

Étude des interfaces électrode/électrolyte dans les  
batteries lithium-ion :  
cas de l'électrode négative à base de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 16 décembre 2016

pour l'obtention du

Doctorat de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour

(Spécialité Chimie Physique)

par

Jean-Baptiste Gieu

**Composition du jury**

<i>Rapporteurs :</i>	L. MONCONDUIT	Directeur de Recherche au CNRS ICGM, Université de Montpellier II
	D. LÉONARD	Professeur ISA, Université de Lyon 1
<i>Encadrants :</i>	H. MARTINEZ	Professeur IPREM, Université de Pau et des Pays de l'Adour
	C. COURRÈGES	Ingénieur de Recherche au CNRS IPREM, Université de Pau et des Pays de l'Adour
	L. EL Ouatani	Ingénieur de Recherche SAFT, Bordeaux
<i>Président du jury :</i>	D. GONBEAU	Professeur émérite IPREM, Université de Pau et des Pays de l'Adour



## Remerciements

Je remercie Saft et le Conseil régional d'Aquitaine qui ont financé ces travaux de thèse.

Je remercie Mme Anne De Guibert, Mme Cécile Tessier et Mme Loubna El Ouatani du département Recherche de Saft ainsi que M. Hervé Martinez de l'équipe Chimie-Physique de l'IPREM de m'avoir accordé leur confiance et confié ce sujet de thèse.

Je remercie M. Ryszard Lobinski directeur de l'IPREM et M. Hervé Martinez son adjoint ainsi que leurs prédécesseurs respectivement M. Donard et Mme Gonbeau de m'avoir accueilli au sein de l'IPREM, dans l'équipe Chimie-Physique dirigée successivement par Mme Isabelle Baraille et M. Jean-Marc Sotiropoulos.

Je remercie Laure Monconduit et Didier Léonard d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse ainsi que Danielle Gonbeau pour avoir accepté de présider le jury de soutenance.

Je remercie mes encadrants Hervé Martinez et Cécile Courrèges pour leur supervision à la fois exigeante et bienveillante, pour leur confiance et leur sérénité. Vous m'avez permis de progresser d'un point de vue scientifique et personnel.

Je remercie Loubna El Ouatani et Cécile Tessier pour les discussions que nous avons eues autour de mes résultats tout au long de ces trois années.

Je remercie Dominique Foix, Jean-Bernard Ledeuil et Arnaud Uhart pour la formation et leurs conseils techniques sur les appareillages.

Je remercie Jean-Marc Lалуque pour la formation au montage et cyclage des piles boutons, pour ses conseils et sa disponibilité.

Je remercie Patricia Lafont pour ses attentions et son écoute.

Je remercie l'équipe Chimie-Physique et en particulier Rémi, Jean-Charles, Delphine, Stéphane, Karine, Germain, Yann, Ambroise et Joachim.

Je remercie Ana Armenta pour ses cours d'espagnol salvateurs.

Je remercie ceux qui ont partagé mon bureau : Aurore, Pierre, Wanjie, Jérémie, Volker, Lénaïc, Rabeb, Samantha, Nicolas et Arnaud.

Je remercie ceux qui m'ont beaucoup apporté en dehors du travail : Rabeb, Samantha, Christian, Dimitri, Volker, Lucille, Arnaud et Pierre.

Je remercie enfin ma famille et mes amis.



*“Cuando Mauricio Babilonia empezó a perseguirla, como un espectro que sólo ella identificaba en la multitud, comprendió que las mariposas amarillas tenían algo que ver con él. Mauricio Babilonia estaba siempre en el público de los conciertos, en el cine, en la misa mayor, y ella no necesitaba verlo para descubrirlo, porque se lo indicaban las mariposas.”*

**Cien años de soledad**, Gabriel García Márquez

*“Japhy was considered an eccentric around the campus, which is the usual thing for campuses and college people to think whenever a real man appears on the scene - colleges being nothing but grooming schools for the middleclass non-identity which usually finds its perfect expression on the outskirts of the campus in rows of well-to-do houses with lawns and television sets in each living room with everybody looking at the same thing at the same time while the Japhies of the world go prowling in the wilderness to hear the voice crying in the wilderness, to find the ecstasy of the stars, to find the dark mysterious secret of the origin of faceless wonderless crapulous civilization.”*

**The Dharma Bums**, Jack Kerouac

*“La science doit être un cordial. Jouir, quel triste but et quelle ambition chétive! La brute jouit. Penser, voilà le triomphe vrai de l'âme.”*

**Les Misérables**, Victor Hugo



# Sommaire

<b>Introduction générale</b>	<b>vii</b>
<b>1 Contexte bibliographique</b>	<b>1</b>
1.1 Fonctionnement et constitution d'un accumulateur Lithium-ion . . . . .	1
1.1.1 Principe de fonctionnement . . . . .	1
1.1.2 Grandeurs caractéristiques . . . . .	2
1.1.3 Principaux éléments constitutifs d'un accumulateur Li-ion . . . . .	5
1.2 Les matériaux d'électrode . . . . .	7
1.2.1 Les matériaux d'électrode positive . . . . .	8
1.2.2 Les matériaux d'électrode négative . . . . .	11
1.3 Les interfaces électrode/électrolyte . . . . .	13
1.3.1 Les interfaces électrode négative/électrolyte . . . . .	13
1.3.2 Les interfaces électrode positive/électrolyte . . . . .	16
1.4 Le titanate de lithium $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ comme matériau d'électrode négative . . . . .	16
1.4.1 La structure cristallographique du LTO . . . . .	17
1.4.2 La diffusion du lithium au sein du LTO . . . . .	18
1.4.3 Le comportement électrochimique du LTO . . . . .	20
1.4.4 L'interface électrode $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /électrolyte . . . . .	21
1.5 Conclusions et objectifs . . . . .	24
<b>2 Protocole expérimental et références</b>	<b>33</b>
2.1 Préparation des échantillons . . . . .	33
2.1.1 Préparation des électrodes . . . . .	33
2.1.2 Préparation de l'électrolyte . . . . .	34
2.1.3 Assemblage des piles boutons . . . . .	35
2.1.4 Cyclages galvanostatiques . . . . .	35
2.1.5 Ouverture des piles boutons . . . . .	36
2.1.6 Analyses par Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X et Microscopie Au- ger à Balayage . . . . .	36
2.2 Principe des analyses par Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X . . . . .	36
2.2.1 Principe général de la photoémission X . . . . .	37
2.2.2 Les modèles de potentiel . . . . .	37

2.2.3	La mesure des énergies de liaison . . . . .	38
2.2.4	Le couplage spin-orbite . . . . .	38
2.2.5	Conditions expérimentales d'analyse . . . . .	39
2.2.6	Traitement numérique des données XPS . . . . .	41
2.3	Principe des analyses en Microscopie Auger à Balayage . . . . .	42
2.3.1	Principe général de la spectroscopie Auger . . . . .	42
2.3.2	Conditions expérimentales d'analyse . . . . .	45
2.4	Étude des composés de référence . . . . .	46
2.4.1	Poudre $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) . . . . .	46
2.4.2	Poudre $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (LMO) . . . . .	48
2.4.3	Liant PVdF . . . . .	52
2.4.4	Noir de carbone . . . . .	53
2.4.5	Électrode $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ non cyclée . . . . .	54
2.4.6	Électrode $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ non cyclée . . . . .	57
2.5	Conclusions . . . . .	60
<b>3</b>	<b>Étude de l'influence de la température sur la SEI formée en demi-pile LTO/Li</b>	<b>63</b>
3.1	Publication n° 1 . . . . .	64
3.2	Conclusions . . . . .	76
<b>4</b>	<b>Effet de la formulation de l'électrolyte et de la nature de l'additif carboné sur les propriétés de la SEI formée en demi-pile LTO/Li</b>	<b>79</b>
4.1	Effet de la formulation de l'électrolyte sur les propriétés de la SEI . . . . .	79
4.1.1	Effet de l'additif Carbonate de Vinyène . . . . .	79
4.1.2	Effet du sel de lithium . . . . .	88
4.1.3	Effet des solvants . . . . .	97
4.2	Effet de la surface spécifique de l'additif carboné sur les propriétés de la SEI . . . . .	103
4.2.1	Imagerie MEB de la surface des électrodes . . . . .	104
4.2.2	Électrochimie . . . . .	105
4.2.3	Analyses XPS . . . . .	106
4.2.4	Conclusions . . . . .	111
4.3	Conclusions . . . . .	111
<b>5</b>	<b>Étude en pile complète LMO/LTO</b>	<b>115</b>
5.1	Publication n° 3 . . . . .	116
5.2	Conclusions . . . . .	132
5.3	Comparaison entre les couches interfaciales formées en pile complète LMO/LTO et en demi-pile LTO/Li et LMO/Li . . . . .	132
	<b>Conclusion générale</b>	<b>141</b>
	<b>Table des figures</b>	<b>145</b>

# Introduction générale

Depuis plusieurs décennies, les besoins en énergie de l'humanité ne cessent d'augmenter<sup>1</sup>. Un changement de paradigme semble inévitable, particulièrement motivé par l'évolution de la manière de consommer l'énergie et par la nécessité de la produire au moyen de procédés alternatifs. Par conséquent, de nouvelles problématiques techniques émergent, en particulier concernant le stockage de l'énergie.

