows a bad Li reintercalation. Binder migration results in the formation of a PVdF layer at the extreme surface of the positive electrode, and in its diffusion and deposition on the surface of the negative electrode. Several changes in the composition of the Solid Electrolyte Interphase (SEI) were also evidenced between a cycle at 60°C and cycling at 85°C and 120°C. Disappearance of carbonate species disappearance and increase of inorganic species, which both together may also affect battery's performance. Though, since the battery can undergo 25 cycles at 120°C, Li(Ni,Mn,Co)O₂ seems to be an appropriate material for high temperature cycling.

Keywords : Lithium-ion batteries, high temperature, SEI, XPS, RMN

* corresponding author (florent.fischer@saftbatteries.com)

INTRODUCTION

Batteries able to work at relatively high temperature (between +85°C and +150°C) are required for some specific applications with very aggressive environment. As examples of applications, we can cite the oil drilling and all downhole operations which need Measurement While Drilling (MWD) tools working at very high temperatures. There is also an interest of such batteries in heat sterilizable applications for the medical field. Today, lithium Thionyl chloride (Li-SOCl₂) primary batteries are able to work with good performances in such environment (from -40°C to +150°C)^a. However, for the oil drilling applications, these primary cells must be changed at the end of their discharge. Therefore, there is an added value to use secondary batteries capable to work even with a limited number of cycles in such conditions, which will lower maintenance tasks for the user. Moreover, use of rechargeable batteries has a positive impact on environment because lower amount of raw materials is required for a similar function. Lithium-ion secondary batteries thus appear as a promising alternative to the traditional primary lithium batteries, but performances of lithium-ion cells with conventional organic electrolyte solvents were rarely investigated at temperatures higher than 100°C.

Most commercial lithium-ion batteries manufactured today are well known for their good performances at room temperature and at temperatures below 60°C^b. Several studies have already reported results on the aging of various cell components after high temperature tests: on characterizations of the carbon negative electrode performances upon cycling at +80°C^{cd}[157], on the solid electrode interphase (SEI) compositions on carbon after storage at 80°C^e, on the aging of positive active material of LiNi_{1-x-y}Co_xAl_yO₂ type after 80°C cycling^{fg}, on the electrochemical performances of lithium-ion batteries based on LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ and Li₄Ti₅O₁₂, and tested up to +95°C^h and on the capacity fade with LiCoO₂ and graphite cells at +55°Cⁱ. Other evaluations of innovative positive or negative active materials are also reported, for example: Li₂Ti₃O₇ material for the negative electrode up to +70°C^j, spinel LiMn₂O₄ at +75°C^k or LiFePO₄ at +90°C^l for the positive electrode.

In all these studies, strong capacity fading is usually reported for storage and/or cycling at temperatures between +60°C and +100°C^{h,i,j,l}. Degradation of active material is frequently proposed as a root cause of this high fading (either metal dissolution^m or local structural changes^q, but most of the time, problems related to the SEI and interfaces degradations are highlighted on both electrodes (in terms of stability, composition or thickening)^{c,e,k,n}.

Tests at higher temperature (above 100°C) are scarcer and usually require a real breakthrough in cell electrochemistry compared to standard commercial lithium-ion cells.

An electrochemical cell composed of LiFePO₄ as cathode, LiTFSI as molten salt electrolyte and metallic lithium as anode was described to be able to work at temperature up to 300°C^o, but less than 10 cycles were reported at 250°C.

Very promising results were presented with an innovative electrolyte composed of molten salt (Li/K/Cs TFSI): 50 cycles were performed at +150°C with only 5% of capacity loss and a coulombic efficiency close to 100%^p. The electrochemical cell was composed of LiFePO₄ as positive active material and lithium metal as negative. However, one disadvantage of this system is that the electrolyte salt can only work at temperature above 146°C (corresponding to the melting point of this eutectic composition). Ionic liquids were also tested with a TiO₂-B negative active material versus lithium metal^q. Piperidinium based ionic liquids were the best choice and lead to 20 cycles at +120°C. Up to 170 cycles at +100°C were also obtained with a liquid electrolyte (composed of ethylene carbonate with LiBOB), LiFePO₄ as positive and metallic lithium as negative^f. Recently, a new electrochemistry based on grafted copolymer as electrolyte: (poly(oxyethylene) methacrylate-g-poly(dimethyl siloxane) (POEM-g-PDMS) doped with lithium triflate) was also presented to be efficient to work at +120°C for 30 cycles with a LiFePO₄ positive but still with a lithium negative electrode^s.

SAFT has been working on this topic since 2004, using for the first time graphite at 120°C and not metallic lithium as negative electrode^{t,u,v,w}.

The present work intends to identify aging mechanisms of Li-ion cells with graphite as active material at such high temperatures up to 120°C and to participate to the improvement of lithium-ion batteries stability at high temperature. For this purpose, laboratory prototype lithium-ion cells with standard organic-based electrolytes together with carbon material as negative were evaluated at +85°C and +120°C. Effects of high temperature tests were studied, not only on active materials, but also on the other components of the cell such as binders or on the Solid Electrolyte Interphase (SEI) that formed either on the positive or on the negative side. Various analytical techniques were used: surface analysis techniques like X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-Ray Fluorescence (XRF) for metallic detection on aged electrodes, SEM and bulk analysis techniques like X-Ray diffraction (XRD) for active material characterizations and Nuclear Magnetic Resonance (NMR).

EXPERIMENTAL

1. Cell preparation and aging tests

Electrochemical tests were performed in prototype cells. Negative electrodes were prepared by coating an aqueous ink made of a mixture of carbons as the active material, and carboxymethyl cellulose (CMC) and styrene butadiene rubber (SBR) respectively as thickener and binder, on a copper foil current collector. Positive electrodes were prepared by coating an aluminum foil current collector with a slurry of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, poly(vinylidene fluoride) (PVdF) binder and conductive carbon, in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP). The electrolyte is a mixture of carbonates containing LiPF_6 . Electrodes were assembled into 2 Ah prototype cylindrical cells. Charge–discharge cycling tests at elevated temperatures (+60, +85 and +120°C) were performed using Digatron battery tester and appropriate climate chambers. Cycling tests were carried out at C/5 rate in the range of 2.7–4.1 V. The behavior of 3 cells after 15 days of cycling or storage in 3 different high temperature conditions have been compared to a reference cell that was only aged at 60°C for 1 day (the various test conditions are summarized in Table 1):

- The reference cell was subjected to two cycles at +60°C: this cell will be referenced as B1.
- After the same two initial cycles at 60°C, one cell was cycled at +85°C between 2.7 and 4.1V for 15 days: this cell will be referenced as B2.
- After the same two initial cycles at 60°C, one cell was cycled at +120°C between 2.7 and 4.1 V for 15 days: this cell will be referenced as B3.
- After the same two initial cycles at 60°C, one cell was stored at +120°C for 15 days with an initial voltage charge at 3.9V at 60°C: this cell will be referenced as B4.

Table 1. Description of aging tests.

Cell reference	B1	B2	B3	B4
Test conditions	60°C : 2 cycles at C/5	60°C : 2 cycles at C/5 followed by 26 cycles at 85°C between 2.7 and 4.1V	60°C : 2 cycles at C/5 followed by 29 cycles at 120°C between 2.7 and 4.1V	60°C : 2 cycles at C/5 then charge at 3.9V 120°C: Storage for 15 days

Internal resistances of the cells (in m Ω) were followed during cycling. Internal resistances were calculated for each cycle using the voltage drop between the end of the charge (open circuit voltage) and after five seconds of discharge at C/5, and calculated using Ohm's law ($R = \Delta U / \Delta I$).

2. Analysis techniques

After the electrochemical tests described above, cells were discharged at room temperature down to 2.5V at a C/10 rate. Cell cans were opened using appropriate cutting tools in an argon-filled dry box. The positive and negative electrodes were carefully separated from the rest of the battery components in the dry box. Samples of electrodes were collected and then washed with a large excess of Di Methyl Carbonate (DMC) solvent to remove the electrolyte. They were dried carefully under primary vacuum at room temperature before carrying out the characterizations. The sample to be analyzed was recovered from the electrode film as described hereafter for each case.

XRD:

The positive electrode materials recovered from these high temperature batteries were characterized by X-ray diffraction (XRD) using a Siemens D5000 diffractometer equipped with a detector using energy discrimination and Cu K α radiation, in the 10 – 80 ° ($2\theta_{Cu}$) range, with steps of 0.02 ° ($2\theta_{Cu}$) and a constant counting time of 16s. Before their XRD analysis, in addition to the washing process described just above, these positive electrode samples were soaked in glove box, under intermittent stirring, during 4 days at room temperature in a large excess of NMP in order to dissolve PVdF, remove the material from the current collector and recover a loose powder. That powder was then carefully dried under vacuum and sieved at 40 μ m before being maintained under argon in a specific tight sample-holder, to prevent any contact with ambient atmosphere during the acquisition and thus, any evolution. The profile matching refinement of the XRD patterns was performed using the Fullprof software^x.

SEM:

Changes in the morphology of the positive and negative electrodes were observed by scanning electron microscopy (SEM) using a Hitachi S4500 field emission microscope with an accelerating voltage of 4.8 kV. The samples, electrodes recovered after washing in a large excess of DMC, were coated under primary vacuum and during 20 s with a thin layer of palladium in order to prevent any charge accumulation on their surface. No separation of the active material powder from the electrode and especially from the binder was performed, as for characterization by XRD, because here the first goal of scanning electron microscopy was really to observe possible changes in the distribution between the different constituents of the electrodes and also in the nature/texture of the surface and grain boundaries.

X-ray Fluorescence (XRF) measurements on electrodes were performed using a PW2400 PANALYTICAL XRF spectrometer. The X-Ray source was a Rhodium anode. Analysis was

performed on a circular sample of 27 mm diameter.

^7Li and ^{19}F NMR:

The electrode material was recovered from the electrode film by scraping in an argon-filled glove box, and inserted into a 2.5 mm NMR rotor. This procedure showed that only part of the electrodes cycled at 120°C was recovered this way. The other part of the electrode remained strongly adherent to the current collector. Another procedure was therefore also adopted, using NMP to separate the electrode from the current collector, similarly to the procedure used for recovering the samples for XRD. At room temperature, NMP may partly dissolve the PVdF binder, but the process used leads anyway to a redeposition upon drying. This redeposition is very probably non homogeneous, leading to possibly PVdF-rich regions.

^7Li and ^{19}F MAS NMR spectra were recorded using a Bruker Avance 300 spectrometer with a 2.5 mm MAS probe spinning at 30 kHz. For ^7Li (116 MHz), a Hahn echo pulse sequence synchronized with the rotor period was used (90° pulse length: 2.4 us, recycling delay 10 s). The spectra are referenced to an external LiCl 1M solution (0 ppm). For ^{19}F (282 MHz), a single pulse sequence (90° pulse length: 1.6 us, recycle delay: 10 s) was used. The spectra are referenced to CFCl_3 (0 ppm) using $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$ as a secondary reference (-63, 72 ppm).

XPS:

XPS measurements were carried out with a Kratos Axis Ultra spectrometer, using a focused monochromatized Al K α radiation ($h\nu=1486.6$ eV). The XPS spectrometer was directly connected to an argon dry box through a transfer chamber, to avoid moisture/air exposure of the samples. For the Ag 3d5/2 line the full-width at half maximum (Fwhm) was 0.58 eV under the recording conditions. Portions of the electrodes recovered and rinsed as described above were used without further processing. The analyzed area of the samples was 300 μm \times 700 μm . The analyzing depth of the XPS is about the first five nanometers of the surface of the electrode. Peaks were recorded with constant pass energy of 20 eV. The pressure in the analysis chamber was around 5×10^{-7} Pa. Short acquisition time spectra were recorded before and after each regular experiment to check that the samples did not suffer from degradation under the X-ray beam during measurements. Peak assignments were made with respect to reference compounds analyzed in the same conditions, namely LiPF_6 , LiF , Li_2CO_3 , $\text{CH}_3\text{OCO}_2\text{Li}$ ^{y,z,aa}. The binding energy scale was calibrated from the hydrocarbon contamination using the C 1s peak at 285.0 eV. Core peaks were analyzed using a non linear Shirley-type background. The peak positions and areas were optimized by a weighted least-square fitting method using 70% Gaussian, 30% Lorentzian lineshapes. Quantification of the chemical species at the surface by XPS is given in atomic percent (at.%) taking into account all the elements of the considered species, and is performed on the basis of Scofield's relative sensitivity

factors. For example, 4 at.% of LiF = 2 at.% of Li (Li 1s peak at 56 eV) + 2 at.% of F (F 1s peak at 685 eV).

RESULTS AND DISCUSSION

1. Electrical tests

Figures 1 & 2 report cycling results of B2 cells (cycling at +85°C) and B3 cells (cycling at +120°C). Discharge capacity evolutions are plotted in Figure 1, as a function of the number of cycles. Evolution of internal resistance as a function of cycle number is plotted in Figure 2. Table 2 summarizes electrochemical results: A moderate 7.5% loss of capacity was measured after 26 cycles at +85°C and a 22% loss was obtained after 29 cycles at 120°C. These results are rather good, considering the high temperatures of these tests. Other studies using graphite-based negative electrodes and lithium layered oxide as positive materials report also a significant fading at temperatures below 100°C: for example, 4.3% of capacity loss after 50 cycles at +55°C with LiCoO₂i or 10% capacity loss after 500 cycles at +60°C with Li(Ni,Co)O₂.^{bb}

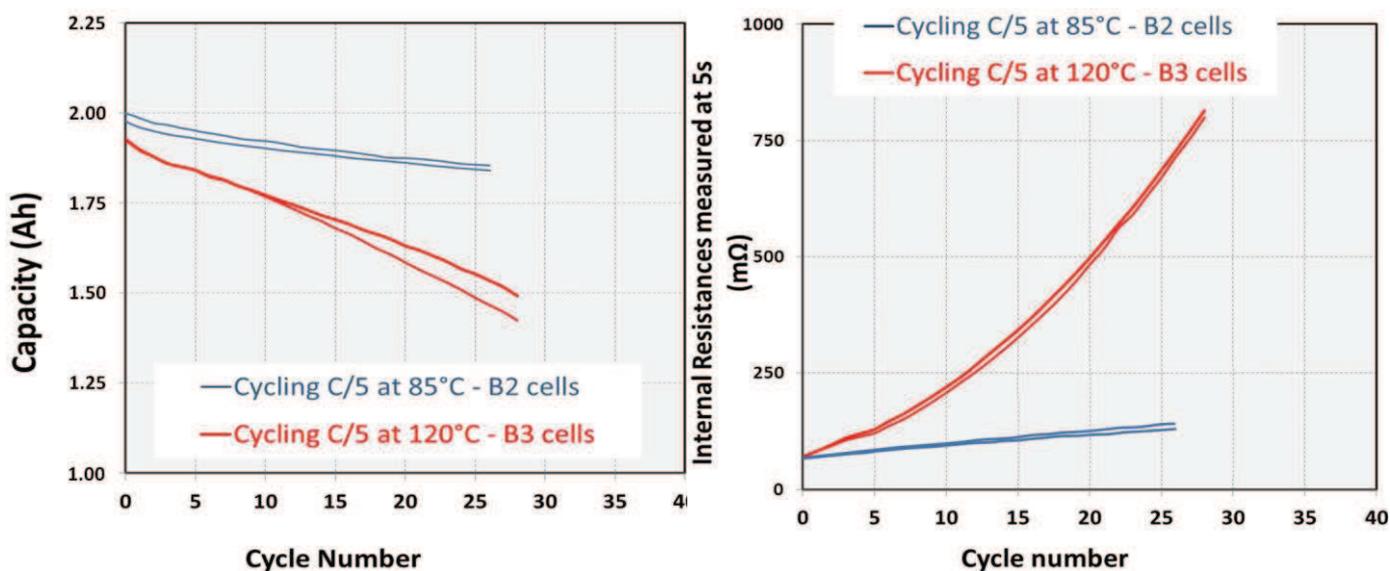


Figure 1. Discharge capacity vs. cycle number. Cells tested at high temperature (B2 at 85°C and B3 at 120°C) in galvanostatic cycling at C/5 between 2.7V and 4.1V.

Figure 2. Internal resistance as a function of the number of cycles for cells tested at high temperature (B2 at 85°C and B3 at 120°C) in galvanostatic cycling at C/5 between 2.7V and 4.1V.

Table 2. Summary of electrochemical results for B2 and B3 cells.

	Cycle number	Capacity Loss (%) / 1 st cycle at High temperature	Average capacity Loss per cycle (%) /1 st cycle at High temperature	Impedance Increase (%)/ 1 st cycle at High temperature
Cell B2 (85°C)	26	7.5%	0.29%	100%
Cell B3 (120°C)	29	22%	0.76%	1115%

However, it is clear that for these high temperatures, the internal resistance increase and the capacity loss remain significant upon cycling compared to results usually reported at room temperature with lithium secondary cells (7% of energy loss after 1300 cycles at room temperature on standard SAFT 41 Ah cells at C/3^b).

At +85°C, the impedance increase measured after 26 cycles is +100% and it is +1115% associated with the 22% capacity loss after 29 cycles at +120°C. Therefore, strong side reactions are suspected to occur in the cell and more significantly at +120°C compared to +85°C. Figure 3 shows the evolution of the Open Circuit Voltage for the B4 cell during storage for 15 days at +120°C after an initial charge up to 3,9V at 60°C. The voltage decreases from 3.90V to 3.68V, which might indicate an accelerated aging of the battery during this storage test, probably linked with side reactions.

Analyses of electrodes recovered from these 4 cells were performed in order to understand the main side reactions that lead to this high impedance increase. The goal is to identify the aging mechanisms occurring at temperature above +60°C.

The part 2 of this paper is focused on aging of the positive active material, while the part 3 is dedicated to the aging of the binder. Finally, the part 4 deals with aging of the passivation layer formed at the negative electrode/electrolyte interface (SEI).

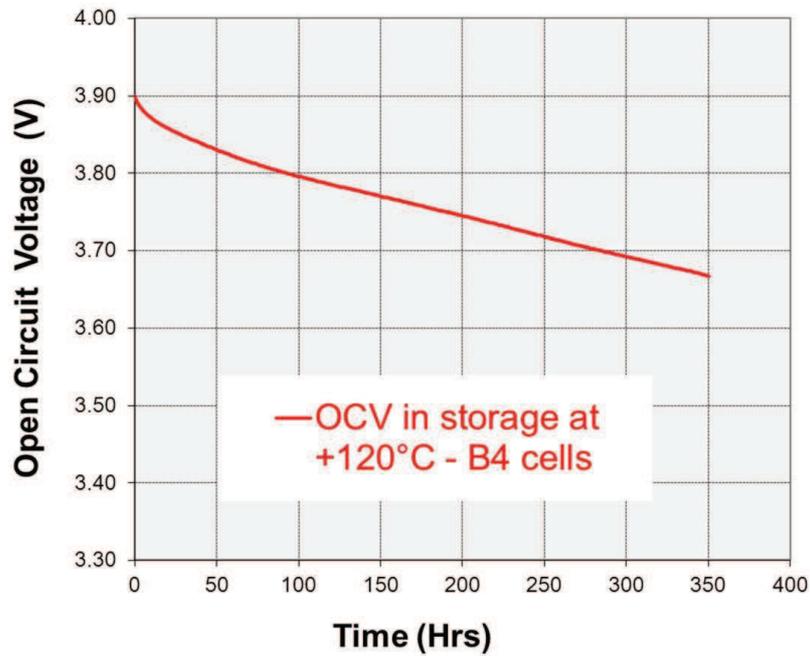


Figure 3. Open circuit voltage evolution of B4 cell during storage at +120°C after initial charge at 3.9V.

2. Aging of the positive electrode active material

All the XRD patterns can be indexed in the $R-3m$ space group as expected for a single phase of layered α - NaFeO_2 type (figure 4). They were refined using full pattern matching refinements, for all of them a good minimization of the difference between the experimental data and the calculated pattern is obtained. For all the materials recovered from these high temperature batteries, after cycling or after storage, the cell parameters remain significantly different from those observed for the pristine material (table 3): a_{hex} is smaller whereas c_{hex} is larger, as expected after a discharge in full cell vs. graphite, where materials do not recover their LiMO_2 pristine composition^{cc}. As a result the transition metal ions remain more oxidized than in the initial state, in good agreement with a shorter M-M (a_{hex}) distance. The electrostatic repulsions between the oxygen layers on both sides of the interslab space remain also stronger due to a smaller amount of screening (lithium) ions, inducing an increase of the interslab distance ($c_{hex}/3$). From these XRD analyses we can conclude that no significant modifications of the bulk material are observed whatever the cycling conditions (temperature, or cycling versus storage). The state of re-intercalation (and the deviation of the observed cell parameters with the pristine ones) appears only dependant on the depth of the battery discharge before recovering the electrode and not on the aging of the material.