L'évolution de la manière dont est consommée l'énergie est stimulée par l'adoption massive des produits électroniques portables et par une prise de conscience de l'importance de la préservation de l'environnement qui suscite l'intérêt pour les véhicules électriques. Tout d'abord, les biens électroniques nomades (ordinateurs portables, appareils photographiques numériques, ordiphones) alimentés en majorité par des batteries, ont été rapidement popularisés. La concurrence importante dans ces marchés impose le développement de batteries répondant à des exigences techniques toujours plus contraignantes, notamment en terme de dimensions et de capacité. Par ailleurs, le transport routier, grand consommateur d'énergie, est remis en question. En effet, bien que les carburants classiques (diesel, essence) présentent un compromis idéal entre une densité d'énergie massique et une densité d'énergie volumique élevées, procurant des autonomies pouvant dépasser les 1000 Km, les gaz et particules émis par la combustion de ces hydrocarbures sont nocifs pour la santé et l'environnement. Le fonctionnement des véhicules électriques, dont la commercialisation a débuté, n'occasionne aucun rejet polluant. Néanmoins, à l'heure actuelle, l'autonomie moyenne de tels véhicules est d'environ 150 Km, ce qui est suffisant pour couvrir la majorité des trajets quotidiens<sup>2</sup> mais pas pour satisfaire les besoins du transport sur longue distance. En outre, le coût de production des batteries et l'implantation des bornes de recharge ne sont à l'heure actuelle pas satisfaisants.

La diversification des moyens de production d'énergie est un enjeu primordial pour deux principales raisons. D'un point de vue environnemental, il est nécessaire de réduire la part de l'énergie produite à partir de combustibles fossiles (dont la combustion rejette une quantité importante de gaz polluants) et nucléaires (dont le traitement après fission s'avère très complexe). D'un point de vue géopolitique, l'autonomie en matière de production d'énergie revêt un caractère stratégique. Or, un pays comme la France importe 100%<sup>3</sup> de l'uranium qu'elle utilise dans ses centrales (représentant 75% de l'énergie produite<sup>4</sup>) et 99% du pétrole<sup>5</sup> qu'elle consomme. Par conséquent, la diversification du "mix" énergétique,

---

1. <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2016.pdf> (consulté le 14/10/2016)

2. <http://www.usinenouvelle.com/article/pourquoi-le-debat-sur-l-autonomie-des-voitures-electriques-n-a-pas-lieu-d-etre.N426362> (consulté le 14/10/2016)

3. <http://www.connaissancedesenergies.org/d-ou-vient-l-uranium-naturel-importe-en-france-140512> (consulté le 14/10/2016)

4. <http://www.connaissancedesenergies.org/la-france-possede-le-premier-parc-nucleaire-au-monde-120514> (consulté le 14/10/2016)

5. <http://www.connaissancedesenergies.org/d-ou-vient-le-petrole-brut-importe-en-france-120209> (consulté le 14/10/2016)

en intégrant une part grandissante d'énergies renouvelables (éolien, solaire, hydrolien etc.) représente à la fois un enjeu environnemental et géopolitique. Cependant, l'intermittence de ces sources d'énergies alternatives nécessite un système d'écrêtage, assurant le stockage du surplus d'énergie lors des pics de production afin de le redistribuer lors des pics de consommation.

L'énergie peut être stockée sous forme :

- chimique (par exemple sous forme de combustibles comme le gaz naturel ou sous forme électrochimique comme dans les accumulateurs lithium-ion) ;
- mécanique (par exemple sous forme d'énergie potentielle dans les barrages hydroélectrique ou sous forme d'énergie cinétique dans les volants d'inertie) ;
- thermique (par exemple dans un fluide dont la température est élevée (chaleur sensible) ou dans un matériau à changement de phase (chaleur latente)).

Le stockage électrochimique de l'énergie repose sur la conversion réversible de l'énergie chimique en énergie électrique. Parmi les solutions de stockage électrochimique, les accumulateurs lithium-ion (Li-ion) présentent de nombreux avantages dont :

- une densité d'énergie massique et volumique élevée ;
- une mise en œuvre possible sur une très large échelle, de la micro-batterie de quelques millimètres carrés pour l'alimentation d'horloges internes aux solutions de plusieurs mètres cubes utilisées pour stocker l'énergie du réseau électrique ;
- une polyvalence permettant de délivrer de fortes puissances ou des quantités d'énergies importantes.

Ces propriétés font des batteries Li-ion une solution de choix pour un large champ d'application.

Actuellement la majorité des batteries Li-ion fait appel à des oxydes lamellaires de métaux de transition comme matériaux d'électrode positive et au graphite comme matériau d'électrode négative. Leur utilisation massive montre que la technologie actuelle permet déjà de répondre à de nombreuses contraintes. Toutefois, des progrès sont nécessaires, notamment pour augmenter la densité d'énergie, la fiabilité, la sûreté et la durabilité des accumulateurs lithium-ion. En ce qui concerne la sûreté et la fiabilité en effet, les cas de combustion de batteries Li-ion (téléphones Samsung, voitures Tesla, hoverboard) particulièrement médiatisés bien qu'ils restent exceptionnels au regard des volumes produits, mettent en évidence la potentielle dangerosité de la technologie actuelle.

Le composé  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) est un matériau d'électrode négative alternatif au graphite. Utilisé à basse température et à température ambiante, il présente des avantages, notamment en termes de sûreté (face au risque de court-circuit), de fiabilité (matériau stable mécaniquement) et peut être chargé et déchargé rapidement (supporte des densités de courant élevées). Ces qualités sont déjà mises à profit par Toshiba dans ses batteries SCiB<sup>TM</sup> <sup>6</sup> qui équipent des bus électriques, des installations d'écrêtage du réseau électrique ou encore des trains.

Néanmoins, les densités d'énergie pouvant être atteintes sont moins importantes qu'avec le graphite. De plus, utilisés à haute température, les accumulateurs comportant une électrode LTO présentent l'inconvénient d'être le siège d'une production importante de gaz, pouvant poser des problèmes de sécurité. Ces gaz proviennent de réactions chimiques parasites survenant aux interfaces entre l'électrode LTO et

---

6. <http://www.scib.jp/en/about/index.htm> (consulté le 20/10/2016)

---

l'électrolyte, qui sont aussi responsables de la formation d'une couche interfaciale en surface des électrodes LTO. La formation de telles couches est un phénomène commun à toutes les batteries Li-ion, dont la maîtrise revêt un rôle fondamental pour l'obtention de bonnes performances électrochimiques. Dans le cas du composé  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , la compréhension des mécanismes de formation de cette couche et l'évaluation de son caractère passivant, c'est-à-dire de son influence sur les performances électrochimiques, sont encore l'objet de questionnements et constituent un enjeu important pour son utilisation comme matériau d'électrode négative à haute température.

Ce travail, issu d'une collaboration entre l'entreprise Saft et l'IPREM (UMR UPPA/CNRS 5254), vise donc à approfondir la compréhension des phénomènes survenant aux interfaces électrode LTO/électrolyte lors du cyclage, en particulier la formation de la couche interfaciale. La faible épaisseur de cette couche (de l'ordre du nanomètre) et la réactivité des espèces qui la composent (notamment vis-à-vis de l'eau et du dioxygène) nécessite la mise en œuvre de techniques dédiées à l'analyse de l'extrême surface des matériaux et impose de travailler en atmosphère contrôlée. La Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS) représente donc une technique de choix pour l'étude des couches interfaciales. En effet, les analyses XPS permettent la détermination des environnements chimiques présents en extrême surface des matériaux de par une profondeur d'analyse inférieure à dix nanomètres. Des analyses complémentaires ont aussi été ponctuellement menées, en microscopie Auger à balayage (Scanning Auger Microscopy : SAM) pour l'acquisition de cartographies élémentaires et en spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (Time-of-Flight Secondary Ion Spectrometry : ToF-SIMS) pour établir des profils de concentration élémentaires et moléculaires en profondeur par décapage. L'ensemble de ces résultats a été confronté aux données électrochimiques.

Ce manuscrit comporte cinq chapitres :

Le premier chapitre replace l'étude dans son contexte bibliographique, en expliquant le principe de la technologie lithium-ion et en présentant les différents matériaux d'électrode, en particulier le composé  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  qui est l'objet principal de cette thèse.

Le second chapitre décrit le protocole expérimental suivi, donne les bases de compréhension des techniques de caractérisation utilisées et présente les références expérimentales nécessaires pour l'interprétation des résultats.

Le troisième chapitre s'intéresse à l'influence de la température de cyclage sur la formation de la couche interfaciale en surface des électrodes basées sur le matériau  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Ces résultats sont synthétisés dans une première publication incluse dans le chapitre.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de différents paramètres susceptibles d'affecter les propriétés de la couche interfaciale formée sur les électrodes LTO. Une première partie est dédiée à la présentation des résultats concernant l'impact de la formulation de l'électrolyte, en particulier l'ajout de l'additif carbonate de vinylène (ces résultats sont synthétisés dans une seconde publication incluse dans le chapitre) et l'utilisation de différents sels de lithium et solvants. Une seconde partie s'attache à exposer les résultats relatifs à l'influence de la surface spécifique de l'additif carboné entrant dans la composition des électrodes LTO.

Le cinquième chapitre est dédié à une étude des couches interfaciales formées sur chaque électrode dans une batterie comportant une électrode négative LTO et une électrode positive basée sur le composé  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Ces résultats sont synthétisés dans une troisième publication incluse dans le chapitre.

Enfin, les principaux résultats obtenus dans ce projet de thèse sont regroupés dans une conclusion générale où des perspectives à ce travail sont proposées.

# Chapitre 1

## Contexte bibliographique

Ce chapitre a pour objectif de définir le cadre de cette thèse. Une première partie est consacrée à la description du principe de fonctionnement des accumulateurs Li-ion, à leurs principaux constituants et aux contraintes qui conditionnent leur choix. Dans une seconde partie, les différents matériaux d'électrode positive et négative sont présentés. Une troisième partie est dédiée à la description des phénomènes ayant lieu aux interfaces électrode/électrolyte dans les batteries Li-ion. Enfin, une dernière partie est consacrée à une présentation précise du titanate de lithium  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , utilisé comme matériau d'électrode négative, qui constitue l'objet principal de ce travail.

### 1.1 Fonctionnement et constitution d'un accumulateur Lithium-ion

Un accumulateur Lithium-ion met en jeu deux couples redox, actifs au sein de matériaux entrant dans la composition de deux électrodes distinctes. Celles-ci peuvent s'échanger des ions  $\text{Li}^+$  au travers d'un électrolyte et des électrons par un circuit externe. La force électromotrice de l'accumulateur provient de la diminution d'énergie potentielle induite par les réactions d'oxydoréduction spontanées lors de la décharge.

#### 1.1.1 Principe de fonctionnement

Pour les technologies majoritairement utilisées actuellement<sup>1,2</sup>, lorsque la batterie est assemblée, elle est à l'état déchargé (Figure 1.1a) :

- le matériau actif comprenant le couple redox de plus haut potentiel par rapport au couple  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  (c'est-à-dire au sein de l'électrode positive) est réduit du fait de la présence des ions  $\text{Li}^+$  : l'électrode positive est lithiée ;
- le matériau actif comprenant le couple redox de moins haut potentiel par rapport au couple  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  (c'est-à-dire au sein de l'électrode négative) est oxydé du fait de l'absence d'ions  $\text{Li}^+$  : l'électrode négative est délithiée.

Lorsque la batterie est en cours de charge (Figure 1.1b) :

- le matériau actif au sein de l'électrode positive est progressivement oxydé par le départ des ions  $\text{Li}^+$  : l'électrode positive est l'anode et est progressivement délithiée ;

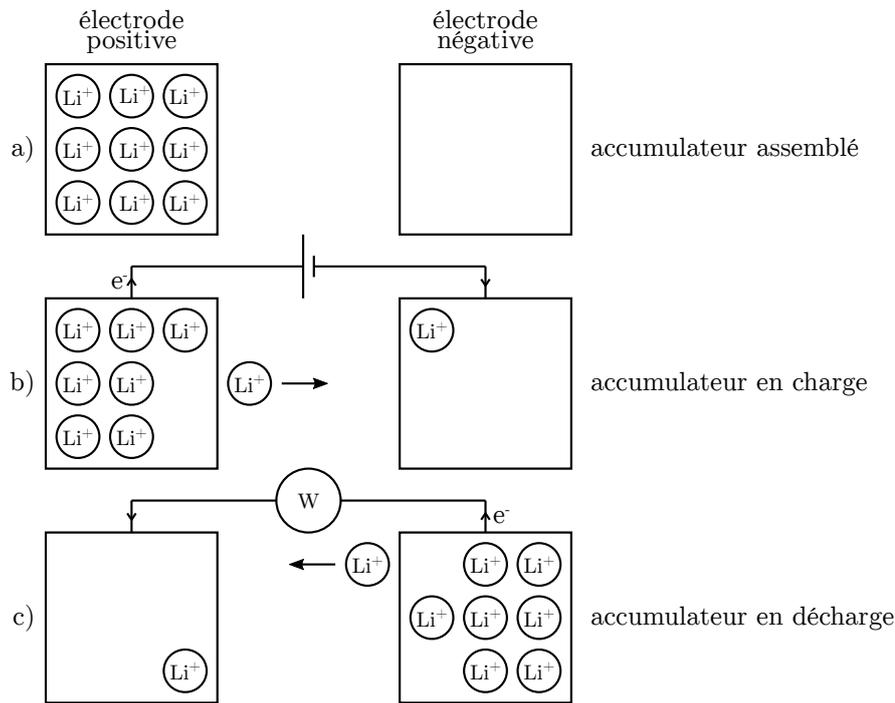


FIGURE 1.1 – Principe de fonctionnement d’une batterie Lithium-ion : a) après assemblage, b) au cours de la charge et c) au cours de la décharge

- le matériau actif au sein de l’électrode négative est progressivement réduit par l’arrivée des ions  $\text{Li}^+$  : l’électrode négative est la cathode et est progressivement lithiée ;
- les ions  $\text{Li}^+$  migrent de l’électrode positive vers l’électrode négative au travers de l’électrolyte ;
- les électrons impliqués dans les réactions d’oxydoréduction ayant lieu au sein de chaque électrode se déplacent de l’électrode positive vers l’électrode négative par le circuit extérieur ;
- le courant électrique et donc le déplacement des électrons est imposé par un générateur externe puisque ces réactions d’oxydoréduction ne sont pas spontanées.

Lorsque la batterie est en cours de décharge (Figure 1.1c) :

- le matériau actif au sein de l’électrode positive est progressivement réduit par l’arrivée des ions  $\text{Li}^+$  : l’électrode positive est la cathode et est progressivement lithiée ;
- le matériau actif au sein de l’électrode négative est progressivement oxydé par le départ des ions  $\text{Li}^+$  : l’électrode négative est l’anode et est progressivement délithiée ;
- les ions  $\text{Li}^+$  migrent de l’électrode négative vers l’électrode positive au travers de l’électrolyte ;
- les électrons impliqués dans les réactions d’oxydoréduction se déplacent de l’électrode négative vers l’électrode positive par le circuit extérieur ;
- la réaction est spontanée et le courant résultant du déplacement des électrons fournit un travail utile  $W$  qui peut être utilisé pour alimenter un circuit extérieur.

### 1.1.2 Grandeurs caractéristiques

Les principales caractéristiques d’un accumulateur sont :

- $E$  sa tension de fonctionnement ;
- $Q$  sa capacité ;
- $W$  son énergie ;
- $P$  sa puissance.

### 1.1.2.1 Tension de fonctionnement

La tension de fonctionnement théorique  $E_{the}$  d'un accumulateur est égale à la différence des potentiels d'électrode à l'équilibre thermodynamique. Dans l'exemple de la pile Daniell, le potentiel de l'électrode de zinc vaut -0.76 V vs ESH (Électrode Standard à Hydrogène) et celui de l'électrode de cuivre vaut 0.34 V vs ESH. La tension de fonctionnement théorique d'une pile Daniell vaut donc 1.1 V. Cette tension peut être mesurée aux bornes de la pile en circuit ouvert.

Cependant, dans le cas d'un accumulateur en fonctionnement, débitant un courant  $I$ , la tension mesurée  $E_{mes}$  diffère de  $E_{the}$  par une surtension  $\eta^3$  :

$$E_{mes} = E_{the} + \eta \quad (1.1)$$

Où :

$$\eta = \eta_{s,anode} + \eta_{c,anode} + \Delta\phi_{ohm} - (\eta_{s,cathode} + \eta_{c,cathode}) \quad (1.2)$$

Avec :

- $\eta_s$  une surtension de surface causée par la cinétique de transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte ;
- $\eta_c$  une surtension induite par des gradients de concentration dans l'électrolyte et au sein des matériaux d'électrode ;
- $\Delta\phi_{ohm}$  une chute ohmique qui dépend de la conductivité ionique de l'électrolyte.

Par ailleurs, lorsque la lithiation ou délithiation de l'un des matériaux actifs de l'accumulateur est complète, il n'y a plus coexistence des deux membres du couple redox, donc la tension de l'accumulateur s'éloigne du potentiel de fonctionnement.

### 1.1.2.2 Capacité

La capacité  $Q$  représente la quantité totale de charges électriques pouvant être délivrée par l'accumulateur. Cette grandeur s'exprime généralement en Ah et se calcule de la manière suivante :

$$Q = \int_0^T I(t)dt \quad (1.3)$$

Avec :

- $I(t)$  le courant délivré par l'accumulateur ;
- $T$  le temps total de décharge de l'accumulateur.

Afin d'effectuer des comparaisons, il est possible de déterminer la capacité massique ( $\text{mAh.g}^{-1}$ ) ou volumique ( $\text{Ah.cm}^{-3}$ ) d'un matériau d'électrode donné. Pour cela, une électrode est réalisée à partir du matériau dont on désire connaître la capacité. Une "demi-pile" est assemblée, comprenant cette électrode ainsi qu'une électrode de lithium métal (source infinie de lithium). Un courant constant est imposé à cette

demi-pile, visant à extraire les ions  $\text{Li}^+$  du matériau d'intérêt s'il est initialement à l'état lithié ou à y insérer des ions  $\text{Li}^+$  s'il est initialement à l'état délithié. On appelle cette procédure un cyclage galvanostatique. Un cycle galvanostatique correspond à une lithiation complète suivie d'une délithiation complète dans le cas d'un matériau initialement délithié et vice versa dans le cas d'un matériau initialement lithié.

Pour chaque cycle galvanostatique, il est possible de calculer une capacité en charge ( $Q_{ch}$ ) et une capacité en décharge ( $Q_{de}$ ) en multipliant le courant  $I$ , respectivement par le temps de charge et de décharge. La capacité irréversible ( $Q_{irr}$ ) à chaque cycle vaut alors :

$$Q_{irr} = Q_{ch} - Q_{de} \quad (1.4)$$

Elle représente la capacité perdue à chaque cycle dans des réactions parasites.