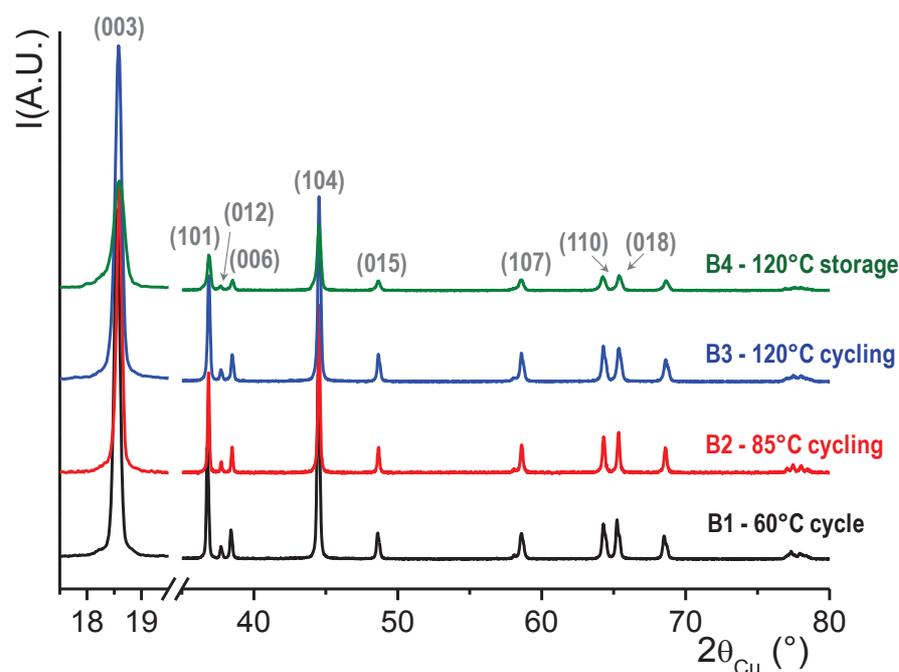


Figure 4. X-ray diffraction patterns ($\lambda_{\text{K}\alpha\text{Cu}} = 1.5406 \text{ \AA}$) of NMC positive electrode material recovered from B1, B2, B3 and B4 cells.

Table 3. Cell parameters determined from XRD analysis for the different positive electrode materials

Sample name	$a_{\text{hex.}} (\text{\AA})$	$c_{\text{hex.}} (\text{\AA})$	$V_{\text{cell}} (\text{\AA}^3)$
Pristine material	2.8589(9)	14.232(1)	100.74(1)
B1 – 60°C formation cycle	2.8550(1)	14.263(1)	100.68(1)
B2 – 85°C cycling	2.8527(3)	14.276(2)	100.62(2)
B3 – 120°C cycling	2.8522(3)	14.286(4)	100.65(4)
B4 – 120°C storage	2.8541(2)	14.311(1)	100.96(1)

^7Li NMR spectra for the electrodes B1, B2 and B3 are plotted in figure 5 in comparison with that for the pristine electrode. In figure 5a, the spectra are plotted in absolute intensity scale, referred to the amount of material. The broad signal observed arises from the Li in the active material, which experiences drastic hyperfine interactions from the electron spins on neighboring Ni and Mn^{dd}. Due to the broad distribution of the possible local environments around Li in the compound, the signal is not separated into spinning sidebands in the present measurement conditions and cannot therefore be analyzed further. However, the figure shows strong changes in its magnitude that can be analyzed as follows. Since, due to the width of the signal discussed above, a Hahn echo sequence is required to record it, the magnitude of the signal recorded is very sensitive to the T2 relaxation time. When the latter becomes close to the refocusing delay of the echo pulse sequence (synchronized to one rotor period i.e. 33.33 microseconds), the magnitude of the signal strongly decreases. One major cause for

the decrease of T2 can be Li mobility in this timescale^{ec}. Therefore, when the Li amount in the NMC material decreases even slightly, the magnitude of the broad NMR signal drastically decreases. Figure 5a therefore shows that the amount of Li in the material is less than 1 for all the electrodes (recovered after the cycle at 60°C). This is expected since the discharge process performed before dismantling the cell cannot lead to full reintercalation, and is in agreement with the XRD observations above. Figure 6 shows a schematic diagram of the positive electrode after cycling at 120°C: the usual sampling process for NMR analysis is to scrape the electrode to remove it from the current collector. In the case of the electrode cycled at 120°C, as seen on figure 6, only part 1 of the electrode is easily removed by scraping, while part 2 remains adherent to current collector. Two kinds of analyzes are then performed for the positive electrode cycled at 120°C: part 1 is analyzed after being scraped, and the whole electrode is analyzed by recovering it with NMP (same process as XRD). It appears clearly that the reintercalation is much better for the part of the electrode recovered using NMP. This suggests that part 1 of the electrode has suffered more severe degradation than part 2, which will be analyzed further in this paper when addressing the NMR characterization of the PVdF binder. Another important observation is that this is specific to the B3 electrode (cycled at 120°C), since the scraped 85°C electrode does not show this drastic decrease of Li reintercalation.

Figure 5a also shows a narrow signal close to 0 ppm, with its set of spinning sidebands. This corresponds to Li in a diamagnetic layer at the surface of the material^{ft,gg}. An expansion plot of the isotropic signal for the series of electrodes is given in figure 5b. The amount of Li in the layer increases after the 60°C cycle and the cycling at 85°C, with, however, little change in the nature of the signal. After cycling at 120°C, the signal for the scraped part of the electrode (part 1) is rather different in nature from the former ones and appears weaker in magnitude. Again, for the “NMP recovered” part of the same electrode, the signal shape is strongly altered. Considering the resolution of the spectra and the complexity of the phenomenon observed, it appears unreasonable to extract further information. Nonetheless, it is clear that there is more Li in the surface layer for the electrodes cycled at 60 and 85°C, and that the nature of the Li in the surface layer is markedly different for the electrode cycled at 120°C.

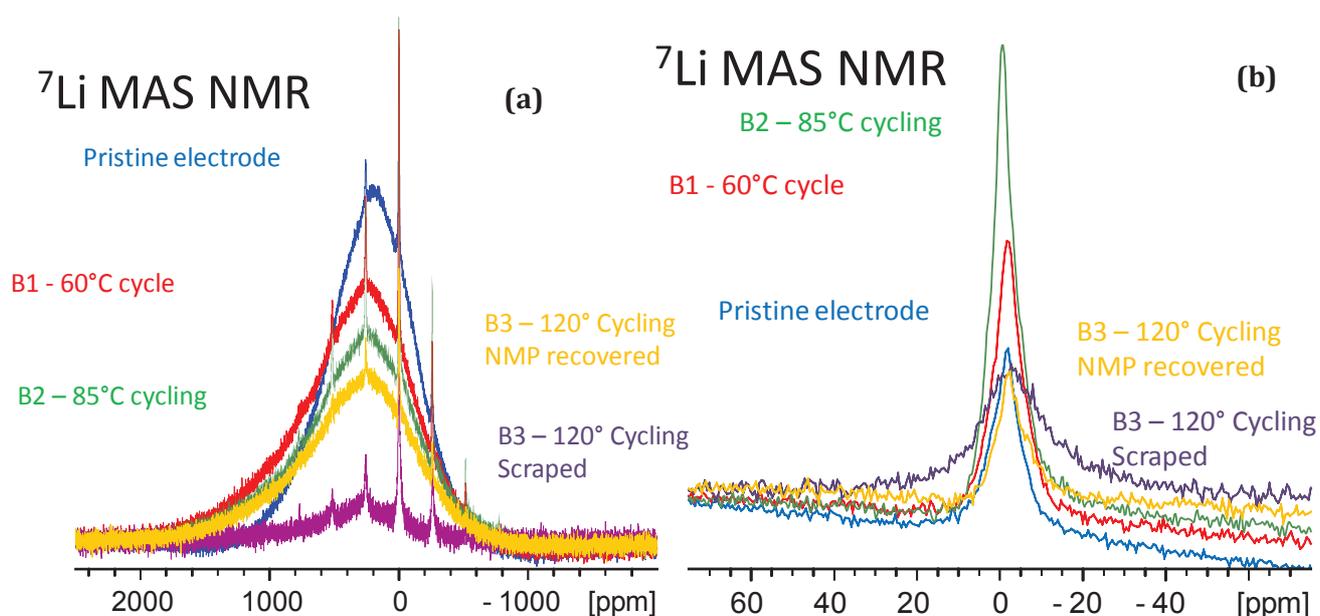


Figure 5. (a) ^7Li NMR spectra of positive electrodes: pristine electrode and B1, B2 and B3 samples. (b) Expansion plots of the isotropic signal of the surface Li.

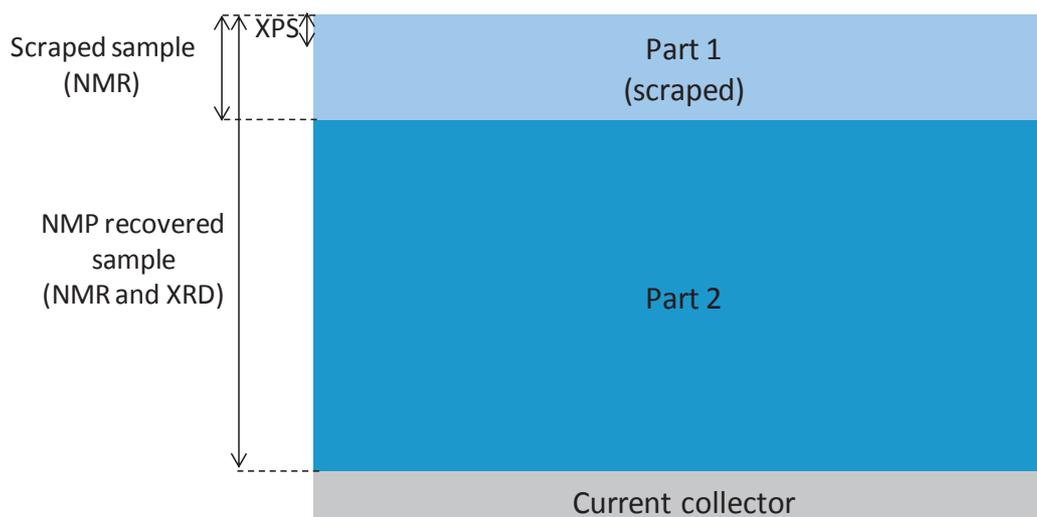


Figure 6. Schematic diagram of the different parts of the positive electrode after cycling or storage at 120°C, and corresponding scales of analysis techniques.

XPS measurements were performed on positive electrodes to investigate their extreme surface composition. Li 1s, Ni 3p, Co 3p and Mn 3p core peaks could be observed by XPS: Table 4 reports %M/(Ni+Mn+Co) ratios measured at the top 5 nm of the positive electrode by XPS for the fresh electrode, and for those cycled at 60°C and 85°C (M=Ni, Co or Mn). These results are in good agreement with the formula of the active material $\text{Li}_x(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, which shows that cycling at 85°C does not alter the stoichiometry at the surface of the active material. For cycling and storage at

120°C, the metals and oxygen peaks related to the active material are not detectable due to the modification of the surface of the positive electrode, as commented later. For the same reason and contrary to ^7Li RMN results (because of bulk analysis method), lithium in the surface layer is not detected by XPS after cycling or storage at 120°C.

Table 4. Ni, Mn, and Co metal-to-metal ratios measured by XPS at the surface of positive electrodes from Ni 3p, Mn 3p and Co 3p spectra.

	$\frac{\%Ni}{\%(Ni+Co+Mn)}$	$\frac{\%Mn}{\%(Ni+Co+Mn)}$	$\frac{\%Co}{\%(Ni+Co+Mn)}$
Fresh electrode	0.34	0.33	0.33
B1 - 60°C	0.32	0.36	0.32
B2 - 85°C	0.35	0.35	0.30

Besides, the XPS study of the extreme surface and XRF study of the bulk of the negative electrode reveal that small amounts of metals (Ni, Co and Mn) are deposited at the surface of the negative electrode during cycling. The corresponding amounts of transition metals detected at the surface of the negative electrode by XPS (atomic percentage) and XRF (mass percentage) are reported in Table 5. Note that in this case, the quantities measured by XRF are lower compared to XPS since XRF probes the whole electrode thickness (bulk analysis), while XPS probes the extreme surface of the electrodes where the metals are located. The observation of transition metals on the negative electrode can be explained by the dissolution of the active material of the positive electrode due to the presence of HF in the electrolyte^{hh}. The dissolved metals are then deposited by reduction at the negative electrode surfaceⁱⁱ.

Table 5. Amounts of Ni, Co, Mn measured by XPS and XRF for the negative electrodes.

XPS	Ni (%)	Co (%)	Mn (%)
B1 (60°C)	0,10	0,10	0,13
B2 (85°C)	Not detected	Not detected	0,14
B3 (120°C)	0,05	0,05	0,22
B4 (120°C)	<0,01	Not detected	0,31
XRF	Ni (ppm)	Co (ppm)	Mn (ppm)
B1 (60°C)	20	Not detected	Not detected
B2 (85°C)	Not detected	Not detected	Not detected
B3 (120°C)	50	Not detected	250
B4 (120°C)	40	Not detected	50

These amounts are not larger after cycling at 85°C than after cycling at 60°C. Manganese is the metal which is detected in larger amounts by XPS. This trend is confirmed by X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF). After cycling or storage at 120°C, the atomic percentage of manganese detected slightly increases and is still higher than those of cobalt and nickel. The amounts of nickel detected by XRF also increase, contrary to XPS measurements. This variation is probably again related to the difference of analyzing depth between the two techniques, and may reveal a diffusion of Ni atoms in the bulk of the negative electrode upon cycling. Cycling or even storage at 120°C seems to slightly enhance the dissolution of metals of the positive active material, which might be explained either by a larger concentration of HF in the electrolyte at this temperature in agreement with Yang et al.^{jj} and/or by an enhanced kinetics of dissolution due to higher temperature.

However, the quantities of dissolved metals detected are rather low. Indeed, they are similar to those observed at 20°C for cobalt dissolution in LiCoO₂/graphite systems, for which 0.4% of cobalt is detected by XPS at the extreme surface of the graphite electrode after long cycling (400 cycles) in a voltage range of 2.7 – 4.2V^{kk}. For the system studied in the present paper and considering the small amount of dissolved metals, the performance fading of batteries at 85°C and 120°C cannot be attributed to the dissolution of NMC material.

Several conclusions about the aging of the positive active material at high temperature can thus be drawn from the results of the previous analyses:

- XRD and ⁷Li NMR (NMP recovered sample) analyzes indicate that no major modification of the bulk material occurs for high temperature cycling or storage.
- ⁷Li NMR (scraped sample) results also show that the Li reintercalation is drastically lower in the part 1 of the positive electrode than in the bulk (part 2) after cycling at 120°C which is not observed after cycling at 85°C.
- XPS and XRF studies reveal a minor dissolution phenomenon of metals from the positive active material (that deposit at the surface of the negative electrode).

3. Aging of Positive electrode binder (PVdF)

The XPS C 1s spectrum of the fresh positive electrode (figure 7) displays an intense peak at 284.8 eV, which is assigned to carbon from the conductive additive, carbon black. Two other peaks with similar intensities are observed at 286.4 and 290.9 eV which, by comparison with the C 1s spectrum of pure PVdF also displayed on figure 7, can be assigned to the PVdF binder of the positive electrode. They are attributed to carbon atoms in $-(\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CF}_2)-$ and to $-(\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{F}_2)-$ respectively, in agreement with the different electronegativity of the elements (H and F).

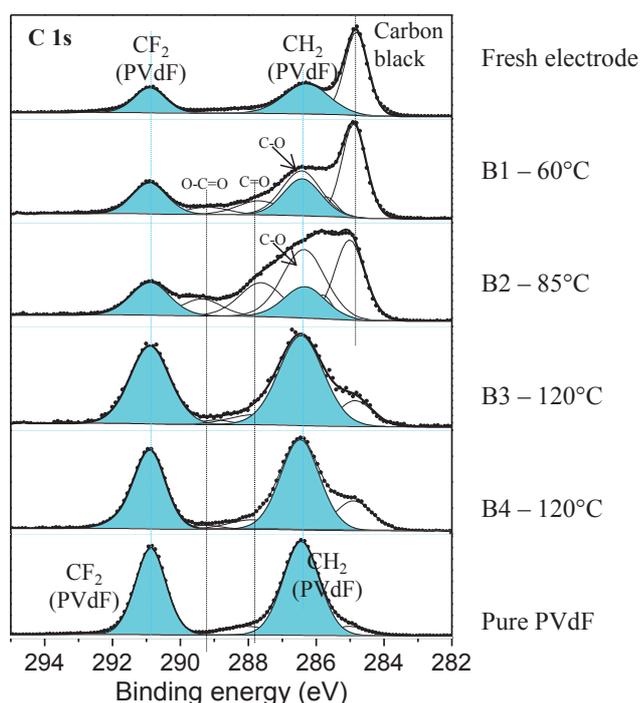


Figure 7. C 1s XPS spectra of positive electrodes: pristine electrode, B1, B2, B3 and B4 samples and of pure PVdF polymer.

The C 1s spectra of electrodes cycled at 60°C (B1) and at 85°C (B2) are similar to the spectrum described above, with the appearance of two peaks at 287.8 and 289.2 eV, attributed to new components with carbons in mono- and di-oxygenated environmentsⁱⁱ. This result suggests that the formation of a passivating film at the surface of the positive electrode resulting from degradation of the electrolyte's solvents has occurred. However, the carbon black peak is still visible and evidences that the passivating film is very thin (less than 5 nm thick), or discontinuous.

C 1s spectra of electrodes cycled or stored at 120°C (B3 and B4) are different from those described above: they exhibit a predominance of peaks assigned to PVdF (at 286.4 and 290.9 eV) among other components. C 1s spectra at 120°C are actually very similar to the pure PVdF spectrum.

Table 6 shows the amounts (atomic percentages) of PVdF measured at the surface of each positive electrode from C 1s and F 1s spectra (at.% of PVdF = at.% of carbon from CH₂ and CF₂ groups + at.% of fluorine from CF₂ groups of PVdF). The atomic percentage of PVdF measured by XPS at the surface of the starting electrode is equal to 45%. Note that this value is much higher than the actual percentage of PVdF in the electrode (below 10%) as the binder covers the active material particles (surface effect). The amounts of PVdF measured at the surface of positive electrodes recovered from batteries cycled at 60°C (42%) and 85°C (28%) are lower than at the surface of the raw electrode. For

the electrode cycled at 85°C (B2), this can be explained by the appearance of additional species deposited in the passivation layer. This hypothesis is confirmed by an increase of the atomic percentage of oxygen from surface species (from 10 to 18%), coming from the passivation layer. However, the atomic percentage of PVdF is almost doubled on the positive electrode B3 after cycling at 120°C (71%) and reaches 67% on the electrode stored at 120°C after a charge at 3.9 V (B4).

Table 6. Atomic percentages of PVdF measured by XPS at the surface of positive and negative electrodes.

At. % of PVdF	Fresh electrode	B1 60°C	B2 85°C	B3 120°C	B4 120°C
Surface of positive electrodes	45%	42%	28%	71%	67%
Surface of negative electrodes	Not detected	Not detected	6%	22%	20%

These analyses clearly show a migration of the positive electrode binder PVdF at the surface of the electrode upon the temperature increase: at 120°C, PVdF covers the surface of the positive electrode.

¹⁹F MAS NMR spectra for the B1, B2 and B3 electrodes compared to that for the pristine electrode are plotted in figure 8a.

These spectra are dominated by a parasitic broad signal from PTFE parts of the NMR probe used. This signal furthermore impedes the baseline correction process required by the first-order phase correction inherent to the single-pulse sequence used. However, one can clearly observe additional signals that arise from the PVdF binder of the electrode, in the form of a set of spinning sidebands. The isotropic signal is around -100 ppm, on the very steep portion of the parasitic static signal, which makes it very difficult to observe. Therefore, we focus on the first positive spinning sideband around +10 ppm, and figure 8b shows an expansion of this portion of the spectra, with a baseline correction process and a scaling factor corresponding to the relative amount of material in the NMR rotors. The first observation from this expansion plot is that the amount of PVdF in the B1 electrode (after the 60°C cycle) as well as in B2 (after the 85°C cycling) appears higher than in the pristine electrode. Since all corresponding NMR samples were obtained by scraping, this suggests that the PVdF binder has partly migrated towards the surface of the electrode during the 60°C cycle and the 85°C cycling, and/or has migrated through the electrolyte in a more or less solvated state. The important observation from figure 8b is that the amount of PVdF in the part 1 of the B3 electrode (recovered after the 120°C cycling) appears very low. We have of course checked that the recycle delay used for these NMR experiments leads to quantitative observation. Our suggested explanation is that, in the outer part of the electrode (part 1), most of the PVdF binder has migrated to the surface of the electrode and

remained adherent on the separator-side when dismantling the cell. It furthermore seems that the nature of the signal of the remaining PVdF is altered, but we cannot discuss further this point here. Another, more surprising, information is that the amount of PVdF for the “NMP-recovered” sample of the same B3 electrode appears higher than in the pristine electrode. We have no explanation for this fact, but, considering that NMP was used to separate the electrode film from the current collector, it is likely that some PVdF has been dissolved and deposited during this process, in a non homogeneous way (see experimental section) which makes the analysis rather delicate.

From the SEM enlargement given on the left of Figure 9 (x 2000), the aggregates of the active material appear slightly more covered after the cycle at 60°C. This deposit could be attributed to PVdF in agreement with the above XPS and NMR analysis. Nevertheless, from the larger enlargement given on the right of Figure 9 (x 25000), the surface of the primary particles remains almost free from any additional degradation layer. After the cycling performed at 85°C, the primary particles are still observed within the agglomerates, but their surface is slightly covered, whereas the grain boundaries are partially filled and less visible. With the increase of the temperature up to 120°C, the electrode is covered by a thick layer of PVdF, in good agreement with the XPS results: neither the primary particles nor the shape of the aggregates can be observed anymore. This reveals significant changes within the microstructure of the electrode: the distribution of the binder is not homogeneous anymore as shown by its migration to the surface of the electrode.