L'efficacité coulombique  $E_C$  quantifie (en %) la réversibilité d'un accumulateur pour chaque cycle, à partir de  $Q_{ch}$  et  $Q_{de}$  :

$$E_C = 100 \times \frac{Q_{de}}{Q_{ch}} \quad (1.5)$$

À partir de la capacité massique, il est possible de calculer le nombre de moles d'électrons échangé par mole de matériau actif  $\Delta x$  :

$$\Delta x = \frac{3600 \cdot Q \cdot M_{MA}}{e \cdot N_A \cdot m_{MA}} = \frac{3600 \cdot Q \cdot M_{MA}}{F \cdot m_{MA}} \quad (1.6)$$

Avec :

- $Q$  la capacité en Ah ;
- $M_{MA}$  la masse molaire du matériau actif (en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ;
- $e$  la charge élémentaire ( $\approx 1.60210^{-19}$  C) ;
- $N_A$  le nombre d'Avogadro (en  $\text{mol}^{-1}$ ) ;
- $m_{MA}$  la masse de matériau actif (en g) ;
- $F$  la constante de Faraday (en  $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

En pratique, cette valeur dépend des conditions de fonctionnement, comme par exemple la température de cyclage, les courants appliqués, mais aussi la taille des particules de matériau actif.

### 1.1.2.3 Énergie

L'énergie  $W$ , exprimée en Wh, pouvant être délivrée par un accumulateur se calcule ainsi :

$$W = \int_0^T U(t)I(t)dt \quad (1.7)$$

Avec :

- $T$  le temps total de décharge de l'accumulateur ;
- $U(t)$  la tension aux bornes de l'accumulateur ;
- $I(t)$  le courant débité par l'accumulateur.

Pour une décharge à courant  $I$  constant, cette valeur peut être approchée par :

$$W \approx \langle U \rangle \cdot I \cdot T \quad (1.8)$$

Où  $\langle U \rangle$  est la valeur moyenne de la tension de l'accumulateur.

#### 1.1.2.4 Puissance

La puissance  $P$ , exprimée en W, est la quantité d'énergie délivrée par unité de temps :

$$P = U(t)I(t) \quad (1.9)$$

Avec :

- $U(t)$  la tension aux bornes de l'accumulateur ;
- $I(t)$  le courant débité par l'accumulateur.

L'aptitude d'un accumulateur à fournir une puissance importante dépend de la conductivité électronique et du coefficient de diffusion des ions  $\text{Li}^+$  au sein des matériaux d'électrode et de l'électrolyte.

### 1.1.3 Principaux éléments constitutifs d'un accumulateur Li-ion

Un accumulateur Lithium-ion comprend au minimum deux électrodes (positive et négative) et un électrolyte. Un séparateur assure l'absence de contact électrique entre les deux électrodes tout en permettant la diffusion des ions  $\text{Li}^+$ .

#### 1.1.3.1 Les électrodes

Une électrode de batterie est composée d'un fin feuillet métallique (en cuivre ou aluminium) appelé collecteur de courant, recouvert sur ses deux faces d'un mélange, appelé enduction, du matériau actif (réservoir d'ions  $\text{Li}^+$  ou hôte pouvant les accueillir), d'un additif carboné (permettant la percolation électronique) et d'un liant polymérique assurant la tenue mécanique de l'ensemble<sup>2</sup>. La Figure 1.2 présente une image obtenue par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) de la coupe d'une électrode obtenue par la technique de coupe FIB (Focused Ion Beam). Les lignes pointillées délimitent le collecteur de courant et l'enduction sur chaque face.

Le choix des différents composants d'une électrode répond à des exigences variées :

- le collecteur de courant ne doit pas être sujet à la corrosion dans la plage de potentiel de l'électrode considérée ;
- l'additif carboné doit assurer la percolation électronique pour une faible masse ajoutée, car il faut maximiser la masse de matériau actif ; il doit donc avoir une surface spécifique élevée ;
- le liant doit être inerte vis à vis de l'électrolyte, être stable thermiquement dans la plage de température d'utilisation de l'accumulateur et avoir des propriétés mécaniques permettant la mise en forme des électrodes et éventuellement d'absorber des expansions/contractions du matériau actif ;
- les matériaux actifs déterminent directement l'énergie et la puissance pouvant être délivrées par l'accumulateur.

#### 1.1.3.2 L'électrolyte et les séparateurs

L'électrolyte est situé entre les deux électrodes et son rôle est d'assurer le transport des ions  $\text{Li}^+$  d'une électrode à l'autre au cours du fonctionnement de la batterie. Afin d'assurer convenablement et durablement sa fonction, l'électrolyte doit remplir les pré-requis suivants<sup>4</sup> :

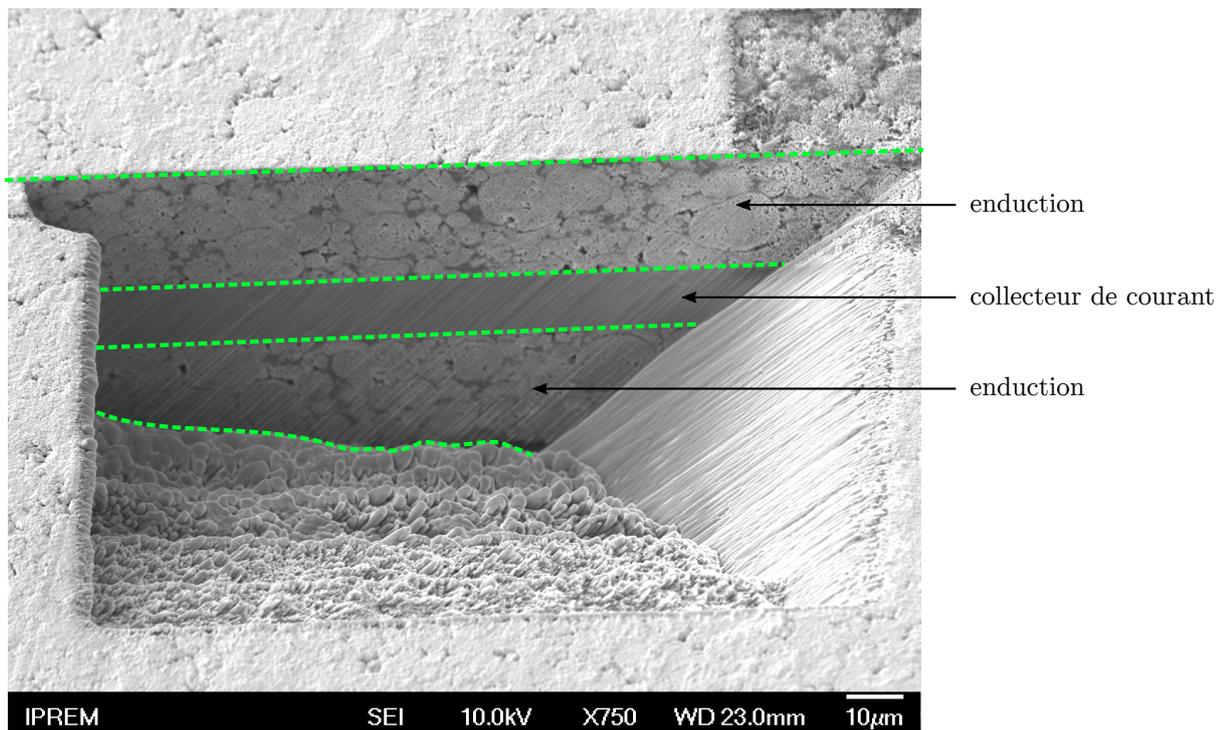


FIGURE 1.2 – Image MEB en électrons secondaires de la coupe d’une électrode LTO obtenue par coupe FIB (Focused Ion Beam)

- avoir une conductivité ionique élevée et être un isolant électrique ;
- être stable dans une large gamme de potentiels compatible avec les électrodes utilisées ;
- être inerte chimiquement vis-à-vis des séparateurs et des composants des électrodes avec lesquels il est en contact ;
- être résistant face aux dérives des conditions de fonctionnement notamment d’ordre thermique ou électrique ;
- présenter une toxicité réduite.

La majorité des électrolytes est basée sur le mélange d’au moins deux solvants organiques dans lequel est dissous au moins un sel de lithium. Par conséquent, les solvants d’une part et les sels de lithium d’autre part doivent répondre à des critères précis.

Les solvants combinent idéalement :

- une constante diélectrique élevée afin de dissoudre au maximum les sels de lithium ;
- une faible viscosité, favorisant la conductivité ionique ;
- une inertie chimique vis-à-vis des séparateurs et des composants des électrodes avec lesquels ils sont en contact ;
- une température de fusion et une température d’ébullition respectivement la plus basse et la plus haute possible afin de rester liquide dans l’intervalle de température de fonctionnement ;
- un point éclair élevé (sûreté accrue) ;
- un coût le plus bas possible ;
- une faible toxicité.

Les solvants les plus communément utilisés sont des esters (Figure 1.3). Comme aucun solvant ne présente à la fois une faible viscosité et une constante diélectrique élevée, au moins deux solvants présentant chacun une de ces propriétés sont mélangés. Le plus souvent, le solvant carbonate d'éthylène (EC, Figure 1.3a) est choisi pour sa constante diélectrique élevée et les solvants carbonate de diméthyle (DMC, Figure 1.3b), carbonate de diéthyle (DEC, Figure 1.3c) et carbonate d'éthyle méthyle (EMC, Figure 1.3d) pour leur viscosité très faible. Cependant, de nombreuses études sont réalisées afin de remplacer, au moins partiellement ces solvants carbonatés, notamment pour atteindre des fenêtres de stabilité en potentiel plus élevées (esters, sulfones et sulfoxydes, nitriles, solvants phosphorés, silanes et siloxanes, éthers).

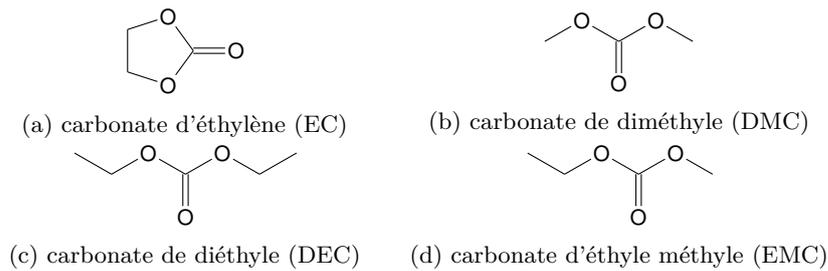


FIGURE 1.3 – Solvants les plus couramment utilisés dans les électrolytes pour batteries Li-ion

Les sels de lithium répondent idéalement aux contraintes suivantes :

- une dissolution complète et une mobilité ionique élevée dans le mélange de solvants visé ;
- un anion stable vis-à-vis des solvants et de l'oxydation au niveau de l'électrode positive ;
- une inertie chimique vis-à-vis des séparateurs et des composants des électrodes avec lesquels il est en contact ;
- un anion présentant une faible toxicité et une inertie vis-à-vis des éventuelles montées en températures.

Le sel  $\text{LiPF}_6$  est le meilleur compromis en termes de conductivité, de constante de dissociation, de mobilité ionique, de stabilité thermique et de stabilité vis-à-vis de l'oxydation et des traces d'eau<sup>4</sup>. Cependant, la recherche de nouveaux sels plus stables vis-à-vis des traces d'eau et des hautes températures est active (sels phosphorés, borés, imides, hétérocycles, aluminates).

Pour un électrolyte liquide, il est nécessaire d'ajouter une barrière physique isolante électrique entre les deux électrodes qui seront plaquées l'une contre l'autre, afin d'éviter tout court-circuit. C'est le rôle du séparateur, constitué d'un polymère poreux (polyéthylène), qui imbibé de l'électrolyte, assure la conduction ionique tout en isolant électriquement les deux électrodes, obligeant le flux d'électrons à passer de l'anode vers la cathode à travers un circuit extérieur.

## 1.2 Les matériaux d'électrode

Les matériaux d'électrode sont le siège des réactions d'oxydoréduction utiles au fonctionnement de la batterie, au cours desquelles des électrons sont échangés par le circuit extérieur et des ions  $\text{Li}^+$  au travers de l'électrolyte. Ces matériaux sont donc des hôtes pour les ions  $\text{Li}^+$  qui peuvent intégrer leur structure par différents mécanismes qui sont présentés par la suite.

Un matériau d'électrode doit donc idéalement présenter les propriétés suivantes :

- une conductivité électronique élevée pour faciliter le transport des électrons ;
- un coefficient de diffusion ionique élevé afin de favoriser le transport des ions lithium ;
- une capacité massique et/ou volumique élevées, correspondant au nombre d’ions lithium pouvant être incorporés par unité de masse ou de volume du matériau actif ;
- une réversibilité élevée des processus électrochimiques garantissant une bonne cyclabilité ;
- une résistance interne faible, permettant de conserver une capacité élevée même à forts courants ;
- un potentiel de réaction avec le lithium compris dans la fenêtre de stabilité de l’électrolyte.

De plus, afin de maximiser la densité d’énergie, la différence de potentiel entre les deux électrodes doit être la plus élevée possible. Par conséquent, le potentiel de réaction du lithium avec l’électrode négative doit être le plus proche possible de  $0.0 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}^0$ , tandis que le potentiel de réaction du lithium avec l’électrode positive doit être le plus élevé possible.

### 1.2.1 Les matériaux d’électrode positive

Les matériaux d’électrode positive actuellement commercialisés présentent majoritairement un des types de structure cristallographique suivants :

- olivine, tel que  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) ;
- lamellaire, de type  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  tels que  $\text{LiCoO}_2$  (LCO),  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC-111) ou  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  (NCA) ;
- spinelle, tel que  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO).

Ces trois structures se distinguent, entre autres, par les directions des chemins de diffusion du lithium. La Figure 1.4 montre une représentation schématique de cette diffusion du lithium, qui peut s’effectuer dans une seule direction de l’espace dans le cas de la structure olivine (a), dans deux directions pour les composés lamellaires (b) ou dans trois directions pour les matériaux à structure spinelle (c).

Par ailleurs, les matériaux de conversion dont la structure n’est pas conservée lors du cyclage, constituent une nouvelle famille de matériaux d’électrode positive.

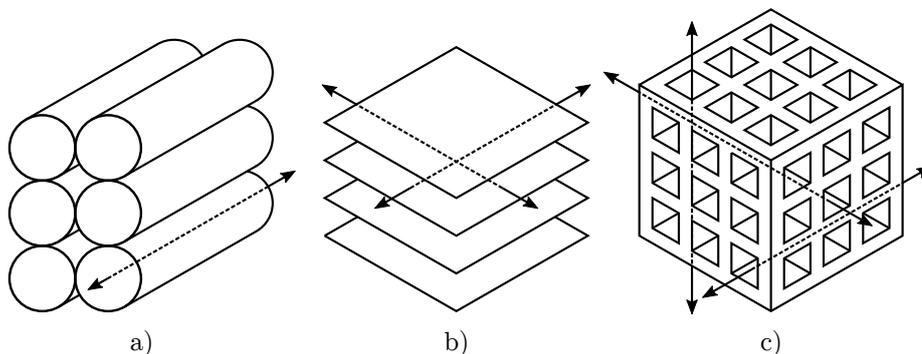


FIGURE 1.4 – Schéma des différents chemins de diffusion possibles pour le lithium a) en 1D (matériau de structure olivine), b) en 2D (matériau de type lamellaire) et c) en 3D (matériau de type spinelle), au sein des matériaux d’électrode positive pour batteries Li-ion (inspiré du schéma de Winter *et al.*<sup>5</sup>)

### 1.2.1.1 Les olivines

Dans ces matériaux, les ions lithium ne peuvent se déplacer que dans une seule direction (1D). Les olivines sont des phosphates de métaux de transition lithiés de la forme  $\text{LiMPO}_4$  (où  $M = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$ )<sup>6</sup>. Parmi ces composés le matériau  $\text{LiFePO}_4$  présente un plateau de potentiel à 3.45 V due à la coexistence de deux phases ( $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$ ) et une capacité théorique de  $170 \text{ mAh.g}^{-1}$  ( $150 \text{ mAh.g}^{-1}$  en pratique)<sup>7</sup>. Son faible coût, sa synthèse aisée, sa faible toxicité et la stabilité des électrolytes organiques vis-à-vis de ce composé en font un matériau d'électrode positive intéressant<sup>8</sup>. Cependant, pour des courants élevés, une baisse de capacité réversible est observée et attribuée à la diffusion unidirectionnelle limitée des ions  $\text{Li}^+$ . Néanmoins, l'utilisation de nanoparticules réduisant les longueurs de diffusion permet de contourner ce problème<sup>9</sup>.

### 1.2.1.2 Les matériaux lamellaires

Dans ces matériaux, le transport des ions lithium s'effectue dans le plan (2D). Le premier matériau lamellaire d'électrode positive rapporté dans la littérature est le disulfure de titane  $\text{TiS}_2$ , découvert par Whittigham en 1976<sup>10</sup>. Les oxydes lamellaires de métaux de transition, de formule générale  $\text{LiMO}_2$ , furent ensuite l'objet de travaux dont émergea le composé  $\text{LiCoO}_2$ <sup>11,12</sup>. Le lithium peut être extrait électrochimiquement du matériau  $\text{LiCoO}_2$  à un potentiel d'environ 4.0 V. Ce composé a permis la réalisation et commercialisation de la première batterie lithium-ion et reste aujourd'hui encore le matériau d'électrode positive le plus utilisé. Cependant des pertes de capacité importantes sont reportées pour des potentiels supérieurs à 4.2 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ , correspondant à l'extraction de plus de 0.5 Li du composé  $\text{LiCoO}_2$ <sup>13</sup>. En pratique, sa capacité est donc limitée à environ  $140 \text{ mAh.g}^{-1}$ .

Dans l'objectif de réduire les coûts et l'impact environnemental (le cobalt étant relativement cher et toxique) et d'atteindre une capacité plus élevée (c'est-à-dire d'être en mesure d'extraire réversiblement davantage de lithium), les oxydes  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  furent aussi étudiés<sup>14,15</sup>. Puis, la substitution d'une partie du cobalt de  $\text{LiCoO}_2$  ou du nickel de  $\text{LiNiO}_2$  par d'autres métaux de transition tels que le manganèse<sup>16</sup>, l'aluminium<sup>17</sup>, constituèrent l'objet de nombreux autres travaux. Finalement les matériaux  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$  (NMC-111) ayant une capacité d'environ  $200 \text{ mAh.g}^{-1}$ , reporté pour la première fois par Yabuuchi *et al.*<sup>18</sup> et  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$  (NCA) ayant une capacité d'environ  $170 \text{ mAh.g}^{-1}$ , proposé par Chen *et al.*<sup>19</sup>, permirent d'atteindre des performances suffisantes pour être mis en application dans une première génération de véhicules hybrides et électriques<sup>20,21</sup>.

Plus récemment, deux nouvelles classes d'oxydes lamellaires ont été étudiées et continuent de susciter l'intérêt des chercheurs et des acteurs industriels : les NMC enrichis en nickel (Ni-rich NMC) et les NMC dits de haute énergie (HE-NMC)<sup>20</sup>.

### 1.2.1.3 Les spinelles

Dans ces matériaux, les ions lithium peuvent se déplacer dans toutes les directions (3D). Des travaux sur l'insertion du lithium dans le matériau  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ont permis de montrer que la structure  $[\text{M}_2]\text{O}_4$  d'une spinelle peut être un hôte pour les ions  $\text{Li}^+$  au sein duquel ces derniers peuvent diffuser dans toutes les directions grâce à la présence de sites interstitiels tétraédriques et octaédriques<sup>7,22</sup>.