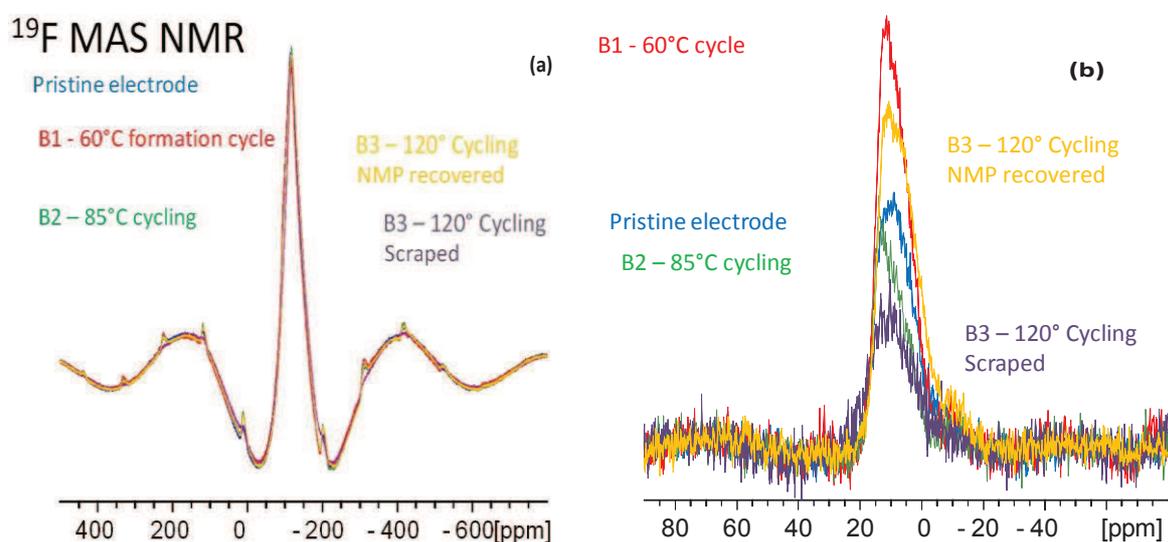


Figure 8. (a) ^{19}F NMR spectra of positive electrodes: pristine electrode and B1, B2 and B3 samples. (b) expansion plot of the first positive spinning sideband.

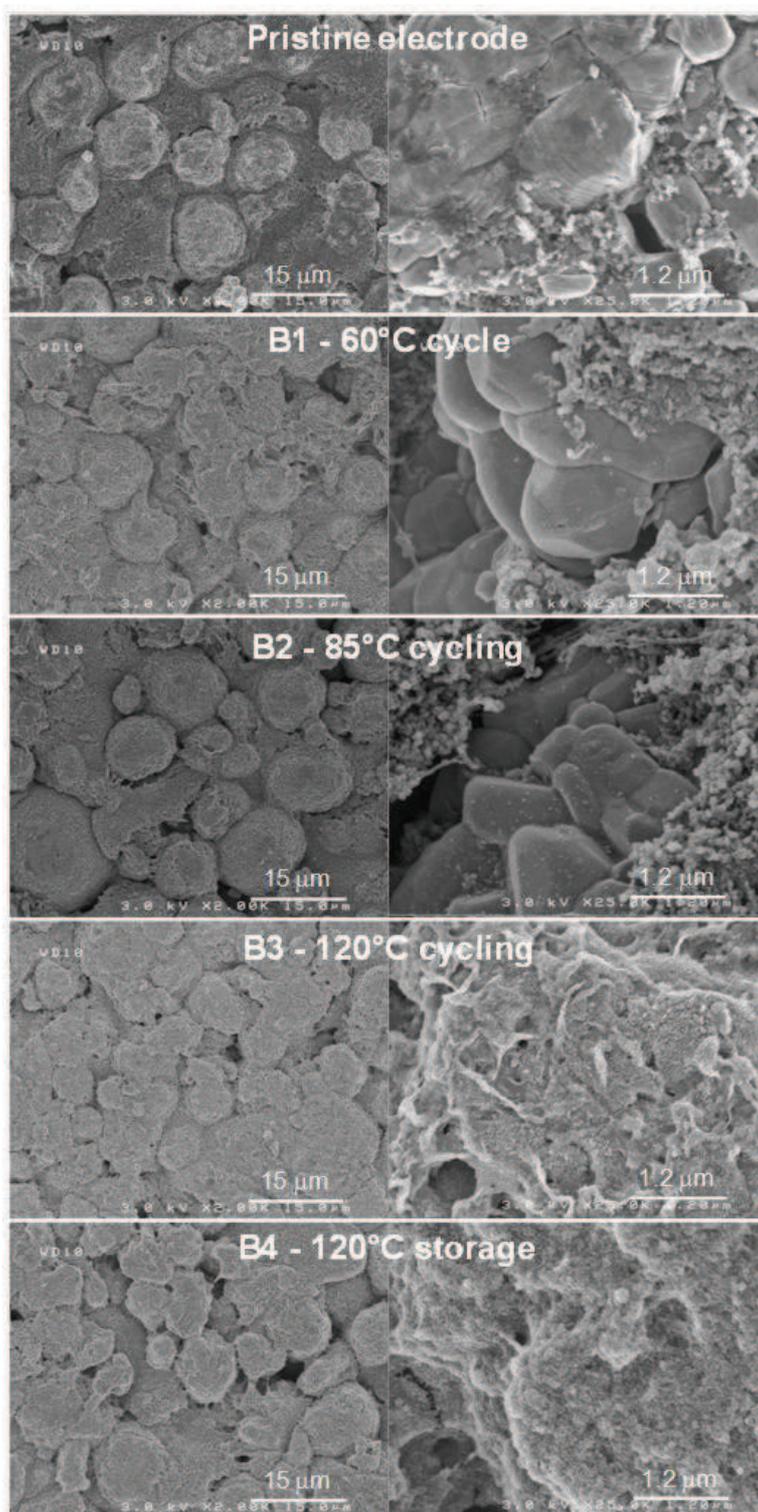


Figure 9. SEM images of positive electrodes: pristine electrode and B1, B2, B3 and B4 samples.

The analysis of the negative electrode by XPS also provides information about the positive electrode binder PVdF.

The C 1s spectrum (Figure 10) of the fresh negative electrode displays a narrow main peak at 284.1 eV assigned to graphite. The second peak at 285.0 eV is assigned to the characteristic peak of SBR binder and to hydrocarbon contamination^{jj}. The two other peaks observed at 286.7 and 288.5 eV are attributed to CO- and CO₂-like carbon atoms in the CMC binder respectively^{jj}.

The graphite component is no longer detectable on the C 1s spectrum of the electrode cycled at 60°C (B1): as expected, an SEI film was formed at the surface of the negative electrode, thicker than the XPS analysis depth (about 5 nm).

Concerning the C 1s core peak of the negative electrode cycled at 85°C (B2), the main difference compared to the 60°C reference sample is the additional peak appearing at high binding energy (290.9 eV). This binding energy corresponds to carbon in a CF₂ environment as observed on the C 1s spectra of the positive electrode and can be assigned in the same way to CF₂ from the PVdF binder. Moreover, the F 1s spectrum (not shown here) displays a peak at 687.7 eV, corresponding to the same attribution. The relative intensities of these peaks (ratio F(CF₂)/C(CF₂) about 2) allows to definitely assign this component to CF₂ of PVdF.

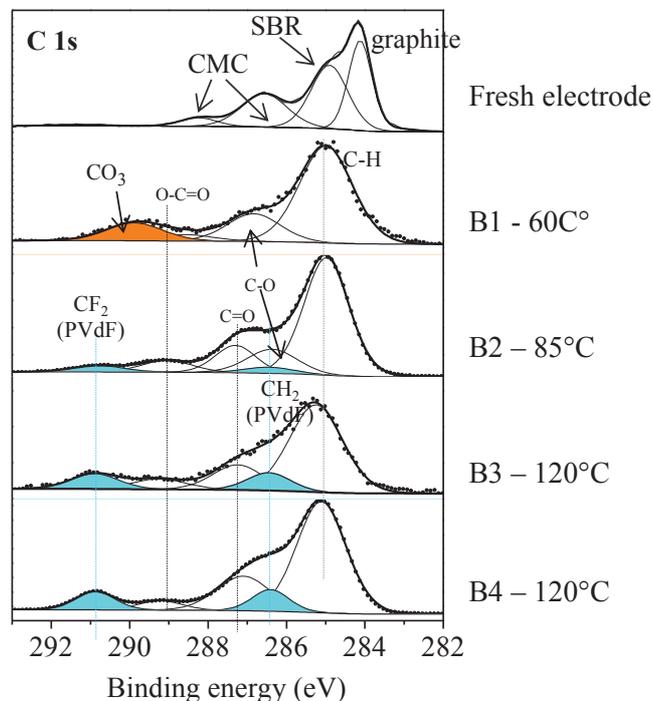


Figure 10. C 1s XPS core peaks of negative electrodes for pristine electrode for B1, B2, B3 and B4 samples.

After cycling or storage in the charged state at 120°C (B3 and B4), the C 1s peak attributed to CF₂ increases significantly with respect to the other components.

These observations of C 1s core peaks of negative electrodes cycled or stored at elevated temperatures confirm previous conclusions about the effect of high temperature on the positive electrode binder PVdF. Table 6 reveals the amount of PVdF measured by XPS at the surface of negative electrodes, and reports that the PVdF binder of the positive electrode can be found in small amounts (6%) at the surface of the negative electrode after cycling at 85°C. However, at 120°C this quantity reaches 20%, and is characteristic of a significant deposit of binder coming from the positive electrode on the negative electrode at this temperature, across the separator. A more or less complete dissolution process of PVdF in the electrolyte therefore occurs at high temperature.

As the binder migration (at elevated temperature) occurs in the case of stored as well as cycled electrodes, this phenomenon is not due to successive charges and discharges.

The main results about aging of the positive electrode's binder PVdF are:

- XPS analysis and SEM images show a major covering of positive electrodes cycled at 120°C.
- ¹⁹F MAS NMR spectra (scraped samples) reports a very low amount of PVdF in the part 1 of the positive electrode after cycling at 120°C compared to part 2.
- XPS analysis of the negative electrodes reveals the migration of positive electrodes' binder PVdF and its diffusion in the electrolyte through the separator.

Conclusions about the aging of the active material and of the PVdF binder of positive electrode lead to a possible mechanism occurring at the positive electrode during cycling at 120°C: the PVdF binder may migrate from the part 1 of the positive electrode (scraped part) to the surface of the electrode in contact with the separator. This would explain the small amount of PVdF measured in the scraped sample (part 1) by ¹⁹F NMR analysis, and the major covering of the positive electrode's surface by PVdF observed by XPS and SEM. The PVdF binder that migrates at the surface of the positive electrode also diffuses in the electrolyte through the separator and is deposited at the negative electrode's surface during cycling at 120°C. This hypothesis is consistent with a bad Li reintercalation in the part 1 of the electrode, probably related to a bad cohesion due to the binder migration.

However, the degradation of the positive electrode at 120°C only concerns the part 1 of the electrode, while most of the bulk (part 2) is well reintercalated with a good cohesion ensured by the PVdF binder.

A schematic diagram of the positive electrode after cycling at 120°C is suggested on figure 11.

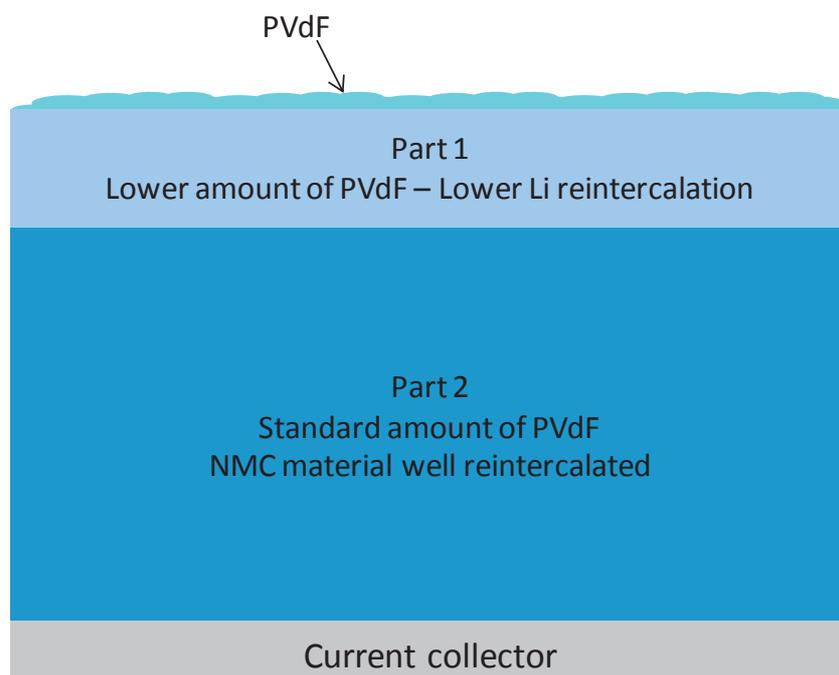


Figure 11. Schematic diagram of the positive electrode after cycling at 120°C

4. Carbon electrode & SEI

The description of C 1s core peaks of negative electrodes (figure 10) shows that a passivating film is formed during the first cycle at 60°C, as the graphite peak from the active material is not detectable (Figure 10 – B1). This film on the carbon particles is thicker than the XPS analysis depth (about 5 nm). Compared to the fresh electrode, a new peak is displayed at 289.9 eV, and can be assigned to a carbon in a CO₃ environment, which is consistent with the formation of lithiated carbonates (Li₂CO₃ or ROCO₂Li) resulting from the solvent degradation^{mm}. Unlike the C 1s spectrum of the fresh electrode, the two characteristic peaks of carbon in C-O and O-C=O –like environments (at 286.6 and 289.1 eV) are not attributed to CMC binder as the surface of the electrode is covered by a surface film. Note that the CMC binder is covered due to its reactivity towards the electrolyte^{ll}. These two peaks can thus be assigned to new organic species also resulting from the solvent components' decomposition process, forming the SEI. The environments of carbon atoms in the SEI after one cycle at 60°C are as follows: CH₂, C-O, O=C-O, CO₃. The quantity of lithiated carbonate species (calculated thanks to carbon, oxygen and lithium atomic percentages) accounts for about 40% of the first 5 nanometers of the surface layer (Table 7).

After cycling at 85°C for 15 days, the C 1s spectrum (Figure 10 – B2) is close to the spectrum previously described for one cycle at 60°C. The peak associated with graphite is still not detected. Then, the passivating film still exists at 85°C. The additional peak appearing at 290.9 eV has been attributed to the PVdF binder coming from the positive electrode in section 3. The characteristic peak of carbon in CO₃-like environments is not detected on the negative electrode after cycling at 85°C. Disappearance of XPS peaks attributed to lithiated carbonate species might be attributed to the temperature increase rather than to longer cycling as several studies reported their presence after long cycling at room temperature (LiCoO₂/graphite, 440 cycles between 2.7-4.1 V)^{kk} and at 60°C (LiFePO₄/graphite, 200 cycles between 2.5-3.7 V)^{mm}. In the case of 85°C cycling, lithiated carbonates deposited at 60°C may be covered by other species preferably formed at high temperature, or may dissolve in the electrolyte.

As observed previously concerning the binder, the peak attributed to CF₂ on C1s spectra shows a strong increase with respect to the other components for cycling or storage in the charged state at 120°C (Figure 10 – B3, B4). As observed for cycling at 85°C, carbonates species are not detected on the surface of electrodes cycled or stored at 120°C.

Other XPS spectra, namely F 1s, P 2p, O 1s and Li 1s, not shown here, allow to determine the amounts of inorganic species present in the 5 nm surface layer of the negative electrode, as reported in table 7: compared to the negative electrode of the battery cycled at 60°C, the atomic percentage of LiF measured by XPS increases from 2 to 4%, and the lithium salt LiPF₆ is no longer detected. This result is consistent with the fact that LiF is formed from the degradation of LiPF₆, which is enhanced by high temperature. Table 7 exhibits an increase of the atomic percentage of phosphate/fluorophosphates species, which are also LiPF₆'s degradation products. Then, this result is consistent with the temperature increase. Changes between cycling at 60 and 85°C are significant as phosphates/fluorophosphates atomic percentage increases from 7 to 25%. As observed during cycling at 85°C, LiPF₆ is not detected on the surface of negative electrodes after cycling or storage at 120°C. The amount of LiF increases compared to cycling at 85°C. However, the atomic percentage of phosphates/fluorophosphates slightly decreases.

Table 7. Atomic percentages of inorganic species detected by XPS at the surface of the negative electrodes.

	B1 60°C	B2 85°C	B3 120°C	B4 120°C
LiF	2%	4%	8%	10%
LiPF₆	6%	Not detected	Not detected	Not detected
Phosphates/Fluorophosphates	7%	25%	21%	17%
Carbonate species	40%	Not detected	Not detected	Not detected

As a summary, between 60 and 85°C, the amount of phosphates/fluorophosphates sharply increases while carbonate species are no longer detected. LiF tends to be more deposited at 85°C. However, the major changes occur between 85 and 120°C, with a strong increase in PVdF amounts and disappearance of carbonate species. Those changes in the chemical composition of the SEI may modify the properties of the passivating film and thus partly explain the decline of the electrochemical performances of the battery at 120°C.

The SEM observations of the negative electrode (figure 12) show that the state of the surface at the negative is immediately modified after the cycle at 60°C as expected from the formation of the commonly observed solid electrolyte interphase (SEI). After a cycling at 85°C, the surface of the particles remains very similar to that observed at 60°C. On the contrary, an increase of the temperature up to 120°C induces the formation of a thicker SEI layer with also spherical particles (“balls”). Using Energy Dispersive X-ray analyses we have shown that as expected the elements detected in the SEI (next to carbon) are fluorine, oxygen and phosphorus (lithium being not detected), but also that the “balls” observed on Figure 12 are rich in fluorine (~80 wt%) and oxygen (~16 wt%) (estimation done after removal of carbon contribution).

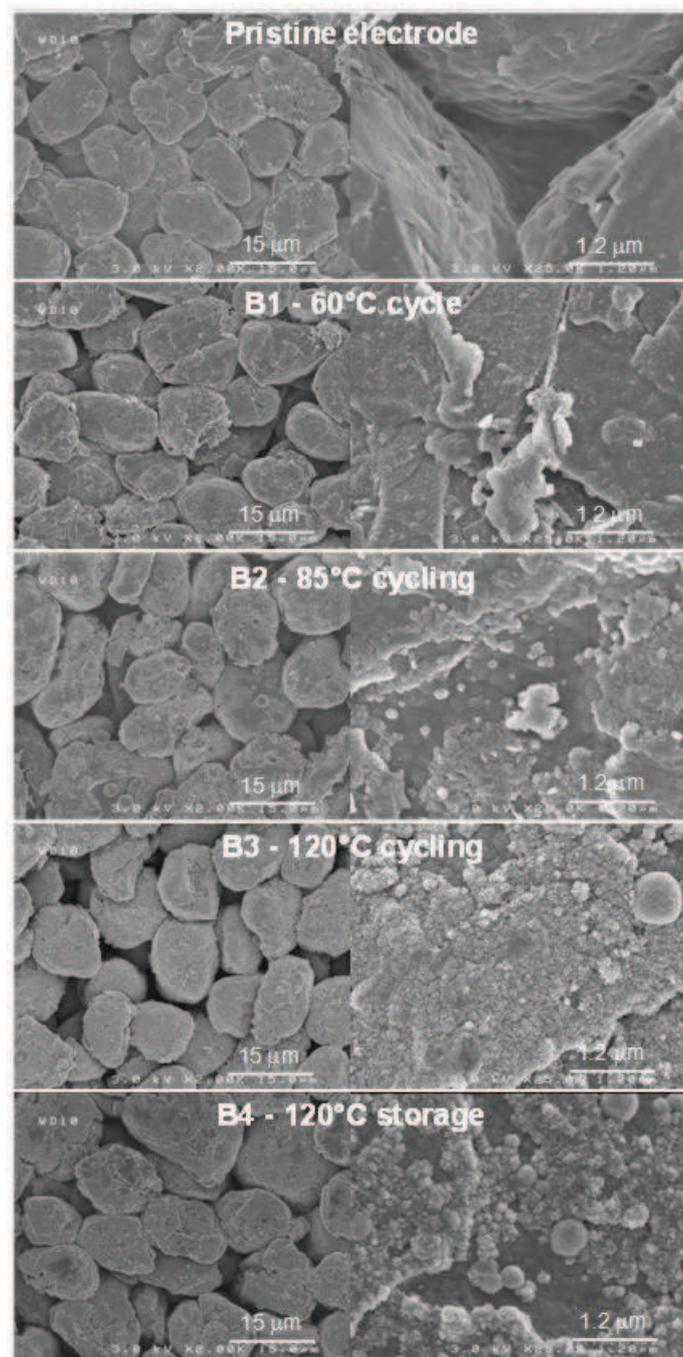


Figure 12. SEM images of negative electrodes: pristine electrode and B1, B2, B3 and B4 samples.