Dès lors, le matériau  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO) de structure spinelle fut l'objet de différentes études qui parvinrent à démontrer à la fois la possibilité d'insérer du lithium (à un potentiel de 3.0 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ )

mais aussi d'extraire le lithium déjà présent (à 4.0 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ )<sup>23,24</sup>. L'extraction du lithium procure une capacité théorique de  $148 \text{ mAh.g}^{-1}$  ( $120 \text{ mAh.g}^{-1}$  en pratique)<sup>25</sup>. De plus, ce matériau présente de bonnes performances à forts courants<sup>26-28</sup>.

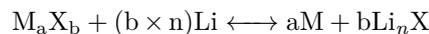
Néanmoins le LMO est sujet à une baisse de capacité rapide à haute température (supérieures à  $50^\circ\text{C}$ )<sup>29-32</sup>. Cette perte de capacité peut être expliquée par la dissolution du manganèse résultant d'une réaction de dismutation des ions  $\text{Mn}^{3+}$  en surface des particules du matériau  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , par l'action des protons provenant de traces d'eau dans l'électrolyte :  $2\text{Mn}_{\text{solide}}^{3+} \longrightarrow \text{Mn}_{\text{solide}}^{4+} + \text{Mn}_{\text{soluble}}^{2+}$  qui aboutit à la dissolution des ions  $\text{Mn}^{2+}$  dans l'électrolyte<sup>33-35</sup>. Cependant, À  $50^\circ\text{C}$ , Xia *et al.* estiment qu'un tiers seulement de la perte de capacité peut être attribuée à la dissolution du manganèse, la majorité provenant d'une perte de  $\text{MnO}$  et  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  due à l'instabilité de la spinelle délithiée, tandis qu'une faible part provient aussi probablement de l'oxydation de l'électrolyte à haut potentiel<sup>36</sup>. Par ailleurs, un début d'effet Jahn-Teller (responsable de la distorsion de la maille) à l'état déchargé (c'est-à-dire à l'état lithié) entraîne une importante variation volumique qui peut également dégrader mécaniquement le matériau<sup>32</sup>.

La substitution d'une partie du manganèse par un autre métal de transition permet de s'affranchir de la dissolution du manganèse et de l'effet Jahn-Teller<sup>32,37,38</sup>. Ainsi, le matériau  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$  (LNMO) présente deux plateaux proches à environ 4.7 V dus aux couples  $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}$  et  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ , procurant une capacité théorique de  $147 \text{ mAh.g}^{-1}$  (environ  $130 \text{ mAh.g}^{-1}$  en pratique)<sup>6</sup>. Dans le composé LNMO, les atomes de manganèse ne sont présents qu'à l'état d'oxydation formel Mn(IV) et sont donc électrochimiquement inactifs<sup>39</sup>. Ce haut potentiel permet d'atteindre une densité d'énergie plus élevée qu'avec les composés  $\text{LiCoO}_2$ , NMC-111 ou  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ <sup>40</sup>. Néanmoins, à ce potentiel, les solvants de l'électrolyte peuvent être oxydés, occasionnant des pertes de capacité<sup>1</sup>. Le matériau LNMO demeure intéressant car il est bon marché, ne présente pas de risques environnementaux et est compatible avec de forts courant de charge/décharge grâce à une conductivité électronique et un coefficient de diffusion du lithium élevés<sup>41</sup>.

Dans la dernière partie de ce travail, le spinelle  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sera utilisé comme matériau d'électrode positive en association avec le spinelle  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  utilisé comme matériau d'électrode négative.

#### 1.2.1.4 Les matériaux de conversion

Les matériaux de conversion réagissent avec le lithium selon la réaction générale :



Où M est un métal de transition, X un anion (F, P, S, N etc.) et n l'état d'oxydation de X dans le composé  $\text{M}_a\text{X}_b$ <sup>42</sup>.

Le produit de cette lithiation est un ensemble de nanoparticules du métal M dispersées dans une matrice du composé  $\text{Li}_n\text{X}$  peu cristallisée ou amorphe (Figure 1.5). En réduisant le cation du métal de transition M jusqu'à l'état métallique, le mécanisme de conversion implique en général l'échange de plusieurs ions  $\text{Li}^+$  par cation M, car le degré d'oxydation n dans le matériau initial  $\text{M}_a\text{X}_b$  est souvent supérieur ou égal à 2.

Ces matériaux présentent donc des capacités massique et volumique élevées, sont stables à haute température et leur mise en œuvre est bon marché. En revanche, ils ont pour inconvénient de faibles conductivités électroniques (d'autant plus lorsqu'ils sont lithiés, car la matrice  $\text{Li}_n\text{X}$  est isolante), de

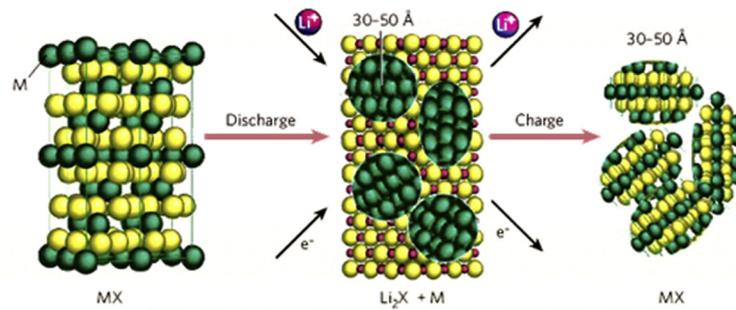


FIGURE 1.5 – Schéma du principe de réaction des matériaux de conversion avec le lithium (issu de la publication de Yoo *et al.*<sup>2</sup>)

faibles coefficients de diffusion du lithium et sont sujets à de fortes variations volumiques et réorganisations structurales qui peuvent aboutir à leur broyage électrochimique. Enfin, ils ont des tensions de fonctionnement relativement basses<sup>20</sup>.

### 1.2.2 Les matériaux d'électrode négative

Les matériaux d'électrode négative sont des hôtes pour les ions lithium. Ils peuvent être classés en trois catégories selon la manière dont ils incorporent les ions lithium :

- les matériaux d'insertion ou intercalation ;
- les matériaux d'alliage ;
- les matériaux de conversion.

D'un point de vue commercial, le matériau d'électrode négative le plus utilisé est le graphite<sup>2,43,44</sup>.

#### 1.2.2.1 Les matériaux d'insertion/intercalation

Dans les matériaux d'intercalation ou d'insertion, les ions lithium s'insèrent dans la structure cristallographique de l'hôte sans la modifier de manière importante. C'est le cas du graphite ou du composé de structure spinelle  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

L'intercalation électrochimique réversible du lithium dans le graphite a été reportée pour la première fois en 1983<sup>45</sup>. Yazami *et al.* virent donc là une possible alternative à l'électrode de lithium métal. Le choix d'une électrode de graphite implique la perte de 90% de capacité par rapport au lithium ( $372 \text{ mAh.g}^{-1}$  contre  $3829 \text{ mAh.g}^{-1}$ ), mais permet de gagner en fiabilité, sûreté et durée de vie grâce au potentiel d'insertion du lithium dans le graphite (300-400 mV vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ ), permettant de limiter le risque de formation de dendrites de lithium<sup>2,45</sup>. Cette découverte permit la commercialisation de la première batterie lithium-ion par SONY en 1990<sup>46</sup>. Notons que le bas potentiel d'insertion du lithium dans le graphite se situe hors de la fenêtre de stabilité des électrolytes carbonatés usuels, ce qui implique une réactivité de l'électrolyte qui se manifeste par des réactions parasites à l'interface électrode/électrolyte et la formation d'une couche de passivation (voir partie 1.3).

Par ailleurs, la recherche de nouveaux matériaux d'électrode positive a mené, comme décrit précédemment, à l'étude d'oxydes de métaux de transition présentant une structure spinelle. Parmi ceux-ci,

le composé  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$  peut être lithié à un potentiel d'environ 1.55 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ . Comme ce matériau constitue l'objet principal de ce travail, une partie lui est dédiée dans la suite de ce chapitre (voir partie 1.4).

### 1.2.2.2 Les matériaux d'alliage

Certains composés métalliques peuvent s'allier électrochimiquement avec le lithium<sup>47</sup>. L'avantage de l'insertion du lithium dans ces matrices métalliques est la densité d'atomes de lithium pouvant être atteinte, largement supérieure à celles obtenues pour les matériaux d'insertion ou d'intercalation<sup>48</sup>. Par exemple, le silicium peut s'allier électrochimiquement avec le lithium et ainsi disposer d'une capacité de  $3579 \text{ mAh.g}^{-1}$  ou  $2194 \text{ Ah.L}^{-1}$  contre  $350 \text{ mAh.g}^{-1}$  ou  $719 \text{ Ah.L}^{-1}$  pour le graphite<sup>49</sup>. De plus, le potentiel d'alliage avec le lithium est suffisamment élevé pour empêcher la formation de dendrites de lithium. Par ailleurs, comme pour le graphite, le potentiel de la réaction d'alliage et de dés-alliage se situe en dehors de la fenêtre de stabilité des solvants usuels, ce qui entraîne de manière similaire des réactions parasites et la formation d'une couche de passivation à l'interface électrode/électrolyte.

D'importantes pertes de capacités sont rapportées au cours du cyclage d'électrodes basées sur de tels matériaux. Celles-ci sont attribuées aux fortes variations volumiques survenant lors des lithiations et délithiations successives, pouvant entraîner la fissuration voire le broyage électrochimique du matériau. Une illustration de ce phénomène est proposée Figure 1.6. Une perte de contact électrique entre une partie du matériau actif et le percolant électronique ou le collecteur de courant peut alors survenir, le rendant ainsi partiellement inactif électrochimiquement, d'où la perte de capacité<sup>50-52</sup>. Par ailleurs, les déformations peuvent morceler les couches de passivation et par suite mettre en contact à chaque cycle de nouvelles surfaces non passivées du matériau avec l'électrolyte<sup>2</sup>.