CONCLUSIONS

Lithium-ion batteries based on carbon (negative electrode) and NMC (positive electrode) have been studied after cycling at 85°C or cycling or storage at 120°C, in order to examine the influence of very high temperature cycling or storage on battery aging. The batteries exhibit good performances for 85°C cycling, and a reasonable capacity fading at 120°C (22%) for 29 cycles. However, batteries cycled at 120°C exhibit a strong impedance increase, most likely caused by side reactions related to high temperature.

The main phenomenon identified at 120°C is caused by the positive electrode binder PVdF: it migrates from part 1 of the positive electrode (near the surface) to create a layer mainly composed of PVdF (about 70% in the first five nanometers) at the surface of the electrode. The binder also diffuses into the electrolyte and through the separator and is deposited at the surface of the negative electrode. Decohesion of the positive electrode is suspected in the part 1 from which PVdF migrates, leading to a bad Li reintercalation in the active material as observed by ^7Li NMR.

However, in a major part of the positive electrode (part 2), XRD analysis shows that the active material NMC is well reintercalated. Analysis of negative electrodes shows a slight dissolution of the positive active material in the electrolyte. These results confirm that NMC is an appropriate material for high temperature cycling.

Several changes in the SEI are reported for 85 and 120°C cycling: carbonates species disappear from the surface layer and an increase of inorganic species (phosphates and LiF) is observed. This modification of the SEI composition layer may affect its properties and thus the battery's performances, and partly explains the capacity loss and the impedance increase at high temperature, in addition to the binder migration to the electrode surface of the positive electrode.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank ANR (Agence Nationale de la Recherche) Stock-E program (ANR-09-STOCK-E-05) for financial support.

- ^a SAFT, in: SAFT Product Specification of primary high temperature lithium battery (LSH 20-150) available on <http://www.saftbatteries.com>, 2009.
- ^b SAFT, in: SAFT Product Specification of VLM cells (Medium Power Lithium-ion cells) available on <http://www.saftbatteries.com>, 2005.
- ^c E. Markevich, E. Pollak, G. Salitra, D. Aurbach, *J. Power Sources*, 174 (2007), 1263-1269.
- ^d L. Bodenes, R. Dedryvère, H. Martinez, F. Fischer, C. Tessier, J.-P. Pérès, *J. Electrochem. Soc.*, 159 (2012), A1738-1746
- ^e A.M. Andersson, K. Edstrom, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001), A1100-A1109.
- ^f S. Muto, Y. Sasano, K. Tatsumi, T. Sasaki, K. Horibuchi, Y. Takeuchi, Y. Ukyo, *J. Electrochem. Soc.*, 156 (2009), A371-A377.
- ^g Y. Kojima, S. Muto, K. Tatsumi, H. Kondo, H. Oka, K. Horibuchi, Y. Ukyo, *J. Power Sources*, 196 (2011), 7721-7727.
- ^h . Yabuuchi, T. Ohzuku, *J. Power Sources*, 146 (2005), 636-639.
- ⁱ P. Ramadass, B. Haran, R. White, B.N. Popov, *J. Power Sources*, 112 (2002), 606-613.
- ^j S. Ma, H. Noguchi, *J. Power Sources*, 161 (2006), 1297-1301.
- ^k K. Araki, N. Sato, *J. Power Sources*, 124 (2003), 124-132.
- ^l S.S. Zhang, K. Xu, T.R. Jow, *J. Power Sources*, 159 (2006), 702-707.
- ^m C. Wang, A.J. Appleby, F.E. Little, *J. Electroanal. Chem.*, 497 (2001), 33-46.
- ⁿ M.C. Smart, B.V. Ratnakumar, J.F. Whitacre, L.D. Whitcanack, K.B. Chin, M.D. Rodriguez, D. Zhao, S.G. Greenbaum, S. Surampudi, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005), A1096-A1104.
- ^o D. Muñoz-Rojas, J.-B. Leriche, C. Delacourt, P. Poizot, M.R. Palacín, J.-M. Tarascon, *Electrochem. Comm.*, 9 (2007), 708-712.
- ^p A. Watarai, K. Kubota, M. Yamagata, T. Goto, T. Nohira, R. Hagiwara, K. Ui, N. Kumagai, *J. Power Sources*, 183 (2008), 724-729.
- ^q J. Mun, Y.S. Jung, T. Yim, H.Y. Lee, H.-J. Kim, Y.G. Kim, S.M. Oh, *J. Power Sources*, 194 (2009), 1068-1074.
- ^r F. Mestre-Aizpurua, S. Hamelet, C. Masquelier, M.R. Palacín, *J. Power Sources*, 195 (2010), 6897-6901.
- ^s Q. Hu, S. Osswald, R. Daniel, Y. Zhu, S. Wesel, L. Ortiz, D.R. Sadoway, *J. Power Sources*, 196 (2011), 5604-5610.
- ^t F. Bonhomme, P. Biensan, D. Germond, J.M. Lalluque, Patent Application EP1619741, (2004).
- ^u F. Bonhomme, D. Germond, J.M. Lalluque, P. Biensan, *International Meeting on Lithium*
- ^v F. Fischer, D. Germond, J.-P. Pérès, P. Biensan, *International Meeting on Lithium Batteries*, Tianjin, China, 22-28 June 2008, Abstract N°552 (2008).
- ^w SAFT, in: SAFT Product Specification of rechargeable high temperature lithium-ion battery (VL 25500-125) available on <http://www.saftbatteries.com>, 2009.
- ^x J. Rodriguez-Carvajal, Laboratoire Léon Brillouin. <http://www-llb.cea.fr/fullweb/powder.htm> (2004).
- ^y S. Leroy, H. Martinez, R. Dedryvère, D. Lemordant, D. Gonbeau, *Applied Surface Science*, 253 (2007), 4895-4905
- ^z R. Dedryvère, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Gireaud, J.-M. Tarascon, D. Gonbeau, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005), A689-A696
- ^{aa} R. Dedryvère, L. Gireaud, S. Grugeon, S. Laruelle, J.-M. Tarascon, D. Gonbeau, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005), 15868-15875.
- ^{bb} Y. Itou, Y. Ukyo, *J. Power Sources*, 146 (2005), 39-44
- ^{cc} N. Tran, L. Croguennec, C. Labrugère, C. Jordy, P. Biensan, C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, 153 (2006), A261-A269
- ^{dd} C. P. Grey, N. Dupré, *Chem. Rev.*, 104 (2004), 4493-4512
- ^{ee} C. Chazel, M. Ménétrier, L. Croguennec, C. Delmas, *Inorg. Chem.*, 45 (2006), 1184-1191
- ^{ff} M. Ménétrier, C. Vaysse, L. Croguennec, C. Delmas, C. Jordy, F. Bonhomme, P. Biensan *Electrochem. Sol. State Let.* 7 (2004), A140-A143

-
- ^{gg} N. Dupré, J.-F. Martin, D. Guyomard, A. Yamada, R. Kanno, R. *J. Electrochem. Soc.*, 156(5)(2009), C180.
- ^{hh} S. F. Lux, I. T. Lucas, E. Pollack, S. Passerini, M. Winter, R. Kostecki, *Electrochem. Comm.*, 14 (2012), 47-50
- ⁱⁱ J. Vetter, P. Novak, M. R. Wagner, C. Veit, K. C. Müller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, *J. Power Sources*, 147 (2005), 269-281
- ^{jj} L. Yang, M. Takahashi, B. Wang, *Electrochim. Acta*, 51 (2006), 3228-3234
- ^{kk} S. Verdier, L. El Ouatani, R. Dedryvère, F. Bonhomme, P. Biensan, D. Gonbeau, *J. Electrochemical Soc.*, 154 (2007), A1088-A1099
- ^{ll} L. El Ouatani, R. Dedryvère, J.B. Ledeuil, C. Siret, P. Biensan, J. Desbrières, D. Gonbeau ; *J. Power Sources*, 189 (2009), 72-80
- ^{mmm} D. Aurbach, B. Markovsky, A. Shechter, Y. Ein-Eli, H. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996), 3809-3820
- ⁿⁿ L. Castro, R. Dedryvère, J.B. Ledeuil, J. Breger, C. Tessier, D. Gonbeau, *J. Electrochem. Soc.*, 159 (2012), A357-A363

Conclusion

La chute de capacité et l'augmentation d'impédance marquée des accumulateurs de la Génération 2B en cyclage à 120°C par rapport aux performances observées à 85°C traduisent l'apparition de phénomènes de vieillissement intrinsèques à une telle température de fonctionnement.

L'étude de l'extrême surface de ces électrodes par XPS et l'apport des techniques mises en œuvre par l'ICMCB (RMN, DRX et MEB) ont permis de mettre en évidence plusieurs mécanismes de vieillissement associés au fonctionnement de ces batteries lithium-ion à 120°C.

La conclusion majeure de cette étude concerne le constituant identifié comme étant le composant limitant les performances à 120°C des accumulateurs étudiés : c'est le liant d'électrode positive, l'homopolymère PVdF (homopolymère 4). La procédure de préparation des échantillons pour les analyses RMN a permis de mettre en évidence l'inhomogénéité de l'électrode positive après cyclage à 120°C, puisqu'elle présente une partie superficielle qui se décolle facilement du reste de l'électrode. Les diverses analyses ont révélé qu'au cours du cyclage à 120°C, ce liant migrait de cette zone superficielle de l'électrode positive vers son extrême surface, entraînant plusieurs modifications susceptibles d'altérer les performances électrochimiques de l'accumulateur :

- La formation d'une couche de passivation à la surface de l'électrode positive très majoritairement composée de PVdF, qui explique l'augmentation d'impédance de l'accumulateur.
- La dissolution partielle du PVdF dans l'électrolyte et sa migration à travers le séparateur, entraînant un dépôt du polymère à la surface de l'électrode négative. Le PVdF participe alors à la formation de la couche de passivation à la surface de l'électrode négative (20% en pourcentage atomique dans la couche de 5 nm d'épaisseur analysée par XPS). Ce phénomène peut également expliquer l'augmentation d'impédance observée lors du cyclage à 120°C.
- La mauvaise réintercalation du matériau actif d'électrode positive $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ dans la partie superficielle de l'électrode. La migration du liant, qui assure la cohésion mécanique entre les particules de matières actives et l'additif conducteur, a probablement entraîné la décohésion de cette zone de l'électrode, limitant la percolation des ions Li^+ et donc la bonne réintercalation du matériau actif.

Il faut cependant souligner que cette étude a permis de confirmer le choix d'un matériau actif de type NMC $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$. En effet, celui-ci est réintercalé de manière effective dans une majeure partie de l'électrode positive et les analyses ont révélé une faible dissolution des métaux de transition dans l'électrolyte. Ce phénomène était en effet suspecté d'être un facteur limitant à haute température, comme dans le cas des matériaux spinelles de type LiMn_2O_4 .

b. Etude de la GENERATION 3 : vieillissement et améliorations par rapport aux générations précédentes

L'étude des mécanismes de vieillissement impactant les performances électrochimiques des accumulateurs lithium-ion de la GEN2B à 120°C a mis en évidence la nécessité d'une rupture technologique en termes de liant d'électrode positive. Dans le but de remédier au phénomène de migration du PVdF à 120°C observé lors de l'étude de la génération précédente, le liant homopolymère a été remplacé dans la GEN3 par le copolymère 4. Ce liant est un copolymère P(VdF-TFE), qui a obtenu les résultats les plus probants aux tests de gonflement au contact de l'électrolyte présentés dans le Chapitre II.

La première partie de ce paragraphe s'intéresse aux résultats électrochimiques obtenus en cyclage à 60, 85 et 120°C avec les accumulateurs de la GEN3, et aux analyses menées par XPS sur les électrodes positives et négatives.

L'objectif principal de ces analyses est d'évaluer les améliorations apportées par le nouveau liant en termes de recouvrement de l'électrode positive et de migration à la surface de l'électrode négative. La deuxième partie de ce paragraphe consiste donc en une étude comparative des trois liants étudiés au cours de cette thèse : le PVdF de référence (GEN1), le PVdF homopolymère 4 (GEN2), et le copolymère 4 P(VdF-TFE) dans cette dernière génération.

i. Etude de la GEN3

Performances électrochimiques

La Figure III. 16 présente l'évolution de la capacité des accumulateurs de la GEN3, et la Figure III. 17 leur résistance interne, en fonction du nombre de cycles et selon la température de fonctionnement. On observe une augmentation très prononcée de la résistance interne lors du cyclage à 120°C, dès les premiers cycles, ainsi qu'une chute notable de la capacité.

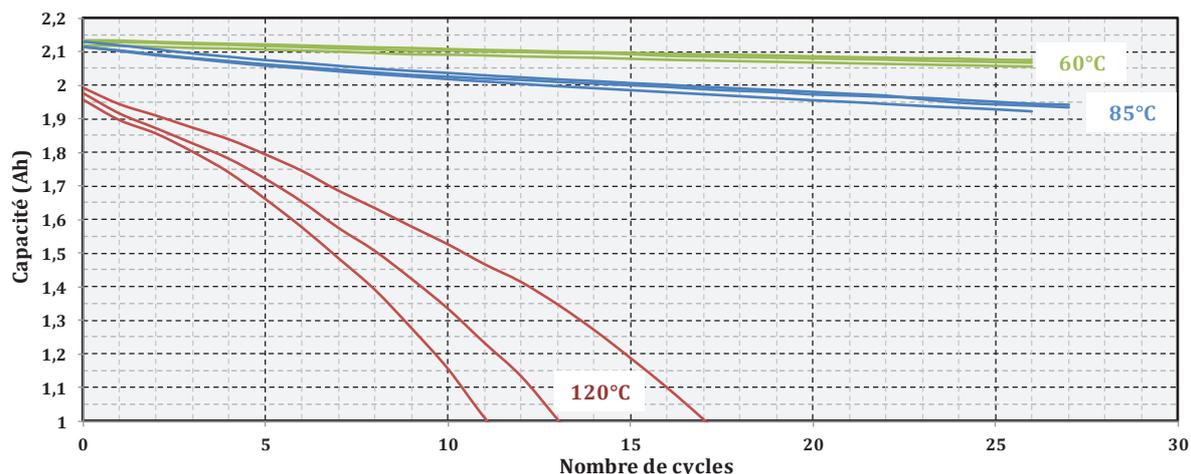


Figure III. 16. Capacité en fonction du nombre de cycles des batteries à base de copolymère 4 en cyclage à 120°C.

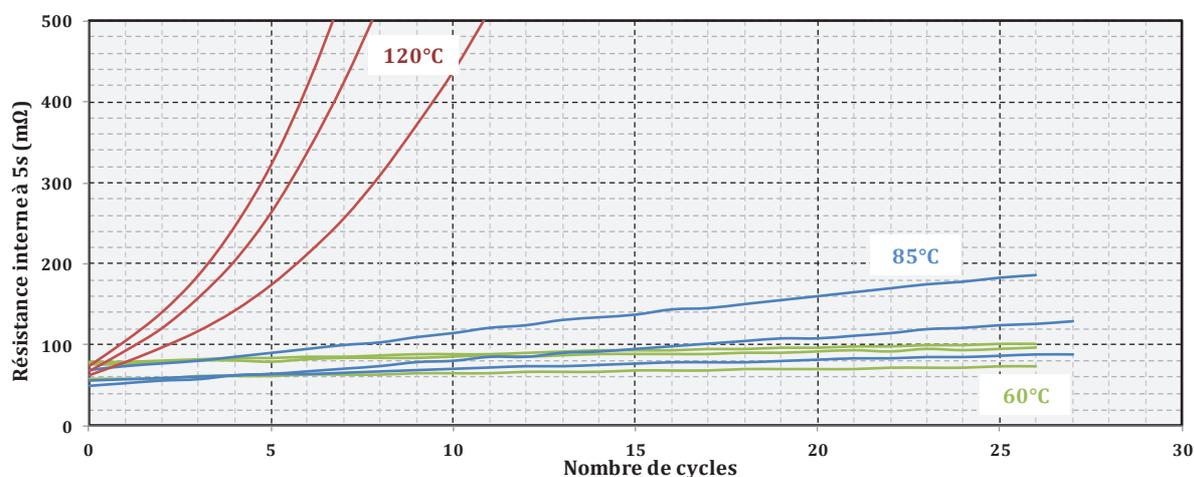


Figure III. 17. Résistance interne en fonction du nombre de cycles des batteries à base de copolymère 4 en cyclage à 120°C.

Etude de l'électrode positive

La Figure III. 18 présente les pics de cœur C 1s des électrodes positives de la GEN3 cyclées à 60, 85 et 120°C dans la fenêtre de potentiel 2,1-4,1V. Contrairement aux générations précédemment étudiées, il a été choisi de réaliser un test de cyclage supplémentaire de 15 jours à 60°C afin de comparer les effets d'un cyclage long à la température de référence par rapport au même cyclage à température élevée.

L'analyse du copolymère 4 pur, P(VdF-TFE) a révélé que le rapport d'aires entre la composante associée aux atomes de carbone $-(\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CF}_2)-$ du motif PVdF située à 286,3 eV et celle associée aux atomes de carbone $-(\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{F}_2)-$, située à 290,9 eV est d'environ 67%. Lors du traitement des spectres C 1s, une contrainte d'aire a donc été appliquée à la composante située à 286,3 eV de manière à discriminer le pic associé aux atomes de carbone dans l'environnement

\underline{C} -O qui apparaît dans la même gamme d'énergie de liaison. Sur la Figure III. 18, la composante grisée est attribuée aux atomes de carbone $-(\underline{C}H_2-CF_2)-$ du PVdF tandis que la composante hachurée (même énergie de liaison) est la somme des contributions des atomes de carbone engagés dans une liaison C-O, et de la composante associée au liant PVdF.

La composante située à basse énergie de liaison (284,2 eV) correspond aux atomes de carbone de l'additif conducteur noir de carbone. Le pic à 285 eV est associé aux atomes de carbone engagés dans des liaisons C-C et C-H, incluant le carbone de contamination. A 286,3 eV, on retrouve les deux composantes précédemment décrites attribuées aux atomes de carbone hydrogénés du liant, et aux atomes de carbone dans les liaisons C-O. Les deux pics localisés à 287,5 et 288,9 eV correspondent quant à eux aux atomes de carbone O-C-O/C=O et O-C=O respectivement. La composante à 290,9 eV est caractéristique des atomes de carbone liés au fluor dans l'environnement $-(CH_2-\underline{C}F_2)-$, signature du motif PVdF dans le copolymère P(VdF-TFE). Enfin, à plus haute énergie de liaison (environ 293 eV), on retrouve la signature associée au motif PTFE $-(CF_2-CF_2)-$ du liant. Les pourcentages atomiques des atomes de carbone pour chaque composante sont reportés dans le Tableau III. 8, ainsi que les teneurs en liant et en noir de carbone (la somme des pourcentages atomiques indiqués dans le tableau n'est pas égale à 100% car toutes les contributions ne sont pas reportées).

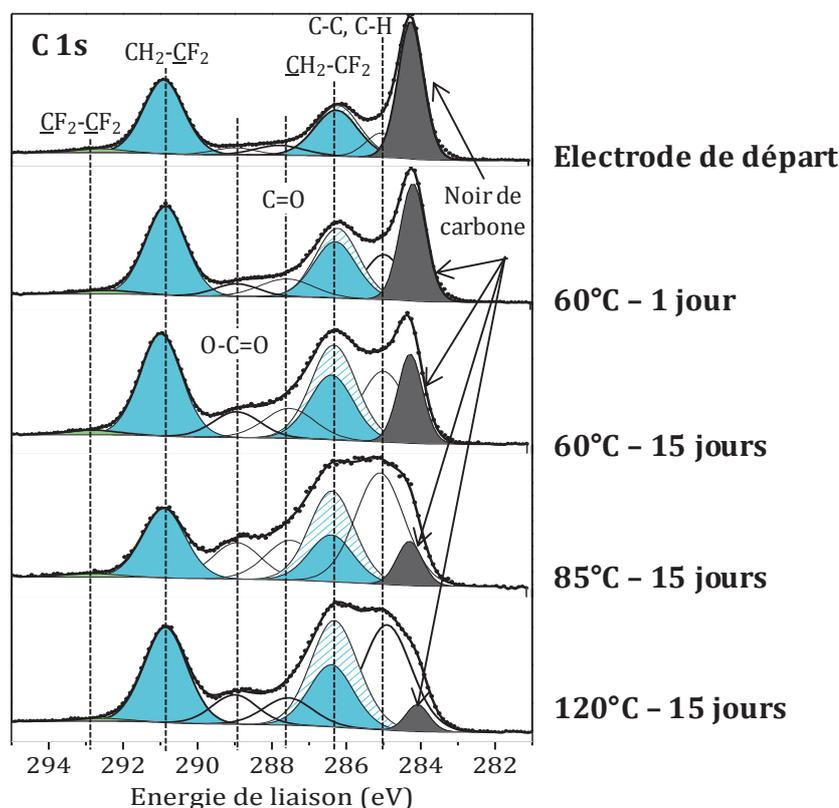


Figure III. 18. Pics de cœur C 1s de l'électrode positive de départ et des électrodes positives cyclées à 60°C (1 jour et 15 jours), 85 et 120°C (15 jours) de la GEN3.

Tableau III. 8. Pourcentages atomiques relatifs aux pics de cœur C 1s, F 1s et O 1s déterminés par XPS à la surface de l'électrode positive.

	Electrode de départ	60°C 1 jour	60°C 15 jours	85°C 15 jours	120°C 15 jours	
C 1s	Noir de Carbone	17,4	11,8	6,8	2,3	
	CH ₂ PVdF	11,6	9,5	8,8	7,4	
	CF ₂ PVdF	14,9	14	13	11,1	
	CF ₂ PTFE	1,1	0,8	0,8	0,6	0,3
F 1s	F1s P(VdF-TFE)	38,5	36	31,4	19,2	27,2
	P(VdF-TFE)	66	60	54	36	46
C 1s	C-C, C-H	3,9	6,7	9,9	17,4	13,8
	C-O	1,1	2,4	4,5	6,4	4,9
	O-C-O/C=O	2,4	3,8	4,7	6,4	3,6
	O-C=O	1,6	2,2	3,7	5,6	3,5
O 1s	NMC	2,1	1,4	1,1	0,75	0

L'observation des pics de cœur C 1s des différentes électrodes positives et de l'évolution des pourcentages atomiques indiqués dans le Tableau III. 8 révèle :

- Une nette diminution de la quantité de noir de carbone après cyclage par rapport à la quantité détectée à la surface de l'électrode brute par XPS. Cette observation traduit un recouvrement de la surface de l'électrode positive au cours des cyclages. La teneur en noir de carbone mesurée à la surface de l'électrode cyclée 15 jours à 60°C (6,8%) est moins élevée qu'à la surface de celle cyclée pendant seulement un jour à la même température (11,8%) : l'épaisseur de la couche interfaciale formée à la surface de l'électrode positive augmente avec la durée du cyclage. La comparaison entre les électrodes positives cyclées 15 jours à 60 et à 85°C montre également une diminution du pourcentage atomique du carbone attribué au noir de carbone avec la température, qui représente 3,6% de la surface de cette dernière. La même évolution est constatée pour un cyclage à 120°C (pourcentage atomique de noir de carbone : 2,3%).
- Une augmentation progressive (avec l'augmentation de la durée ou de la température de cyclage) pour les électrodes positives cyclées à 60 et 85°C des pourcentages atomiques en atomes de carbone associés à des espèces déposées à la surface de l'électrode positive (à savoir les composantes non associées au liant ou à l'additif conducteur) : C-C, C-H, C-O, O-C-O/C=O et O-C=O. Cette observation est en accord avec une diminution de la teneur en noir de carbone dans la surface analysée par XPS, puisqu'elle traduit le dépôt d'espèces carbonées à la surface de l'électrode, recouvrant les composants de l'électrode positive initiale. Après 15 jours de cyclage à 120°C (par

rapport au cyclage à 85°C), on observe à l'inverse une diminution de ces quantités, qui peut être attribuée soit à une redissolution partielle de ces espèces carbonées dans l'électrolyte, soit à leur recouvrement par un dépôt de nature différente.

- Une diminution du pourcentage atomique global en liant P(VdF-TFE) à la surface des électrodes positives cyclées à 60 et 85°C par rapport à l'électrode brute. Cependant, on note une augmentation de la quantité de liant à la surface de l'électrode cyclée à 120°C (46%) par rapport à celle cyclée à 85°C (36%). Ainsi, comme sur les systèmes à base de PVdF (homopolymère), un phénomène de migration du liant de l'électrode positive vers la surface semble apparaître lors du cyclage à 120°C, en bon accord avec la diminution des teneurs en espèces organiques oxygénées observée dans le paragraphe précédent. Ce phénomène semble cependant moins marqué que dans le cas des générations précédemment étudiées, puisque la teneur observée à 120°C ne dépasse pas celle mesurée à la surface de l'électrode brute (66%).

Les pics de cœur O 1s des électrodes positives issues des mêmes batteries sont présentés Figure III. 19. Sur le spectre de l'électrode brute, on observe à 529,4 eV la composante caractéristique des atomes d'oxygène du réseau cristallin du matériau actif NMC. Les deux pics larges à plus haute énergie de liaison (dans la gamme d'énergie 531-534 eV) traduisent la présence de carbonate de lithium à la surface des particules du matériau actif et d'autres espèces oxygénées adsorbées en surface. Sur les spectres des électrodes positives cyclées à 60, 85 et 120°C, l'aire relative du pic caractéristique du matériau NMC diminue par rapport à celle des pics associés aux espèces de surface. L'évolution du pourcentage atomique d'oxygène attribué au matériau NMC détecté par analyse XPS permet d'évaluer l'évolution du recouvrement du matériau actif après cyclage aux différentes températures. Ces pourcentages atomiques sont relevés dans le Tableau III. 8. Le pourcentage atomique d'oxygène attribué au matériau actif NMC mesuré par XPS à la surface de l'électrode positive brute est de 2,1%. Il diminue après un jour de cyclage à 60°C (1,4%). Ce pourcentage diminuant encore après 15 jours, l'augmentation de la durée de cyclage à cette température semble entraîner la formation d'un dépôt plus épais. Ceci est en bon accord avec les observations menées sur les spectres C 1s concernant l'évolution du noir de carbone : l'augmentation de la durée de cyclage entraîne un recouvrement plus important du matériau actif, ainsi que de l'additif conducteur, et donc la formation d'une couche interfaciale plus épaisse à la surface de l'électrode positive. Ce pourcentage atomique diminue encore après 15 jours de cyclage à 85°C (0,75%), tandis que le matériau actif est complètement recouvert après cyclage à 120°C. L'augmentation de la température de cyclage entraîne la formation d'une couche de passivation plus épaisse à la surface de l'électrode positive.

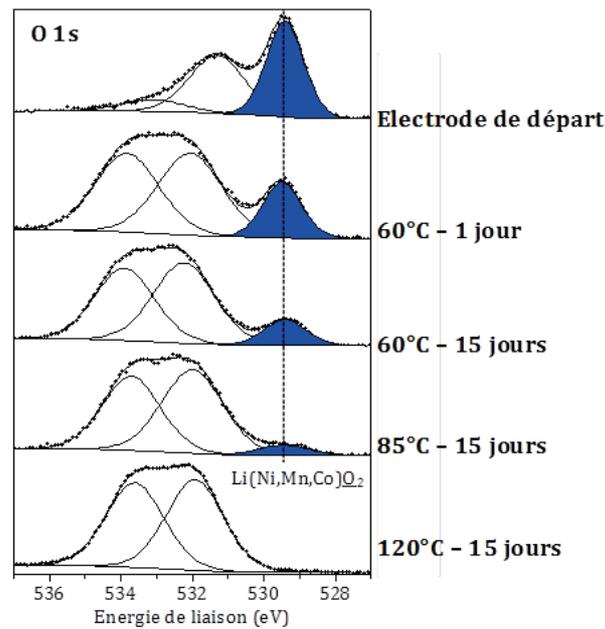


Figure III. 19. Pics de cœur O 1s de l'électrode positive de départ et des électrodes positives cyclées à 60°C (1 jour et 15 jours), 85 et 120°C (15 jours) de la GEN3.

La Figure III. 20 présente l'évolution des pourcentages atomiques en liant P(VdF-TFE), noir de carbone et en oxygène du matériau actif détectés par XPS à la surface des électrodes positives en fonction des conditions de cyclage, par rapport à leur teneur mesurée à la surface de l'électrode initiale.

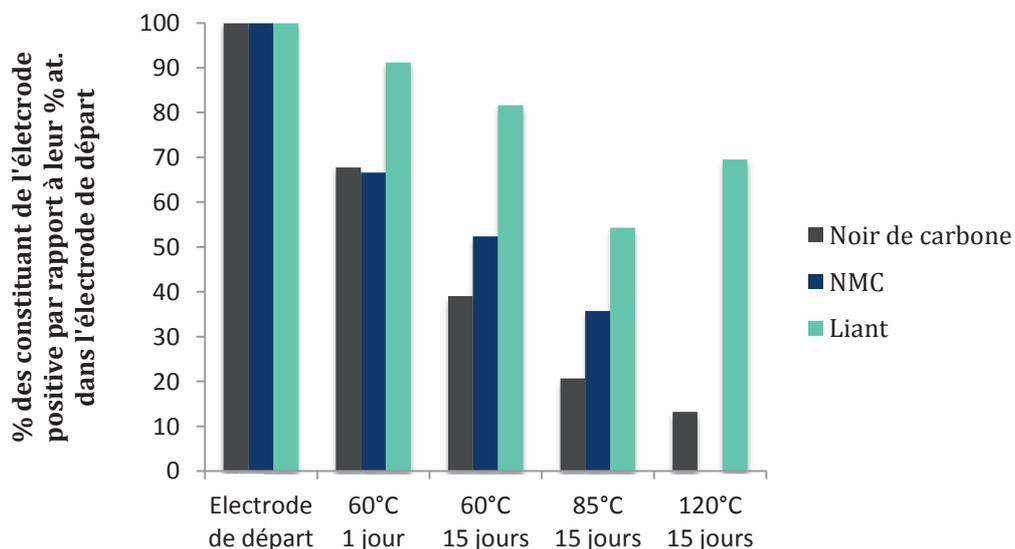


Figure III. 20. Pourcentages atomiques en noir de carbone, matériau actif et liant dans les électrodes positives cyclées de la GEN3, par rapport au pourcentage atomique mesuré dans l'électrode de départ.

La Figure III. 20 traduit la formation d'une couche de passivation plus épaisse avec l'augmentation de la durée ou de la température de cyclage, comme précédemment explicitée. La

diminution de la quantité de liant semble cependant moins marquée que pour les autres constituants de l'électrode. Après 15 jours de cyclage à 120°C, la teneur en P(VdF-TFE) augmente par rapport au cyclage à 85°C, à l'inverse des autres constituants. Ces observations traduisent un phénomène de migration du liant à la surface de l'électrode positive, qui participe au recouvrement du matériau actif et de l'additif conducteur et a priori au recouvrement partiel de la couche de passivation.

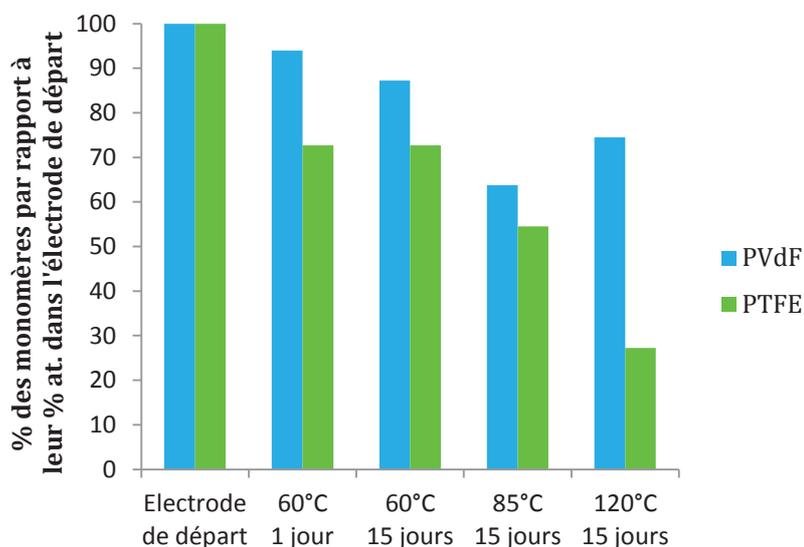


Figure III. 21. Pourcentages atomiques en carbone du motif PVdF et en carbone du motif PTFE dans les électrodes positives cyclées de la GEN3, par rapport au pourcentage atomique mesuré dans l'électrode de départ.

La Figure III. 21 présente l'évolution des pourcentages atomiques des atomes de carbone attribués au motif PVdF et des atomes de carbone attribués au motif PTFE selon les conditions de cyclage, par rapport à ceux mesurés à la surface de l'électrode positive de départ. On relève une diminution beaucoup plus marquée de la composante attribuée aux atomes de carbone du motif PTFE par comparaison avec celle attribuée aux atomes de carbone du motif PVdF. A ce stade de l'étude, nous n'avons pas d'explications à apporter à ce phénomène.

Etude de l'électrode négative

La Figure III. 22 présente les pics de cœur C 1s des électrodes négatives de la GEN3. Le spectre de l'électrode de départ est décrit en détail dans le chapitre II : la composante majoritaire située à 284 eV correspond aux atomes de carbone du graphite du matériau actif, tandis que les trois composantes à plus hautes énergies de liaison sont caractéristiques des liants utilisés à savoir le SBR (pic situé à 285 eV) et la CMC (à 286,8 et 288,5 eV).

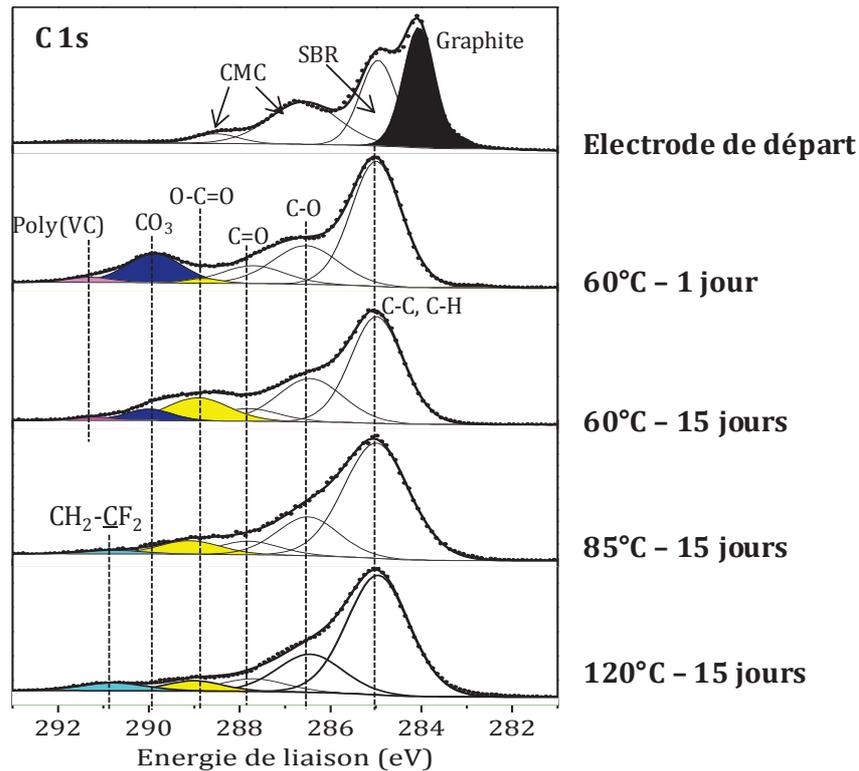


Figure III. 22. Pics de cœur C 1s de l'électrode négative de départ et des électrodes négatives cyclées à 60°C (1 jour et 15 jours), 85 et 120°C (15 jours) de la GEN3.

Le spectre C 1s de l'électrode négative après un jour de cyclage à 60°C présente de nombreuses différences avec celui de l'électrode de départ : la composante attribuée au graphite n'est plus visible sur le spectre, signifiant que le matériau actif est recouvert par une couche de passivation d'épaisseur supérieure à la profondeur d'analyse XPS d'environ 5 nm. En parallèle de la disparition du pic associé aux atomes de carbone du graphite, on remarque une augmentation de l'intensité relative de la composante située à 285 eV, attribuée aux espèces hydrocarbonées (atomes de carbone dans les environnements C-C/C-H). Les pics associés aux atomes de carbone dans les environnements C-O (286,6 eV) et O-C=O (288,8eV) qui correspondent aux environnements du carbone présent dans la CMC ne sont plus attribués au liant mais à des espèces organiques de surface constituant la SEI. En effet, une étude antérieure menée au laboratoire a démontré la réactivité du liant CMC avec les composés de l'électrolyte, entraînant la formation de nouvelles espèces après simple contact avec l'électrolyte [6]. Après un jour de cyclage, le liant CMC est donc, comme le matériau actif, recouvert d'une couche de passivation. Etant donné l'augmentation de l'intensité relative de la composante située à 285 eV, il est possible que le liant SBR ne subisse pas ce phénomène de recouvrement. Cependant, l'augmentation de cette composante est également probablement attribuable aux nouvelles espèces organiques présentes dans la SEI. Ce phénomène était par ailleurs déjà observé lors de

l'étude des générations précédentes. On relève également l'apparition de trois composantes additionnelles par rapport au spectre C 1s de l'électrode brute, situées à 287,8 ; 290,0 et 291,2 eV. La première est attribuée aux atomes de carbone dans un environnement C=O ou O-C-O [6], la seconde aux atomes de carbone dans un environnement de type CO₃. Enfin, la composante de faible intensité située à 291,2 eV a été identifiée, dans une précédente étude, comme la signature du produit de dégradation de l'additif carbonate de vinylène (VC) : le poly carbonate de vinylène [7]. Ces trois composantes additionnelles sont également attribuées aux espèces participant à la formation de la couche de passivation à la surface de l'électrode négative.

Les mêmes composantes sont observées après 15 jours de cyclage à la même température, avec toutefois une augmentation de l'intensité relative du pic associé aux atomes de carbone dans un environnement de type O-C=O, et une diminution du pic attribué aux atomes dans un environnement de type carbonate. La signature du produit de dégradation de l'additif VC est toujours détectée.

L'analyse de l'électrode négative après 15 jours de cyclage à 85°C révèle la disparition des espèces carbonates (environnement des atomes de carbone de type CO₃, observé à 290 eV) de la couche d'environ 5 nm sondée par XPS. La signature du produit poly(VC) n'est plus détectée. Enfin, on note l'apparition de la composante signature des atomes de carbone dans un environnement de type -(CH₂-CF₂)_n⁻, située à 290,9 eV.

Le spectre C 1s de l'électrode négative après 15 jours de cyclage à 120°C est semblable au précédent, avec cependant une légère augmentation de l'intensité relative de la composante située à 290,9 eV. Ces observations traduisent, comme dans le cas des générations précédentes, une migration du liant à la surface de l'électrode négative qui participe à la formation de la SEI dès 85°C.

Le Tableau III. 9 reporte les pourcentages atomiques des espèces majoritaires détectées par XPS dans la couche de passivation formée à la surface de l'électrode négative selon les conditions de cyclage, à partir de l'analyse haute résolution des pics de cœur Li 1s, C 1s, O 1s, F 1s et P 2p.

Tableau III. 9. Pourcentages atomiques des principales espèces analysées par XPS dans la SEI.

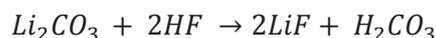
	60°C 1 jour	60°C 15 jours	85°C 15 jours	120°C 15 jours
Li₂CO₃	40,2	15,6	0	0
PVdF	0	0	2,2	6,9
Phosphates/ Fluorophosphates	6,0	5,3	10,7	15,9
LiF	1,4	1,8	3,6	10,7

A 60°C, l'augmentation de la durée de cyclage d'un jour à 15 jours entraîne une diminution importante de la teneur en carbonate de lithium dans la couche de 5 nm analysée par XPS. Au contraire, les pourcentages atomiques en phosphates/fluorophosphates (entre 5 et 6%) et en fluorure de lithium (entre 1,4 et 1,8%) restent stables.

Le cyclage à 85°C (et à 120°C) conduit à une disparition totale des carbonates de lithium de cette couche. Cette observation est en bon accord avec les études de Edström *et al.* et de Kanamura *et al.* [1, 8], qui suggèrent que Li₂CO₃ réagit avec l'acide fluorhydrique présent dans l'électrolyte, qui provient de la réaction de dégradation du sel de lithium avec l'eau :



selon le mécanisme :



L'augmentation de température favorisant la réaction de dégradation du sel d'électrolyte LiPF₆ qui produit HF, la disparition des carbonates de lithium et l'augmentation de la teneur en LiF à partir de 85°C apparaissent en bon accord avec cette hypothèse. On relève également une augmentation marquée de la teneur en espèces de type phosphates et fluorophosphates à 85 et 120°C.

En conclusion de cette étude sur la GEN3, le remplacement du liant PVdF par le copolymère 4 n'apporte de pas de changement majeur de composition des couches de passivation à la surface des électrodes. Il semble cependant que pour cette génération, le phénomène de migration du liant d'électrode positive soit limité.

ii. Etude comparative des trois liants d'électrode positive

L'objectif de l'étude de la GEN3 est d'étudier l'influence du changement de liant d'électrode positive. Le PVdF ayant été identifié comme le constituant de l'accumulateur limitant ses performances à haute température (particulièrement à 120°C), le choix s'est porté sur le copolymère P(VdF-TFE) qui a montré les résultats les plus prometteurs au test de gonflement du liant au contact de l'électrolyte (voir Chapitre II).

La migration du PVdF à l'extrême surface de l'électrode positive mise en évidence au cours de l'étude des précédentes générations se traduit par une quantité massive de liant détectée dans les 5 nm analysés par XPS (jusqu'à 70%).

L'évolution des pourcentages atomiques en liant selon la génération d'accumulateurs étudiée et les conditions de cyclage est présentée Figure III. 23.