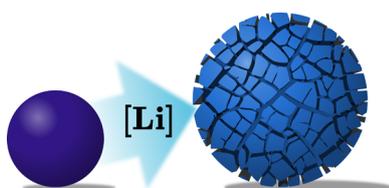


FIGURE 1.6 – Schéma représentant l'augmentation de volume et la fissuration résultant de la réaction d'alliage avec le lithium (issu de la publication d'Obravac *et al.*<sup>49</sup>)

### 1.2.2.3 Les matériaux de conversion

Les matériaux de conversion, dont la réaction générale avec le lithium a été présentée précédemment (partie 1.2.1.4), peuvent aussi être utilisés comme matériaux d'électrode négative. Cependant, ceux-ci présentent les mêmes défauts que leurs homologues pour les électrodes positives, provenant des variations volumiques importantes qui surviennent au cours de la réaction de conversion, induisant des performances en cyclage trop faibles pour permettre leur industrialisation<sup>42</sup>.

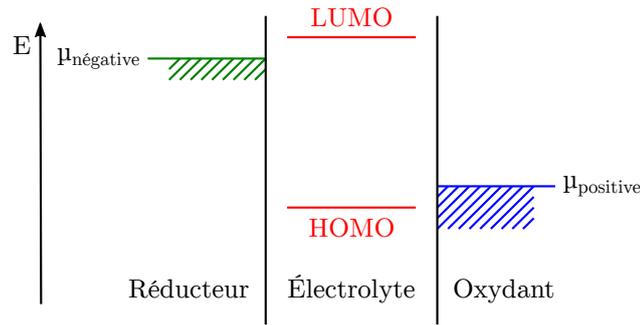


FIGURE 1.7 – Diagramme d'énergie représentant les potentiels électrochimiques de l'électrode négative ( $\mu_{\text{négative}}$ ), de l'électrode positive ( $\mu_{\text{positive}}$ ) ainsi que la HOMO et la LUMO de l'électrolyte dans une configuration optimale (inspiré du schéma de Goodenough *et al.*<sup>1</sup>)

### 1.3 Les interfaces électrode/électrolyte

La maîtrise des phénomènes survenant aux interfaces électrode/électrolyte est cruciale pour garantir des performances électrochimiques stables (capacités et tensions stables), une longue durée de vie et la sûreté des accumulateurs<sup>53-55</sup>.

L'aspect critique des interfaces électrode/électrolyte provient de l'instabilité des solutions utilisées comme électrolyte hors d'une certaine "fenêtre de stabilité" en potentiel. Cette fenêtre de stabilité est définie par l'intervalle d'énergie entre la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, plus basse orbitale moléculaire non occupée) et la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital, plus haute orbitale moléculaire occupée) de l'électrolyte (Figure 1.7). En effet, d'une part, si le potentiel électrochimique de l'électrode négative ( $\mu_{\text{négative}}$ ) est supérieur à la LUMO de l'électrolyte, celui-ci sera spontanément réduit (transfert d'électrons de l'électrode vers la LUMO). D'autre part, si le potentiel électrochimique de l'électrode positive ( $\mu_{\text{positive}}$ ) est inférieur à la HOMO de l'électrolyte, celui-ci sera spontanément oxydé (transfert d'électrons depuis la HOMO vers l'électrode).

Pour les électrolytes communs (solvants carbonatés PC, EC et DMC ; les sels de lithium  $\text{LiPF}_6$  et  $\text{LiBF}_4$ ) la fenêtre de stabilité en potentiel a été estimée par calcul et correspond environ à l'intervalle 1.0 V-5.5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ , bien que des études expérimentales aient mis en évidence l'oxydation des électrolytes carbonatés dès 4.5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ <sup>56</sup>.

Les électrolytes peuvent donc présenter une réactivité à bas potentiel vis-à-vis de l'électrode négative et à haut potentiel vis-à-vis de l'électrode positive.

#### 1.3.1 Les interfaces électrode négative/électrolyte

La compréhension des phénomènes aux interfaces électrode négative/électrolyte a débuté par des travaux sur l'électrode de lithium métal qui ont abouti au concept de Solid Electrolyte Interphase (SEI). Ce modèle a depuis été généralisé aux électrodes négatives des batteries lithium-ion.

##### 1.3.1.1 Le concept de SEI

Peled a introduit le concept de Solid Electrolyte Interphase (SEI) pour décrire la couche qui se forme spontanément à la surface d'une électrode de lithium métal immergée dans certains électrolytes organiques

et qui a les propriétés d'un électrolyte solide, à savoir un coefficient de diffusion du lithium élevé et une conductivité électronique nulle<sup>57</sup>. La SEI est une accumulation des produits non solubles issus de la réduction des espèces de l'électrolyte par le lithium métal qui est alors oxydé. La croissance de cette couche s'arrête lorsque son épaisseur est suffisante pour empêcher les électrons d'atteindre l'électrolyte, ce qui a pour effet de passiver l'électrode.

Du fait de sa réactivité et de sa faible épaisseur, l'étude des propriétés de la SEI (composition chimique, épaisseur, homogénéité) nécessite la mise en œuvre de techniques permettant de travailler dans des atmosphères contrôlées et présentant une sensibilité d'extrême surface, telles que les Spectroscopies des Photoélectrons X (XPS) ou des électrons Auger (AES), la spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) ou encore les microscopies en sonde locale à Force Atomique (AFM) et à Effet Tunnel (STM). Notons que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est également mise en œuvre pour la caractérisation de la SEI.

### 1.3.1.2 La SEI formée sur les électrodes négatives

L'acronyme SEI a ensuite été utilisé dans le cas de l'électrode de graphite<sup>58</sup>, puis plus généralement pour toutes les électrodes négatives basées sur des matériaux sujets à la formation de couches passivantes<sup>56</sup>.

Les matériaux d'électrode négative ne sont pas spontanément recouverts par une SEI comme le lithium métal puisque leur potentiel à l'état délithié se situe dans la fenêtre de stabilité des électrolytes<sup>58</sup>. Cependant, afin de maximiser la densité d'énergie des accumulateurs Li-ion, les matériaux d'électrode négative avec un potentiel de lithiation le plus bas possible sont privilégiés, se situant en général hors de la fenêtre de stabilité des électrolytes utilisés. La formation d'une SEI est par conséquent inévitable et survient dès la première lithiation. Cela entraîne une perte de capacité réversible au moins au cours de la première lithiation, puisque des ions  $\text{Li}^+$  sont consommés par ces réactions parasites<sup>53</sup>. Afin de restreindre cette perte de capacité, les propriétés attendues pour la SEI sont les suivantes :

- elle doit permettre de passiver l'électrode, c'est-à-dire isoler électroniquement l'électrode de l'électrolyte, après un nombre de cycles le plus faible possible afin d'empêcher la dégradation continue de l'électrolyte qui provoque une perte de capacité ;
- elle doit assurer la diffusion rapide des ions  $\text{Li}^+$  entre l'électrolyte et le matériau actif de l'électrode négative ;
- elle doit être stable chimiquement vis-à-vis de l'électrolyte (non soluble) ;
- elle doit être mécaniquement résistante afin d'absorber les éventuelles déformations du matériau actif (en particulier pour les matériaux d'alliage et de conversion).

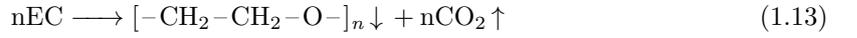
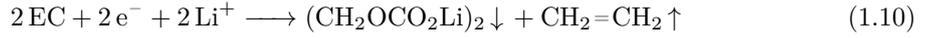
Afin d'atteindre ces caractéristiques, il est possible d'envisager de nombreuses combinaisons de solvants et sels de lithium. Cependant, l'ajout de faibles quantités d'additifs dans la formulation des électrolytes est privilégiée car il s'agit d'une solution efficace et économique, qui permet d'apporter une nouvelle fonction à un électrolyte tout en conservant ses propriétés électrochimiques<sup>4</sup>. L'additif carbonate de vinylène (VC) est particulièrement utilisé car il est réduit préférentiellement aux solvants de l'électrolyte et polymérise en surface de l'électrode<sup>59</sup>. Dans le cas du graphite, il peut par exemple empêcher la co-intercalation du carbonate de propylène (PC)<sup>60</sup> et dans le cas du silicium, il permet de former une SEI plus résistante face aux variations volumiques importantes lors des (dé)lithiations successives<sup>61</sup>.

Les espèces susceptibles d'entrer dans la composition de la SEI sont les suivantes<sup>62</sup> :

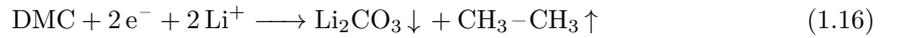
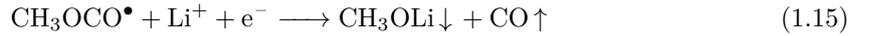
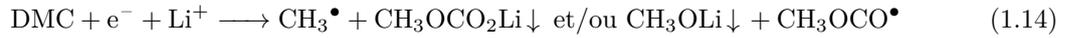
- $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$  ;
- $\text{ROCO}_2\text{Li}$  ;
- $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ;
- $\text{ROLi}$  ;
- $\text{LiF}$  ;
- $\text{Li}_2\text{O}$  ;
- Polycarbonates et oxydes de polyéthylène (PEO) ;
- $\text{LiOH}$  ;
- Oxalates  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ;
- $\text{HCOOLi}$ .