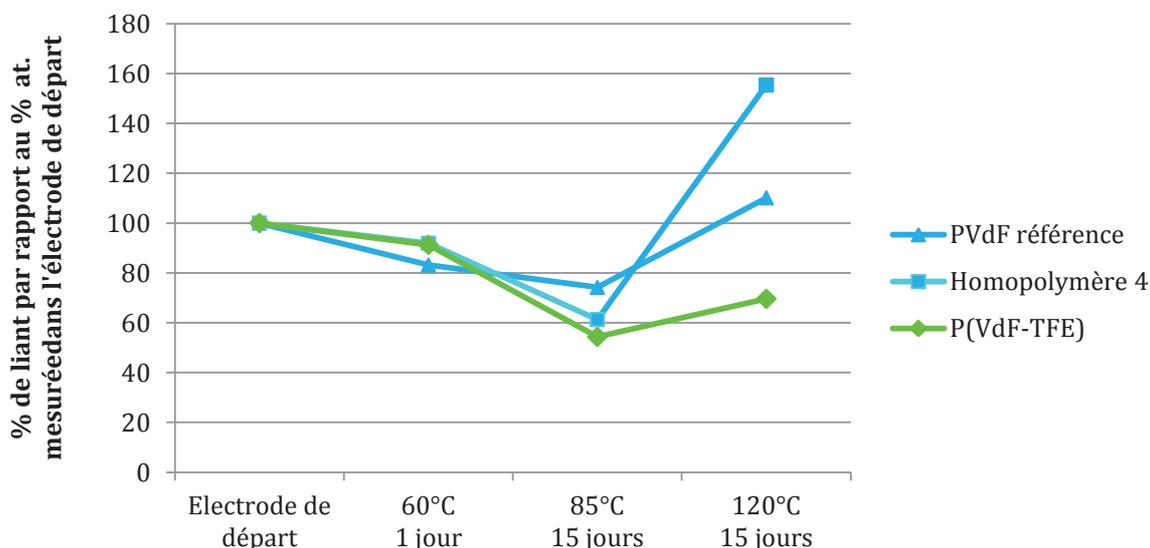


Figure III. 23. Pourcentage atomique en liant mesuré par XPS à la surface des électrodes positives cyclées de GEN1 (PVdF de référence), GEN2B (homopolymère 4) et GEN3 (copolymère) par rapport au pourcentage atomique mesuré dans l'électrode de départ.

Pour une meilleure lecture des résultats, les valeurs indiquées sur ce graphique sont rapportées au pourcentage atomique de liant mesuré à la surface de l'électrode de départ, qui est variable selon l'électrode positive analysée.

Jusqu'à une température de cyclage de 85°C, les variations entre les trois types de liants sont peu marquées : on observe une légère diminution de la teneur en PVdF ou P(VdF-TFE) à 60 et à 85°C par rapport à l'électrode de départ, attribuée à la formation d'une couche de passivation dont l'épaisseur augmente avec la température.

Après 15 jours de cyclage à 120°C, c'est le pourcentage atomique en homopolymère 4 qui présente l'augmentation la plus marquée : sa quantité atteint environ 160% de celle mesurée à la surface de l'électrode de départ. Le pourcentage atomique en PVdF de référence employé comme liant d'électrode positive pour la GEN1 subit une augmentation moins prononcée, il atteint cependant environ 110% de la quantité mesurée pour l'électrode de départ. Enfin, on note une réelle amélioration attribué au remplacement du PVdF par le P(VdF-TFE), puisque le pourcentage atomique mesuré après 15 jours de cyclage à 120°C n'atteint que 70% de la valeur mesurée pour l'électrode de départ.

Le graphique suivant (Figure III. 24) présente le même type de comparaison pour les pourcentages atomiques de liant issu de l'électrode positive détecté à la surface de l'électrode négative par XPS.

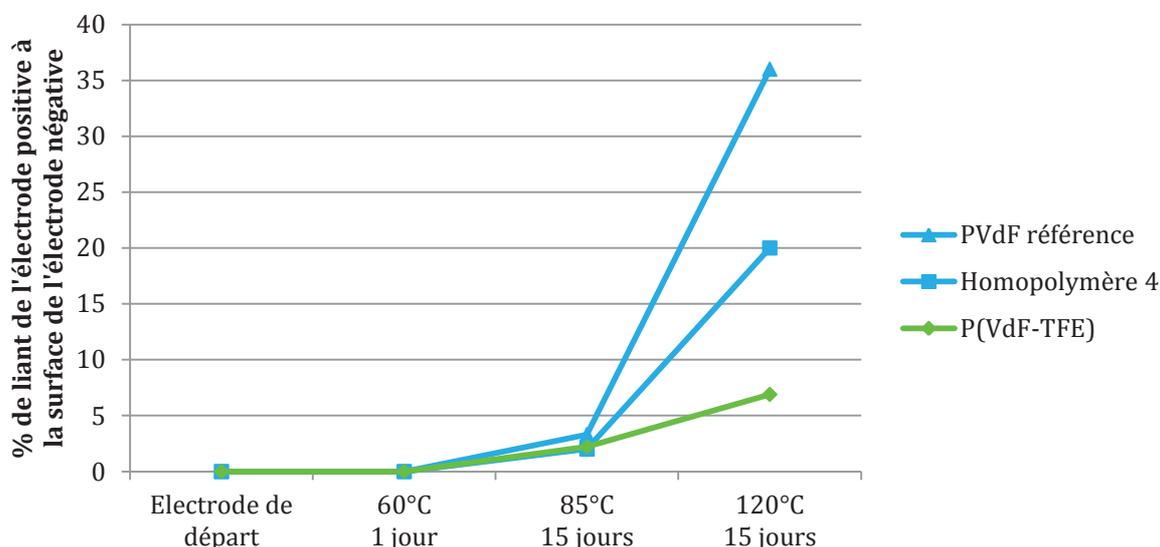


Figure III. 24. Pourcentage atomique en liant de l'électrode positive à la surface des électrodes négatives cyclées de GEN1 (PVdF de référence), GEN2B (homopolymère 4) et GEN3 (copolymère).

Pour toutes les générations étudiées, les analyses XPS n'ont révélé l'apparition du liant issu de l'électrode positive à la surface de l'électrode négative qu'à partir de 85°C. Pour les trois liants mis en œuvre, après 15 jours de cyclage à cette température, les pourcentages atomiques mesurés sont faibles (entre 2 et 3% de la surface analysée par XPS). Comme pour l'électrode positive, les différences entre les 3 liants sont plus marquées après 15 jours de cyclage à 120°C : le liant PVdF de référence (GEN1) est celui qui se dépose en plus grande quantité à la surface de l'électrode négative (35%), suivi de l'homopolymère 4 que l'on mesure à hauteur de 20% dans la couche de passivation formée à la surface de l'électrode négative. Cette différence entre les deux liants de même nature peut s'expliquer par l'écart de masse moléculaire, plus élevée pour l'homopolymère 4, qui se dissout probablement moins facilement dans l'électrolyte que le PVdF

de référence. L'amélioration observée côté électrode positive lors de l'utilisation du liant P(VdF-TFE) est également constatée pour l'électrode négative, puisqu'on mesure par XPS un pourcentage atomique de seulement 7%, par rapport aux pourcentages atomiques observés pour le PVdF de référence (36%) et l'homopolymère 4 (20%).

D'après les résultats XPS, il apparaît que le copolymère P(VdF-TFE) est le liant d'électrode positive le plus approprié pour les applications haute température. La Figure III. 25 présente l'évolution de la résistance interne des accumulateurs des trois générations employant les trois liants étudiés, en cyclage à 120°C : c'est la GEN3, qui met en œuvre le copolymère (GEN3), qui affiche l'augmentation de résistance interne la plus marquée à 120°C.

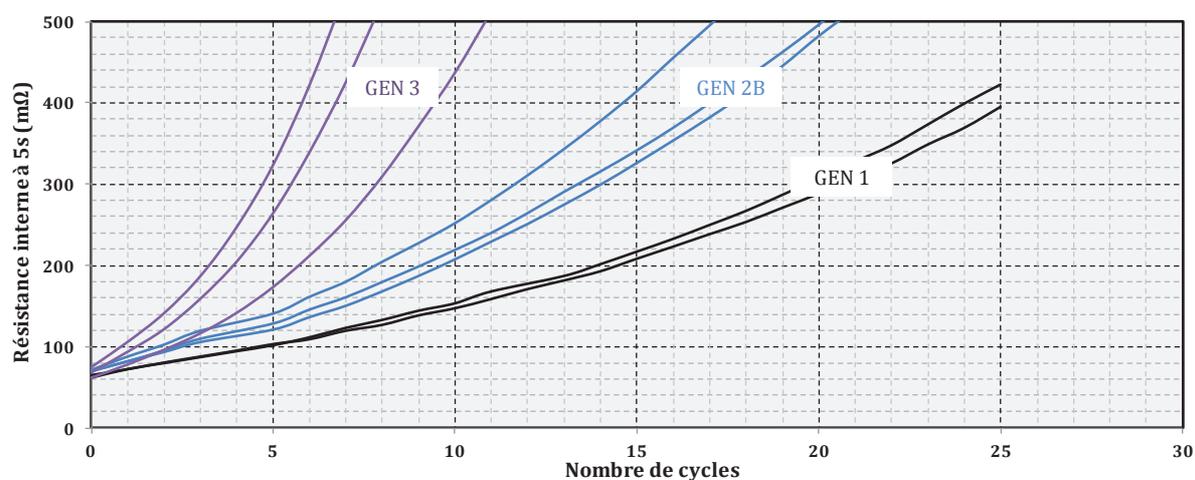


Figure III. 25. Résistance interne en fonction du nombre de cycles à 120°C pour les accumulateurs des GEN1, GEN2 et GEN3.

L'absence de corrélation entre les performances électrochimiques de la GEN3 et les améliorations observées par XPS avec le liant P(VdF-TFE) s'explique par la difficulté de mise en œuvre de ce copolymère lors de la fabrication de l'électrode positive.

Conclusion

L'étude par XPS des trois générations d'accumulateurs, qui mettent en œuvre les trois liants d'électrode positive (PVdF de référence, homopolymère 4 et copolymère 4) a révélé un phénomène de migration du liant à la surface de l'électrode, accompagné de sa dissolution dans l'électrolyte et de son dépôt à la surface de l'électrode négative. La comparaison de ces trois générations indique que ce phénomène est fortement atténué lors de l'emploi du copolymère P(VdF-TFE).

Les améliorations observées par XPS ne sont cependant pas directement corrélables avec les performances électrochimiques : en effet, c'est la GEN3, dans laquelle est mis en œuvre ce copolymère, qui présente les performances électrochimiques les plus dégradées à 120°C.

Ces résultats inattendus sont probablement dus à l'étape de formation des électrodes positives. La mise en œuvre de ce liant apparaît plus complexe du fait de sa moins bonne solubilité dans le solvant NMP que le PVdF. Sa distribution au sein de l'électrode serait moins homogène, puisqu'il tendrait à enrober préférentiellement les particules de carbone du réseau percolant. Par conséquent, les électrodes positives formées à partir de ce liant seraient plus résistives, ce qui expliquerait l'augmentation marquée de la résistance interne en cyclage.

Il semble ainsi intéressant d'améliorer le procédé de mise en forme de l'électrode positive avec ce liant pour essayer d'obtenir, à terme, de meilleures performances électrochimiques en cyclage à 120°C par rapport aux générations précédentes.

Références bibliographiques

1. A. M. Andersson, K. Edstrom, *J Electrochem. Soc.*, 2001 (148), A1100
2. E. Peled, D. Golodnitsky, C. Menachem, D. Bar-Tow, *J. Electrochem. Soc.*, 1998 (145), 3482-3486.
3. R. Dedryvère, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Gireaud, J. M. Tarascon, D. Gonbeau, *J. Electrochem. Soc.*, 2005 (152), A689-A696.
4. L. Castro, R. Dedryvère, J. B. Ledeuil, J. Breger, C. Tessier, D. Gonbeau, *J. Electrochem. Soc.*, 2012 (159), A357-A363.
5. L. El Ouatani, R. Dedryvère, J. B. Ledeuil, C. Siret, P. Biensan, J. Desbrières, D. Gonbeau, *J. Power Sources*, 2009 (189), 72-80.
6. Y. C. Lu, N. Yabuuchi, Y. Shao-Horn, *Chem. Mater.*, 2009 (21), 4408-4424.
7. L. E. Ouatani, R. Dedryvère, C. Siret, P. Biensan, S. Reynaud, P. Iratcabal, D. Gonbeau, *J. Electrochem. Soc.*, 2009 (156), A103-A113.
8. K. Kanamura, H. Tamura, Z.-i. Takehara, *J. Electroanal. Chem.*, 1992 (333), 127-142.

CONCLUSION GENERALE

L'étude présentée dans ce mémoire concerne le vieillissement d'accumulateurs lithium-ion fonctionnant à haute température. Ce travail a été développé dans le cadre du projet ANR « HT-Lion », sur la base d'une collaboration entre l'entreprise SAFT, l'ICMCB de Bordeaux et l'équipe de Chimie-Physique de l'IPREM.

Le développement des travaux exposés dans ce mémoire a été guidé par 2 objectifs principaux :

- Tout d'abord par la compréhension des mécanismes de vieillissement liés au cyclage des accumulateurs à 85 et à 120°C,
- Ensuite par l'amélioration du choix des composants de la batterie (électrolyte ou électrodes) afin d'obtenir de meilleures performances électrochimiques pour des températures de fonctionnement supérieures à 85°C.

Cette étude se base principalement sur l'exploitation des données de la Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS), l'une des techniques d'extrême surface les plus performantes pour déterminer la structure chimique et électronique des matériaux et particulièrement adaptée à l'étude des couches de passivation formées aux interfaces électrode/électrolyte.

Une telle approche nécessite le support d'études préliminaires de référence. Ceci nous a conduits à entreprendre l'analyse détaillée par XPS des différents constituants des électrodes de départ : matériau actif, liant(s) et additif éventuel. Chaque environnement a été identifié afin de servir de référence aux évolutions observées après mise en forme des électrodes, et après cyclage à haute température dans le chapitre suivant. Les électrodes complètes mises en œuvre à travers les différentes générations d'accumulateurs choisies pour ce travail ont également été caractérisées. La comparaison des résultats des analyses de chaque constituant et des électrodes de départ a révélé que les opérations de mise en forme des électrodes n'altèrent ni le matériau actif ni les liants à l'extrême surface des particules. Les analyses réalisées par l'ICMCB par Diffraction des Rayons X et par Résonance Magnétique Nucléaire sur le volume des électrodes complètent ces conclusions.

Dans la seconde partie de cette étude, nous avons examiné l'influence du cyclage à température élevée sur le vieillissement de la première génération d'accumulateurs lithium-ion sélectionnée pour ce travail.

Dans un premier temps, l'influence du cyclage à 85°C pendant 15 jours a été étudiée. Ce travail a permis de mettre en évidence certains changements concernant les couches de passivation par rapport au cyclage à 60°C : à l'interface électrode négative/électrolyte, les espèces de types carbonates, traditionnellement observées dans la SEI, ne sont plus détectées. Au contraire, les teneurs en espèces inorganiques de types phosphates et fluorophosphates augmentent avec la température. On relève également la présence du liant de l'électrode positive (PVdF) en faible quantité dans la couche de passivation formée à l'électrode négative. Par ailleurs, le film interfacial à la surface de l'électrode positive s'avère plus épais après le cyclage à 85°C par rapport à 60°C. Ces changements dans la composition et/ou l'épaisseur des couches de passivation à la surface des électrodes permettent d'expliquer la chute de capacité (-7,5% pour 26 cycles entre 2,7 et 4,1V) et l'augmentation d'impédance observées après 15 jours de cyclage à 85°C. Il faut cependant noter que pour un cyclage à cette température, la dégradation des performances électrochimiques est limitée sachant que les éléments commerciaux traditionnels ne sont pas prévus pour fonctionner au-delà de 60°C. Ces bonnes performances peuvent en partie s'expliquer par le choix adéquat du matériau actif d'électrode positive : les analyses ont en effet montré qu'à 85°C, le phénomène de dissolution des métaux, suspecté comme étant une cause possible de défaillance à haute température, est très faible, et que le matériau est réintercalé de manière effective.

Nous avons également étudié l'influence des bornes de potentiel sur les couches de passivation à température élevée : l'analyse des électrodes positives a révélé l'impact de ce paramètre sur l'épaisseur du dépôt à leur surface, conformément à des études antérieures (sur un système LiCoO₂/graphite) menées à température ambiante.

En complément de ce travail sur les mécanismes impliqués dans le vieillissement des accumulateurs à 85°C, nous avons examiné l'influence de la composition de l'électrolyte, en particulier sur les interfaces électrode/électrolyte. Dans le cadre du projet HT-Lion, un électrolyte adapté au fonctionnement dans une gamme de température [-20°C ; +85°C] a été mis au point : il était nécessaire de vérifier que les modifications apportées à l'électrolyte de départ pour un meilleur fonctionnement à froid n'entraînait pas de dégradation des couches de passivation à 85°C. Ces modifications de l'électrolyte pour un fonctionnement à basse température concernent l'augmentation de la molarité en LiPF₆, destinée à un meilleur transport des ions Li⁺, ainsi que l'ajout d'un additif différent de VC (nommé A1 pour des raisons de confidentialité). L'analyse par XPS des électrodes cyclées à 85°C avec ces paramètres modifiés a révélé que le changement de molarité en LiPF₆ (1,3 mol/L au lieu de 1,0 mol/L) n'avait pas d'influence sur l'épaisseur ou sur la composition des couches de passivation. Au contraire, le

remplacement de l'additif VC par l'additif A1 (qui a démontré son efficacité sur les performances électrochimiques à basse température) implique une modification de la composition chimique des films interfaciaux (apparition d'espèces de type oxalates) et une diminution de leur épaisseur. La chute de capacité observée à 85°C en présence de cet additif peut s'expliquer par ces résultats.

Dans un second temps, nous avons étudié l'influence du cyclage à 120°C sur le vieillissement d'une seconde génération d'accumulateurs lithium-ion : le seul changement effectué par rapport aux batteries précédentes est le liant de l'électrode positive. Le PVdF de référence mis en œuvre dans la première génération est remplacé par un homopolymère de PVdF de masse moléculaire plus élevée.

Les accumulateurs cyclés ou stockés à l'état chargé à 120°C présentent une chute de capacité associée une augmentation d'impédance marquées par rapport aux performances à 85°C, traduisant l'apparition de phénomènes propres à la température. Les principaux mécanismes de vieillissement identifiés concernent le liant PVdF.

La migration du liant de l'électrode positive à 120°C a en effet été observée et entraîne :

- Au niveau de l'électrode positive : la mauvaise réintercalation du matériau actif $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ dans la partie superficielle de l'électrode. La migration du PVdF, dont le rôle est d'assurer la cohésion mécanique entre les particules de matières actives et l'additif conducteur, semble avoir entraîné la décohésion de cette zone de l'électrode, limitant l'insertion des ions Li^+ dans le matériau actif.
- A l'interface électrode positive/électrolyte : la formation d'une couche de passivation majoritairement constituée de PVdF.
- A l'interface électrode négative/électrolyte : le PVdF participe à la formation de la couche de passivation à la surface de l'électrode négative, après dissolution partielle dans l'électrolyte et migration à travers le séparateur.

L'ensemble de ces phénomènes explique la chute de capacité et l'augmentation d'impédance observées en cyclage à 120°C.

Il faut cependant noter que, comme à 85°C, le choix d'un matériau de type $\text{Li}(\text{Ni,Mn,Co})\text{O}_2$ s'avère approprié pour un fonctionnement à très haute température. Il est en effet réintercalé de manière effective dans une majeure partie de l'électrode positive et les analyses ont révélé la faible dissolution des métaux de transition dans l'électrolyte.

Enfin, après avoir mis en évidence que le composant limitant les performances à 120°C des accumulateurs étudiés était le liant d'électrode positive, le PVdF a été remplacé par le copolymère P(VdF-TFE) dans une troisième génération. L'analyse par XPS des électrodes positives et négatives après cyclage à 120°C a montré que les phénomènes liés à migration du liant observés pour les générations précédentes étaient fortement atténués lors de l'utilisation de ce copolymère.

Les résultats XPS ne sont pourtant pas corrélables aux performances électrochimiques : c'est en réalité cette génération qui présente les moins bons résultats, en termes de chute de capacité et d'augmentation d'impédance, en cyclage à 120°C. Ceux-ci s'expliquent probablement par les difficultés de fabrication des électrodes positives liées à l'implantation d'un nouveau liant dans le procédé.

A l'issue de ce travail, nous avons identifié plusieurs mécanismes impliqués dans le vieillissement « accéléré » des accumulateurs Li-ion lors d'un fonctionnement à haute température. Le cyclage à 85°C entraîne la modification de la composition des couches de passivation, qui n'implique qu'une baisse modérée des performances électrochimiques. Le fonctionnement à 120°C est beaucoup plus sévère pour ces accumulateurs, et l'amélioration de leurs performances nécessite un changement de liant d'électrode positive.

Une meilleure connaissance des mécanismes mis en jeu au niveau des matériaux actifs mais également des interfaces électrode/électrolyte à haute température ouvre plusieurs perspectives de travail. Celles-ci pourront concerner :

- Une optimisation du procédé de fabrication des électrodes positives avec le liant copolymère P(VdF-TFE), afin d'obtenir des électrodes homogènes et de grammage suffisant, devrait permettre l'amélioration des performances électrochimiques,
- L'utilisation de matériaux actifs et d'électrolyte ayant récemment prouvé leurs propriétés à haute température : les phosphates de fer (électrode positive), les titanates (électrode négative) et les liquides ioniques (électrolyte).

ANNEXE

LA SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE A
RAYONNEMENT X
(XPS)

La spectroscopie de photoélectrons occupe une place unique parmi les techniques modernes d'étude de la matière, de part la diversité de ses applications et l'abondance des informations qu'elle procure. Dans le cas des solides, elle offre un haut degré de sélectivité pour les couches de surface (environ 5 nm), ce qui peut représenter un avantage comme un inconvénient (selon le cas). Les potentialités de la méthode pour la caractérisation des structures et des propriétés électroniques proviennent tant de l'examen des pics de cœur et de leurs structures satellites que de l'étude des bandes de valence.

1. Principe général de la photoémission

La spectroscopie de photoélectrons à rayonnement X analyse les électrons émis par un échantillon soumis à un rayonnement X. L'application de la loi de conservation d'énergie permet de relier l'énergie cinétique E_{cin} à l'énergie de liaison E_l ou potentiel d'ionisation du photoélectron k :

$$h\nu + E_i^k(N) = E_f^k(N-1) + E_{cin}(k)$$

$$E_{cin}(k) = h\nu - E_l$$

$$\text{avec } E_l = E_f^k(N-1) - E_i^k(N)$$

E_{cin} est l'énergie cinétique du photoélectron

E_i et E_f sont les énergies totales du système dans les états initial (N électrons) et final ($N-1$ électrons) de la photoémission

$h\nu$ est l'énergie du photon – en XPS, des rayons X d'énergie assez faible sont utilisés ($AlK\alpha = 1486,6$ eV ; $MgK\alpha = 1253,6$ eV).

Les spectres fournissent la distribution énergétique des photoélectrons. L'observation d'un pic résulte de l'existence d'un état final ionisé séparé de l'état initial neutre par une quantité définie comme étant l'énergie de liaison E_l de l'électron.

Le principe de la mesure consiste à déterminer l'énergie cinétique du photoélectron. Tous les éléments, à partir du lithium, peuvent être analysés.

Après la photoionisation, le système final ionisé peut retourner à l'état fondamental selon deux processus :

-
- L'effet Auger : un électron d'une orbitale plus externe comble la valence laissée par le photoélectron et communique l'énergie libérée à un autre électron plus externe, éjecté à son tour de l'ion ;
 - La fluorescence X : un électron d'une orbitale plus externe comble, là aussi, la vacance laissée par le photoélectron – cette désexcitation du système se traduit par l'émission de rayons X.

L'effet Auger se rencontre le plus souvent pour les atomes légers ($Z < 35$), tandis que la fluorescence X est plus probable pour les atomes lourds.

2. Mesure expérimentale de l'énergie de liaison

La dispersion des valeurs reportées pour les énergies de liaison des niveaux électroniques de composés semblables est souvent importante [1,2]. Cette observation met en évidence la difficulté de mesurer des énergies de liaison absolues principalement dans le cas de composés non conducteurs.

Pour un conducteur, en contact électrique avec le spectromètre, la situation est simplifiée par l'égalisation des niveaux de Fermi, qui sont utilisés comme niveau de référence (Figure A. 1).

$$E_l = h\nu - E_{cin} - \Phi_{spectromètre}$$

Mentionnons que $\Phi_{spectromètre}$ est une constante ; on l'élimine facilement en observant la densité d'états au niveau de Fermi et en fixant le zéro de l'échelle d'énergie.

Le problème posé par les échantillons isolants est double [3,4,5] (Figure A. 2):

- La création d'une charge résiduelle et non homogène à la surface de l'échantillon suite à la photoionisation élargit les pics et les déplace vers des énergies de liaison apparentes plus élevées. Un flux d'électrons de faible énergie, produit par un canon (*flood gun*), uniformise et diminue cette charge, mais le point de neutralisation est difficilement déterminé, et l'échantillon se charge généralement négativement ;

- Les niveaux de Fermi de l'échantillon et du spectromètre ne sont pas en équilibre ; il s'en suit une différence entre la valeur d'énergie de liaison mesurée dans le spectromètre (E_1 mesurée) et la valeur réelle dans l'échantillon (E_1 exacte) :

$$\text{dans le spectromètre} \quad E_1 \text{ mesurée} = h\nu - E_{\text{cin}} - \Phi_{\text{spectromètre}}$$

$$\text{par rapport à l'échantillon} \quad E_1 \text{ exacte} = h\nu - E_{\text{cin}} - \Phi_{\text{échantillon}} + \Phi^*$$

$$\begin{aligned} E_1 \text{ exacte} - E_1 \text{ mesurée} &= \Phi^* - \Phi_{\text{échantillon}} + \Phi_{\text{spectromètre}} \\ &= \Phi^* + \Phi_{\text{contact}} \end{aligned}$$

Φ^* est l'énergie nécessaire pour amener l'électron du niveau du vide de l'échantillon au niveau du vide du spectromètre.

$$\Phi_{\text{contact}} = \Phi_{\text{spectromètre}} - \Phi_{\text{échantillon}}$$

L'énergie de liaison mesurée diffère de l'énergie de liaison dans l'échantillon par des grandeurs dépendant de l'échantillon et des conditions expérimentales. Il est donc nécessaire d'opérer par calibration interne. Les expérimentateurs se réfèrent fréquemment à la raie 1s du carbone de contamination posée à 285 eV mais cette valeur peut fluctuer selon le spectromètre, le support utilisé (*etc.*) ; d'autres calibrages sont utilisés tel le dépôt d'un film mince d'or ou l'addition d'un composé inerte (hexatriacontane).

Le calibrage des échantillons isolants est donc un problème complexe dont on peut s'affranchir au mieux en effectuant des études comparatives avec des travaux réalisés selon la même systématique.

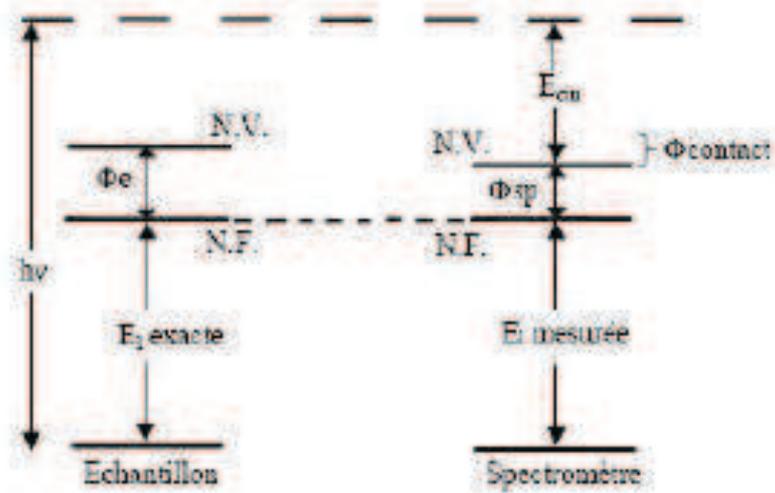


Figure A. 1. Diagrammes des niveaux d'énergie pour des expériences XPS (NV : niveau du vide, NF : niveau de Fermi) pour un échantillon conducteur.

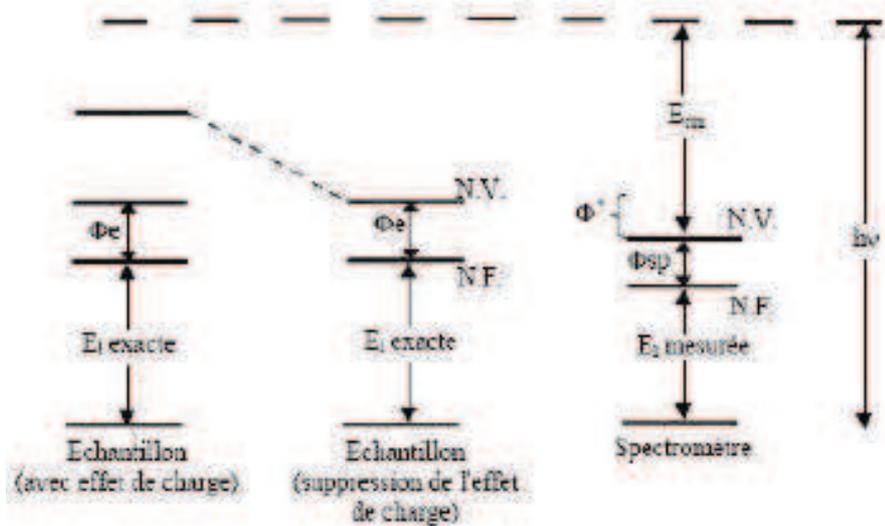


Figure A. 2. Diagrammes des niveaux d'énergie pour des expériences XPS (NV : niveau du vide, NF : niveau de Fermi) pour un échantillon isolant.

3. Pics de cœur

a. Caractéristiques générales

Le spectre de photoélectrons induits par rayons X se divise en deux régions : les pics de cœur et la bande de valence. Les pics de cœur correspondent à l'ionisation de niveaux profonds à caractère fortement atomique ; ils émergent d'un fond continu résultant des collisions inélastiques subies par certains électrons au cours de leur trajet dans le solide. Le nombre de pics de cœur accessibles pour un élément donné est fonction de l'énergie excitatrice ; les sources généralement utilisée ($AlK\alpha$, $MgK\alpha$) permettent l'analyse d'au moins un pic de cœur pour tous les éléments à partir du lithium.

Dans la deuxième rangée du tableau périodique, qui renferme les atomes constitutifs des composés organiques (carbone, azote, oxygène, fluor), seul le niveau 1s se situe dans la région des pics de cœur. Les éléments de la rangée suivante, dont le soufre et le chlore, offrent quant à eux des possibilités plus étendues. Cependant, la raie 2p est de loin la plus étudiée. Elle apparaît en effet plus fine que son homologue 2s, et permet ainsi une analyse plus précise de l'énergie de liaison et une mise en évidence plus aisée de l'existence de différentes contributions.

A ce stade, il nous paraît intéressant de décrire brièvement les facteurs influençant la largeur de raie. On peut distinguer les facteurs liés à l'appareillage utilisé, et ceux qui sont intrinsèques au processus de photoémission. Ainsi, la largeur finale du signal XPS peut dépendre de la largeur de la distribution en énergie des photons incidents. La raie excitatrice $K\alpha$ de l'aluminium présente des satellites $\alpha_{3,4}$ et β . L'utilisation d'un monochromateur permet de sélectionner la raie $K\alpha_{1,2}$ et de diminuer sensiblement sa largeur naturelle. D'autre part, la largeur de la raie résultat du processus de photoémission est reliée, par le principe d'incertitude d'Heisenberg, au temps de vie de l'état ionisé :

$$\Delta E = \hbar/\Delta t$$

Donc, plus la vacance électronique est instable (Δt petit), plus on observe un élargissement du signal. La photoionisation des couches électroniques de plus en plus profondes d'un atome conduit à des états ionisés dont le temps de vie devient de plus en plus court. Il en résulte un élargissement graduel des raies. En conséquence, l'analyse XPS se révèle généralement la plus fructueuse pour le niveau de cœur le plus externe. Ainsi se justifie le choix de la raie 2p pour les éléments de la troisième rangée.

b. Déplacement chimique

La principale information tirée de l'étude d'un pic de cœur est sa position sur l'échelle d'énergie de liaison. La comparaison avec des composés de référence permet de déterminer les déplacements chimiques. Ainsi, dans le cas d'une liaison entre deux atomes d'électronégativités différentes, la densité électronique de valence se trouve déplacée vers l'atome électroattracteur. Extraire un électron d'un environnement appauvri en énergie requiert plus d'énergie. L'énergie cinétique du photoélectron issu de l'atome électropositif est donc diminuée : il apparaît sur le spectre un pic à une énergie de liaison plus élevée. Inversement, la photoionisation d'un atome polarisé négativement se traduit par un déplacement vers les faibles énergies de liaison.

Voici à titre d'exemple quelques valeurs de déplacement chimique pour les dérivés sulfurés :

Composé	E_l S $2p_{3/2-1/2}$ (eV)	ΔE_l ($2p_{3/2}$) eV
Na ₂ S	160,0 – 161,2	-4
Li ₂ S	160,7 – 161,9	-3,3
GeS ₂	162,8 – 164,0	-1,2
SiS ₂	163,0 – 164,2	-1
S₈ (référence neutre)	164,0 – 165,2	0
SO ₄ ²⁻	168,5	+ 4,5

Le plus fréquemment, les variations de déplacement chimique sont discutées de façon qualitative sur la base de propriétés liées à l'état initial (atome porteur d'une charge plus ou moins importante par rapport à une référence neutre).

Parmi les approches théoriques développées pour estimer ces effets, la plus rigoureuse découle de la définition même de l'énergie de liaison et consiste à évaluer, pour chaque site considéré, caractérisé par un environnement chimique donné, les énergies totales des états final ionisé et initial neutre :

$$E_l = E_f - E_i$$

Le déplacement chimique s'exprime alors tout simplement comme une différence d'énergie de liaison ΔE_l .

Toutefois, ce type de calcul, qui prend en compte le phénomène de relaxation ou de réorganisation électronique de l'ion suite à la photoionisation, demeure limité à des systèmes excessivement simples et n'est que très rarement utilisé compte tenu en particulier de la difficulté d'accès aux énergies des états ionisés de cœur.

A côté des approches basées sur l'évaluation directe de l'énergie de liaison, les modèles d'évaluation qui ont été utilisés sont les modèles de potentiel [6,7].

Dans ce cadre, l'expression commune pour traduire le déplacement chimique du niveau d'un atome A porteur d'une charge nette $q_A \neq 0$ par rapport à sa position dans un atome A de charge nulle est :

$$\Delta E_l = kq_A + V_B$$

- Le 1^{er} terme correspond à la variation d'énergie potentielle électrostatique ressentie au niveau de cœur suite à la distribution électronique dans les couches de valence ;
- Le 2^{ème} terme représente la différence dans le potentiel électrostatique résultant de la distribution de charges de tous les autres atomes dans l'environnement du site ionisé. On l'exprime souvent comme :

$$V_B = e^2 \cdot \sum_{B \neq A} \frac{q_B}{r_{AB}}$$

Bien qu'ils ne considèrent que la polarisation dans l'état initial et ignorent la polarisation dynamique propre à l'état final, ces modèles de potentiel ont été utilisés avec succès. Il convient de noter comme nous l'avons déjà signalé que les applications les plus courantes concernent des corrélations qualitatives $\Delta E_l \propto \sqrt{q_A}$.

c. Couplage spin-orbite

En termes de couplage de Russel-Saunders, le moment angulaire total J d'un électron sur une couche donnée est défini par la relation :

$$J = L \pm S$$

Le couplage spin-orbite est responsable de l'éclatement des raies en deux composantes sauf la raie s puisque $L=0$ pour ce niveau. Les intensités de ces deux composantes sont fixées par la règle de multiplicité $2J + 1$. Ainsi, pour le niveau de cœur 2p de l'atome de soufre, la composante $2p_{3/2}$ est théoriquement deux fois plus intense que la composante $2p_{1/2}$; expérimentalement, ce rapport est voisin de 2.

D'une manière générale, l'éclatement des pics d'un niveau électronique (différent du niveau s) est une grandeur intrinsèque de l'élément étudié et unique pour chaque niveau électronique. Ainsi, l'éclatement entre les composantes S $2p_{3/2}$ et S $2p_{1/2}$ est de l'ordre de 1,2 eV.

d. Effets d'état final

i. Relaxation

Si on suppose que le système ne réagit pas à la photoionisation, c'est-à-dire que l'énergie des niveaux électroniques n'est pas affectée par le départ d'un électron (concept des orbitales « gelées »), l'énergie de liaison du photoélectron correspond, au signe près, à l'énergie du niveau dont il provient, ε , calculée pour le composé neutre :

$$E_l = -\varepsilon$$

Dans la réalité, l'état final « gelé » n'est pas le plus stable ; les niveaux électroniques se réarrangent vers un état final « relaxé ». Le phénomène est suffisamment rapide (10^{-16} secondes) pour que l'électron émis « récupère » l'énergie gagnée. La relaxation est donc prise en compte dans la mesure. Ainsi, dans le cas d'un solide, l'expression détaillée de l'énergie de liaison E_l par rapport au niveau de Fermi s'écrit :

$$E_l = -\varepsilon - R_{intra\ at.} - R_{intra\ mol.} - R_{extra.} - \Delta E_{relat.} - \Delta E_{corr.} - \Phi_s$$

R_{intra at.} *Energie de relaxation atomique ; elle provient d'une stabilisation du système apportée par les orbitales de l'atome ionisé*

R_{intra mol.} *Energie de relaxation moléculaire associée à la stabilisation apportée par tous les atomes (autres que celui ionisé) constituant la molécule*

R_{extra.} *Energie de relaxation extramoléculaire spécifique à l'état solide. Elle résulte de la contribution des molécules voisines dans la stabilisation du système ionisé*

$\Delta E_{relat}, \Delta E_{corr.}$ Différences d'énergie de corrections relativistes et de corrélation entre les états initial et final

Φ_S Fonction de travail ou travail d'extraction du solide (différence entre le niveau du vide – référence pour l'obtention de la grandeur théorique E – et le niveau de Fermi – zéro de l'échelle des énergies de liaison en XPS).

A titre d'exemple et considérant les termes ΔE_{relat} et $\Delta E_{corr.}$ négligeables devant les autres, l'évaluation de ces termes dans le cas du niveau C 1s du benzène [8] a conduit aux résultats suivants :

$$R_{intra\ at.} \approx 13,7\ \text{eV} \quad R_{intra\ mol.} \approx 2,0\ \text{eV} \quad R_{extra.} \approx 1,9\ \text{eV} \quad \Phi_S \approx 4,1\ \text{eV}$$

ii. Raies additionnelles

Dans un processus de photoionisation, le pic primaire (généralement le plus intense) correspond au passage d'un état fondamental neutre à un état fondamental ionisé (qui bénéficie de l'intégralité de l'énergie de relaxation) :



Parmi les raies additionnelles les plus fréquemment rencontrées, on trouve les structures en multiplet et les raies « shake-up » ou « shake-off » liées aux phénomènes intrinsèques d'état final.

Structures en multiplet

Lorsque le système initial est à couche ouverte, plusieurs états finals existent suite au couplage entre les électrons non appariés de valence et l'électron de cœur non apparié résultant de la photoémission.

Ainsi, l'éjection d'un électron du niveau de cœur 3s de Co^{2+} (cf Figure A. 3a)) possédant des électrons « d » non appariés, conduit à deux états finals d'énergies différentes selon que le spin de l'électron célibataire de cœur est identique ou de signe opposé aux électrons de valence non appariés (cf Figure A. 3b)).

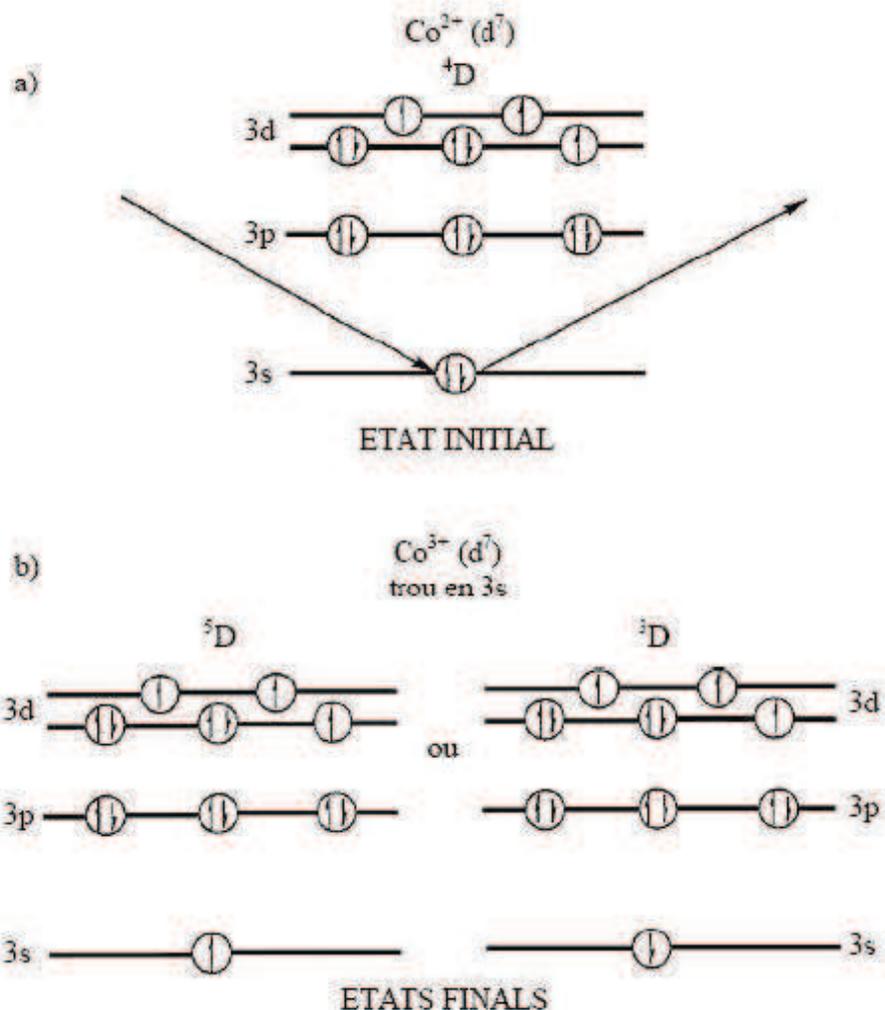


Figure A. 3. Schéma de structures en multiplet (ou "multiplet splitting") : a) état initial et b) états finals.

Satellites multiélectroniques

Lors du phénomène de photoionisation, des processus à deux électrons ont une certaine probabilité à se produire. Cela se traduit par l'apparition de pics satellites, à côté du pic principal, situés vers les faibles énergies cinétiques. Quand la photoexcitation d'un électron de cœur est accompagnée de la promotion d'un électron de valence vers un niveau non occupé, c'est un satellite « shake-up » ; si c'est vers un continuum d'états non liés, il y a double ionisation et on parle de satellite « shake-off ». Les transitions shake-up sont généralement considérés comme un transfert de charge métal-ligand. Elles sont gouvernées par des règles de sélection monopolaire (transferts de charge entre des orbitales de même symétrie).

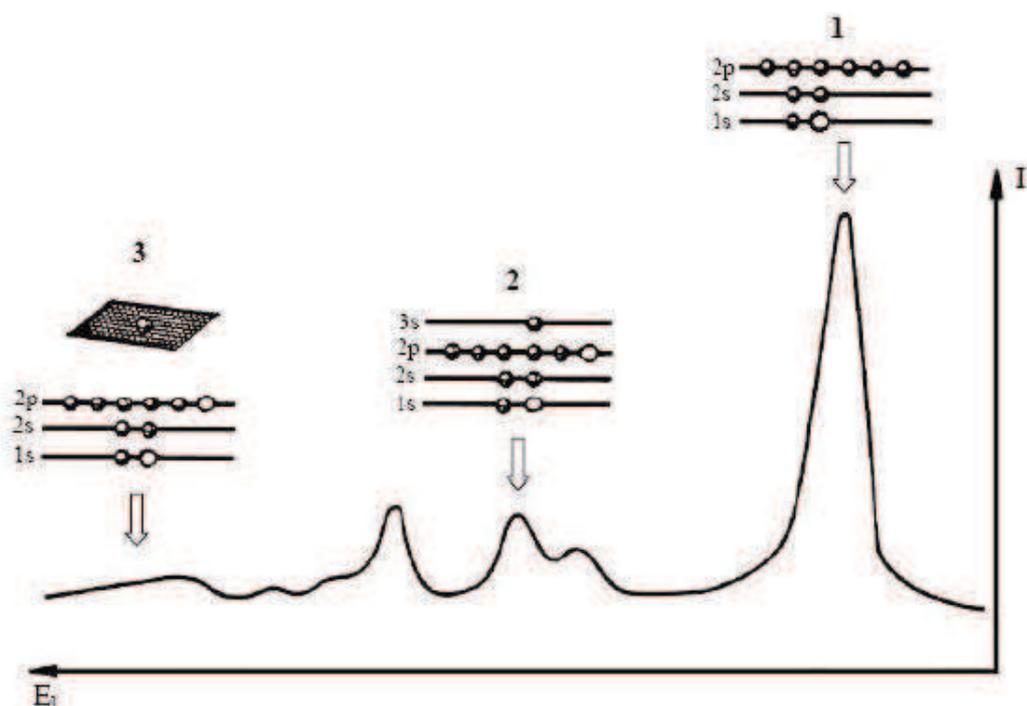


Figure A. 4. Mécanisme d'apparition des raies satellites : 1) pic principal, 2) raies satellites shake-up et 3) raies satellites shake-off

e. Intensités

L'étude des intensités des pics de cœur ouvre la possibilité d'analyse quantitative par spectroscopie de photoélectrons. Cette opération nécessite la prise en compte de nombreux facteurs, parmi lesquels on retrouve de nouveau des paramètres intrinsèques du composé étudié et d'autres fixés par le type d'appareillage utilisé.

Parmi les premiers figurent la section efficace σ , qui reflète la probabilité de photoémission. Cette grandeur, caractéristique d'un niveau donné dans un atome donné, a été déterminée théoriquement pour tous les éléments du tableau périodique [9].

L'intensité du signal photoélectrique dépend également de l'épaisseur de la couche superficielle d'où peuvent s'échapper les électrons. Ce facteur est relié à la notion de libre parcours moyen λ , qui définit la distance moyenne que peut parcourir le photoélectron dans la matière sans subir de choc inélastique. Généralement, on estime que plus de 95% des électrons contribuant aux pics du spectre –par opposition au fond continu- proviennent d'une profondeur inférieure à 3λ . L'influence du libre parcours moyen sur l'intensité réside dans le fait qu'il dépende de l'énergie cinétique du photoélectron. Cette dépendance, illustrée par la Figure A. 5,

montre que dans la gamme d'énergie utilisée en XPS (100-1500 eV), le libre parcours moyen augmente avec l'énergie cinétique [10]. Ceci implique que, pour un même composé, les niveaux de cœur les moins liés (E_{cin} élevée) sont mieux représentés sur le spectre que les niveaux les plus profonds. De même, l'analyse des niveaux de cœur profonds (E_{cin} faible donc λ faible) est plus spécifique de l'extrême surface, alors que les spectres de valence sont relativement plus représentatifs de la masse du composé. Cependant, même dans les cas limites, la profondeur d'échappement maximale ne dépasse pas 100 Å, ce qui classe la spectroscopie de photoélectrons parmi les techniques de caractérisation de surface.

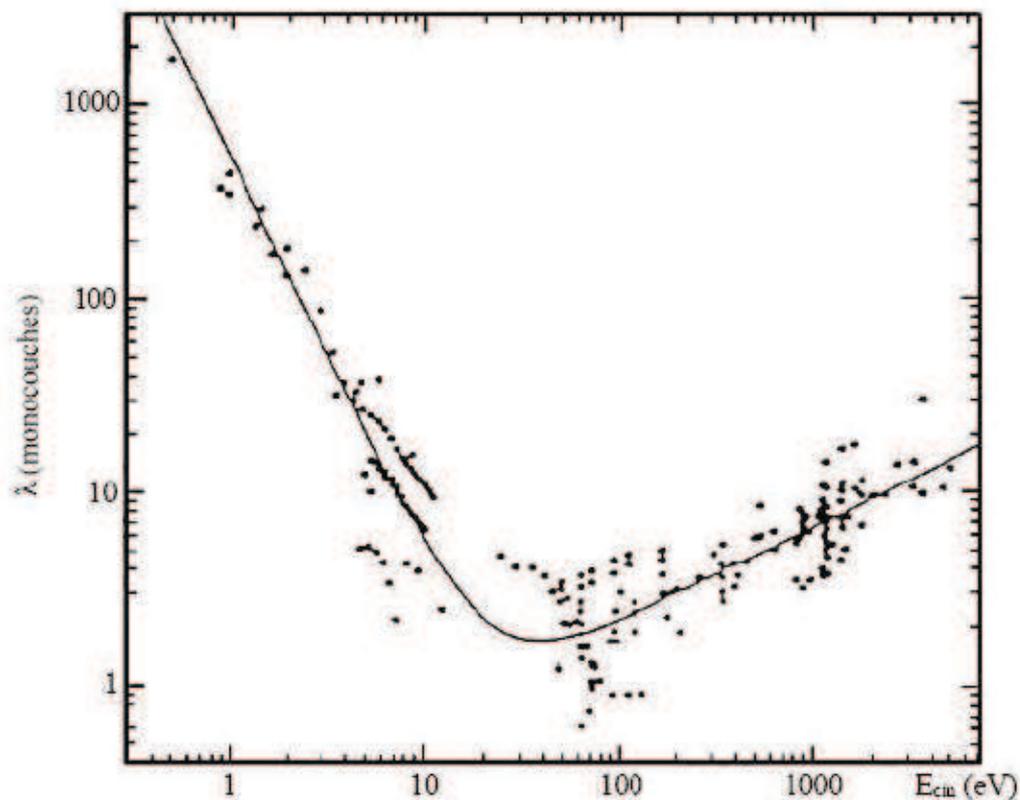


Figure A. 5. Variation du libre parcours moyen λ en fonction de l'énergie cinétique E_{cin}

L'intervention d'un facteur β , qui rend compte du caractère anisotrope de la photoémission et d'un facteur expérimental H dépendant du spectromètre utilisé permet d'exprimer les rapports atomiques N_A/N_B de deux éléments en fonction des intensités de leurs raies I_A et I_B :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A \cdot \sigma_B \cdot \lambda_B \cdot H_B \left[1 + \frac{\beta_B}{2} \left(\frac{3}{2} \sin^2 \theta - 1 \right) \right]}{I_B \cdot \sigma_A \cdot \lambda_A \cdot H_A \left[1 + \frac{\beta_A}{2} \left(\frac{3}{2} \sin^2 \theta - 1 \right) \right]}$$

Où θ représente l'angle entre le flux de photons et la direction de l'analyseur

Pratiquement, l'utilisation de cette formule nécessite la connaissance de la relation entre le libre parcours moyen et l'énergie cinétique, généralement approchée par une fonction ($\lambda = (E_{\text{cin}})^n$) ; la valeur de l'exposant n varie selon les auteurs entre 0,5 et 0,75 [11,12].

Malgré ces approximations, l'utilisation de cette formule s'est révélée très fructueuse. Cependant, lorsque c'est possible, on préfère baser l'analyse quantitative sur les résultats obtenus pour des composés de stœchiométrie connue.

Il convient de noter que, dans notre étude, aucune échelle en intensité n'a été préservée lors de la présentation des divers spectres de cœur.

4. Spectres de valence

Le déplacement chimique des niveaux électroniques de cœur n'est que la conséquence de modifications de la structure électronique affectant les électrons de valence, lors de la formation de la liaison chimique. L'analyse des bandes de valence en XPS (énergies de liaison comprises entre 0 et 30 eV environ) permet d'approcher l'allure de la densité des états électroniques occupés du solide examiné.

Généralement, c'est la forme du spectre plus que sa position exacte qui contient les informations les plus intéressantes. La procédure la plus courante consiste lors de comparaisons (théorie-expérience par exemple) à ajuster les spectres par le premier maximum de la bande de valence.

Deux points méritent d'être signalés :

- Les phénomènes de relaxation, de même que les effets multiélectroniques d'état final, sont moins importants que dans le cas des niveaux de cœur ;
- Une véritable comparaison des spectres de valence expérimentaux avec les densités d'état théoriques nécessite une modulation par les sections efficaces de photoionisation qui sont variables en fonction de la nature de l'atome et de l'orbitale considérée.

La prise en compte des sections efficaces de photoionisation est le plus souvent effectuée dans le cadre du modèle de Gelius [13]. Cet auteur a montré qu'elles étaient proportionnelles au

carré de l'intégrale de recouvrement entre les fonctions d'onde associées aux deux états final (ionisé) et initial (neutre).

Moyennant certaines hypothèses on peut exprimer la section efficace σ_j associée à une orbitale moléculaire en une somme de termes purement atomiques σ_j^A :

$$\sigma_j = \sum_A \sigma_j^A$$

Il est encore possible sur la base du modèle LCAO d'exprimer chaque section efficace atomique en tenant compte des symétries :

$$\sigma_j^A = \sum_s P_{A,s}^j \sigma_{A,s}$$

σ_j^A section efficace de l'atome A dans l'orbitale moléculaire j

$\sigma_{A,s}$ section efficace atomique de l'atome A de symétrie s (s = 1s, 2s, 2p, ...)

$P_{A,s}^j$ population exprimant la participation de l'orbitale de symétrie s concernant l'atome A dans l'orbitale moléculaire j

Soit encore :

$$\sigma_j = \sum_{A,s} P_{A,s}^j \sigma_{A,s}$$

De façon parallèle, on peut définir, dans le cas d'un solide, la section efficace en un point k comme :

$$\sigma_j(\vec{k}) = \sum_{A,s} P_{A,s}^j(\vec{k}) \sigma_{A,s}$$

Et finalement exprimer le DOS (*Density Of States*) total sur la base des DOS partiels exprimés par type d'atome A et d'orbitale o ($DOS_{A,o}$) modulés par les sections efficaces de photoionisation variables selon l'atome A et l'orbitale o considérés ($\sigma_{A,o}$) :

$$DOS_{total\ modulé} = \sum_{A,o} \sigma_{A,o} \times DOS_{A,o}(E)$$

5. Appareillage utilisé

Les analyses XPS ont été réalisées sur un spectromètre Kratos (modèle Axis Ultra) couplé à une boîte à gants (Figure A. 6 et Figure A. 7) équipée d'un puissant système de régénération (taux de O₂ et de H₂O de l'ordre de 2 et 7 ppm respectivement). Ce spectromètre utilise une lentille à immersion magnétique pour augmenter les angles solides des photoélectrons, la raie K α de l'aluminium (1486,6 eV) monochromatique focalisée (dimension du spot 300 μ m x 700 μ m) fonctionnant à 450 W sous une pression dans la chambre d'analyse de l'ordre de 10⁻⁷ Pa. Le spectromètre est calibré en utilisant comme référence le pic de l'or (Au 4f_{7/2} = 83,9 eV). Les effets de charges induits par le caractère isolant des échantillons sont minimisés par l'utilisation d'un neutraliseur de charges (canon à électrons lents – *flood gun*). L'analyseur hémisphérique fonctionne avec une énergie passante de 20 eV pour les spectres haute résolution et 160 eV pour les spectres basse résolution.

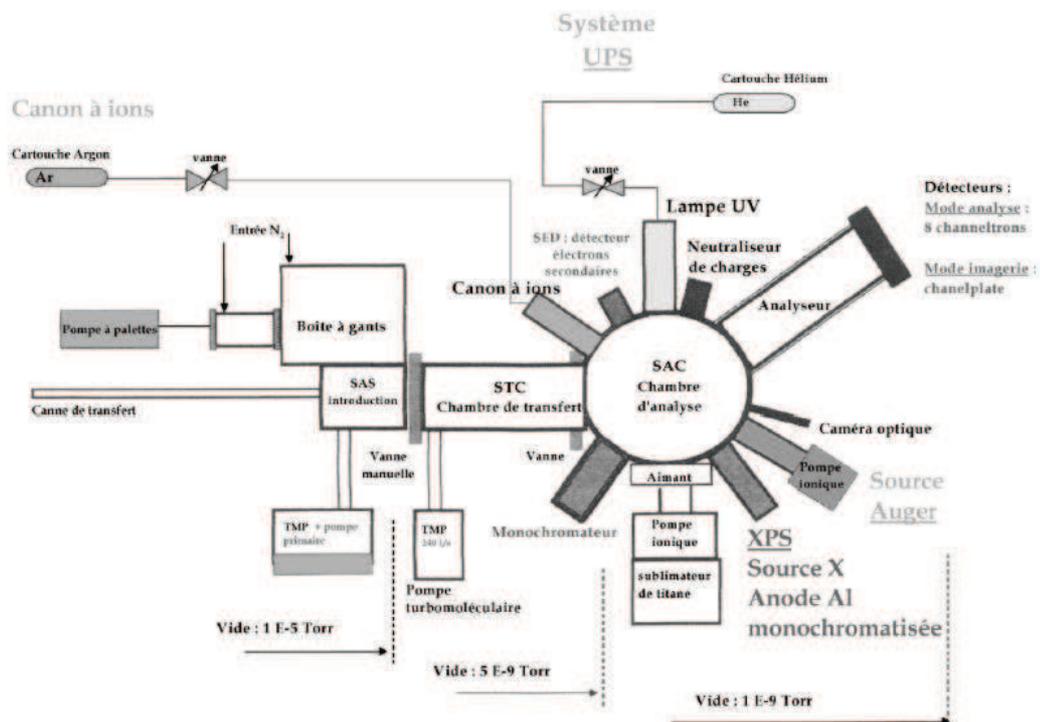


Figure A. 6. Schéma du spectromètre modèle Kratos Axis Ultra.



Figure A. 7. Photographie du spectromètre Kratos Axis Ultra utilisé.

6. Conditions d'analyse pour les échantillons

Dans tous les cas, nous avons effectué plusieurs analyses afin de s'assurer de la bonne reproductibilité des mesures.

Les composés peuvent se révéler sensibles au flux de photons (notamment les sels de lithium). C'est pourquoi des tests visant à déterminer une possible dégradation ont été mis en place pour chaque échantillon. Pour ce faire, un passage sur chaque fenêtre énergétique a été réalisé avant et après l'analyse complète, permettant ainsi de détecter les fluctuations d'intensité et de position énergétique de chaque pic.

Nous avons exclu toute procédure de décapage ionique puisque des tests réalisés au laboratoire ont montré la dégradation de nombreuses espèces susceptibles d'intervenir aux interfaces (tous les sels de lithium et en particulier LiPF_6 , les alkylcarbonates de lithium ...) ainsi que la dégradation quasi instantanée de LiOH , toujours présent à l'état de traces, en Li_2O .

Le pic C 1s du carbone de contamination fixé à 285,0 eV a été choisi pour la calibration des spectres.

7. Traitement numérique des données XPS

Le spectre de photoélectrons enregistré sur un calculeur se présente sous une forme digitalisée et échantillonnée. Il est la résultante d'opérations de convolution schématisée de la façon suivante :

$$\left(\begin{array}{c} \text{Fonction} \\ \text{d'excitation} \end{array} \right) * \left(\begin{array}{c} \text{Distribution} \\ \text{des électrons} \\ \text{dans le solide} \end{array} \right) * \left(\begin{array}{c} \text{Fonction pertes} \\ \text{d'énergie} \end{array} \right) * \left(\begin{array}{c} \text{Fonction} \\ \text{spectromètre} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Spectre} \\ \text{théorique} \end{array} \right)$$

Les méthodes de traitement numérique ont pour but de restituer avec le plus de précision possible la fonction de distribution des électrons dans le solide, qui contient les informations physiques intéressantes.

Différentes procédures peuvent être distinguées :

- Opération de lissage
- Soustraction du bruit de fond
- Convolution ou résolution d'un spectre en plusieurs composantes
- Comparaison, addition, soustraction de spectres expérimentaux
- Calcul de dérivées

Afin d'extraire la contribution réelle d'un signal, il faut toujours éliminer les contributions parasites dues aux pertes d'énergie inélastique des électrons dans le solide. Dans ce but, un bruit de fond (proportionnel à la surface) a été soustrait dans la plupart des cas, conformément à la proposition faite initialement par Shirley [14].

Ces opérations ayant été réalisées, l'exploitation finale d'un spectre requiert, lorsqu'il existe plusieurs composantes qui se recouvrent, l'estimation des caractéristiques de chacune d'elles (intensité, énergie...).

La procédure générale consiste au départ :

- A préciser la nature de la fonction décrivant chaque composante ainsi que les paramètres associés (position énergétique, largeur de bande à mi-hauteur dans le cas de doublet, écart entre les composantes du doublet) ;
- A définir le nombre de composantes ;
- A effectuer une synthèse de ces pics pour obtenir un spectre recomposé qui sera comparé à la courbe expérimentale.

Dans cette étude, la fonction représentative de chaque composante correspond à une combinaison de fonctions à caractère gaussien, dérivé de la fonction du spectre, et à caractère lorentzien venant du processus photoélectronique lui-même (largeur naturelle du niveau associé au temps de vie de l'état ionisé). Un mélange 70% de fonction gaussienne, 30% de fonction lorentzienne a été adopté, conformément aux tests réalisés au laboratoire. L'ajustement entre le spectre synthétisé et la courbe expérimentale s'effectue par la méthode des moindres carrés.

Le choix au départ de différents paramètres tels que la largeur de bande à mi-hauteur, l'écart entre les composantes des doublets (*etc.*) s'effectue en fonction de valeurs moyennes existant pour chaque type d'atome dans un environnement donné. Par ailleurs, le nombre de composantes peut-être guidé par l'allure de la courbe expérimentale, selon le principe simple qui consiste à traduire cette donnée avec le nombre minimum de composantes.

L'utilisation du logiciel Casa XPS facilite l'ensemble de ces procédures [11].

Références bibliographiques

1. T. E. Madey, C. D. Wagner, A. Joshi, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 10 (1977), 359.
2. Y. Mizokawa, H. Iwasaki, R. Nishitani, S. Nakamura, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 14 (1978), 129.
3. R. T. Lewis, M. A. Kelly, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 20 (1980), 105.
4. T. L. Barr, "Practical Surface Analysis", Chap. 8, D. Briggs, M. P. Seah (eds), Wiley, New York (1983).
5. T. L. Barr, *Appl. Surf. Sci.* 15 (1983), 1.
6. D. A. Shirley, "Advances in Chemical Physics", Vol. 23, Wiley, New York (1973).
7. C. S. Fadley, "Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications", C. R. Brundle, A. D. Baker (eds), Academic Press, New York, 1978).
8. J. Riga, J. J. Pireaux, J. J. Verbist, *Mol. Phys.* 34 (1977), 131.
9. J. H. Scofield, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 8 (1976), 129.
10. T. N. Rhodin, C. F. Brucker, *Solid State Commun.* 23 (1977), 275.
11. J. J. Quinn, *Phys. Rev.* 126 (1962), 1453.
12. C. J. Powell, *Surf. Sci.* 44 (1974), 29.
13. U. Gelius, "Electron Spectroscopy", D.A. Shirley (ed), North-Holland, Amsterdam edn (1972), p. 311.
14. D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* 5 (1972), 4709.