Ces espèces proviennent des réactions de dégradation des solvants organiques et du sel de lithium. Dans le cas de l'électrolyte classique EC:DMC, 1M  $\text{LiPF}_6$  qui est majoritairement utilisé dans cette thèse, les réactions reportées dans la littérature sont les suivantes (où  $\uparrow$  signifie que l'espèce formée est à l'état gazeux et  $\downarrow$  signifie que l'espèce précipite)<sup>63,64</sup> :

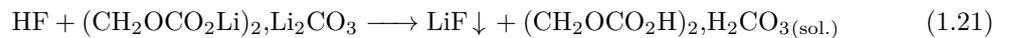
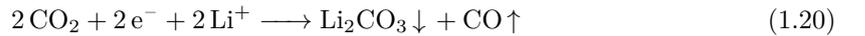
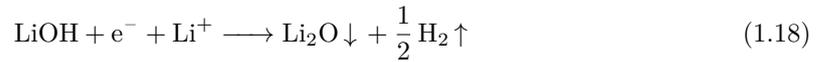
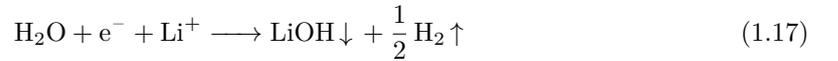
- Les réactions de dégradation du solvant EC :



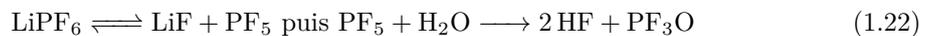
- Les réactions de dégradation du solvant DMC :

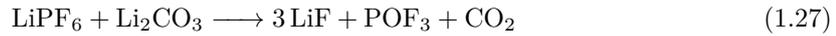
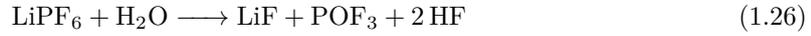
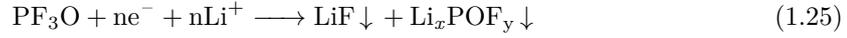
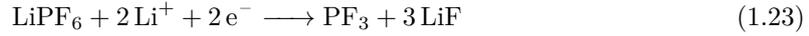


- Les réactions impliquant des traces d'eau résiduelles :



- Les réactions de dégradation du sel de lithium  $\text{LiPF}_6$  :





Des travaux sur l'électrode de lithium puis sur l'électrode de graphite, ont permis d'établir différentes représentations de la SEI, tout d'abord sous la forme d'une mosaïque de différents composés organiques et inorganiques, sous la forme d'un empilement de couches de différentes compositions ou d'une combinaison de ces deux dernières, puis plus récemment, Malmgren *et al.* ont proposé une représentation sous la forme d'une seule couche présentant des gradients de concentrations<sup>65–68</sup>.

### 1.3.2 Les interfaces électrode positive/électrolyte

Thomas *et al.* furent les premiers à proposer la formation d'un dépôt à l'interface électrode positive LiCoO<sub>2</sub>/électrolyte, comme interprétation de leur résultats obtenus en spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)<sup>69</sup>. Des analyses XPS ont effectivement permis de mettre en évidence la formation d'une couche interfaciale (ou Interphase Électrode Électrolyte (EEI)) sur différents matériaux d'électrode positive tels que LiFePO<sub>4</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub><sup>70,71</sup>. Bien que la formation de cette couche interfaciale ne résulte pas de la réduction des espèces de l'électrolyte car les potentiels mis en jeu ne le permettent pas, les espèces détectées sont globalement les mêmes que celles composant la SEI, c'est-à-dire des produits de dégradation du sel de lithium et des solvants de l'électrolyte<sup>56</sup>.

Les différents travaux effectués sur cette EEI (en nombre beaucoup moins important que ceux concernant la SEI), permettent d'identifier trois principales origines chimiques à sa formation<sup>56</sup> :

- une dégradation du sel de lithium, d'origine thermique ou due à la présence de traces d'eau, dont les produits, en particulier le LiF hautement résistif, peut provoquer une hausse d'impédance ;
- une attaque nucléophile des solvants de l'électrolyte par les anions oxygène du matériau actif, qui peut notamment provoquer l'ouverture des carbonates cyclique, entraînant la formation de semicarbonates et d'alkoxydes de lithium (ROLi) ;
- une activité redox anionique impliquant l'oxygène du matériau actif, pouvant provoquer un relargage de dioxygène et la formation de superoxyde qui aboutit à des attaques nucléophiles des solvants carbonatés.

## 1.4 Le titanate de lithium Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> comme matériau d'électrode négative

Le titanate de lithium Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (LTO) est le matériau au cœur de ce travail de thèse, il fait par conséquent l'objet d'une description détaillée. Tout d'abord, les propriétés structurales et les mécanismes de diffusion du lithium sont exposés. Ensuite, le comportement électrochimique d'électrodes LTO cyclées face au lithium et face à des électrodes positives est présenté. Enfin, une dernière partie est consacrée

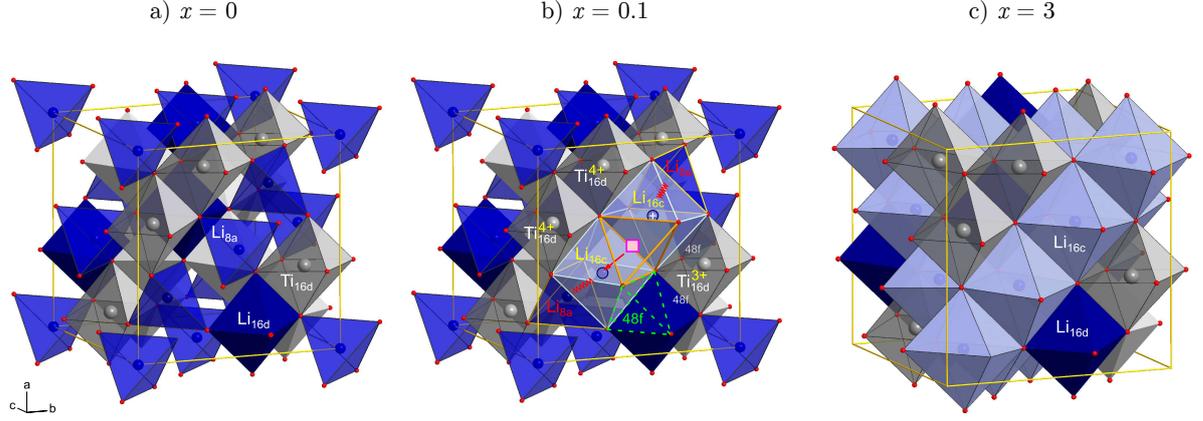
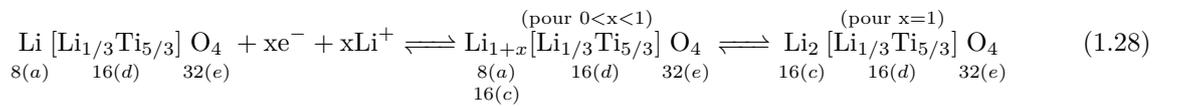


FIGURE 1.8 – Structures cristallines du composé  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  où  $x$  représente le nombre de lithium inséré ; a) avant lithiation,  $x = 0$ , une partie des sites tétraédrique  $8(a)$  est occupée par des ions  $\text{Li}^+$ , une partie des sites  $16(d)$  est occupée aléatoirement par des ions  $\text{Ti}^{4+}$  et  $\text{Li}^+$  tandis que les ions  $\text{O}^{2-}$  occupent les positions  $32(e)$  ; b) en cours de lithiation, ici  $x = 0.1$ , les ions  $\text{Li}^+$  insérés remplissent progressivement les sites octaédriques  $16(c)$  et une partie des ions  $\text{Ti}^{4+}$  est réduite en  $\text{Ti}^{3+}$  ; c) lorsque le matériau est complètement lithié,  $x = 3$ , tous les sites  $16(c)$  sont occupés et les sites  $8(a)$  sont vides du fait des interactions Li-Li (issues de la publication de Schmidt *et al.*<sup>74</sup>)

à une présentation des travaux déjà effectués, visant à accroître la compréhension des phénomènes aux interfaces électrode LTO/électrolyte.

### 1.4.1 La structure cristallographique du LTO

Le LTO présente une structure spinelle modifiée, dérivée de la spinelle  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ , dont  $1/6$  des cations titane sont substitués par des ions lithium, ce qui aboutit à la stœchiométrie suivante :  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$  soit  $\text{Li}_3[\text{LiTi}_5]\text{O}_{12}$ . La possibilité d'insérer réversiblement du lithium dans le LTO est rapporté pour la première fois par Colbow *et al.*<sup>72</sup> dont les travaux font suite à ceux de Murphy *et al.*<sup>73</sup> concernant l'insertion du lithium dans le composé  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ . Il s'agit là de la première mention du LTO comme un matériau potentiel d'électrode. Il est possible d'insérer un ion  $\text{Li}^+$  par maille  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$  (ou trois ions  $\text{Li}^+$  par maille  $\text{Li}_3[\text{LiTi}_5]\text{O}_{12}$ ) selon la réaction suivante :



Avant la lithiation (Figure 1.8a), une partie des sites tétraédriques  $8(a)$  est occupée par des ions  $\text{Li}^+$ , une partie des sites  $16(d)$  est occupée aléatoirement par des ions  $\text{Ti}^{4+}$  et  $\text{Li}^+$  tandis que les ions  $\text{O}^{2-}$  occupent les positions  $32(e)$ . En cours de lithiation (Figure 1.8b), les ions nouvellement insérés remplissent progressivement les sites  $16(c)$  (les interactions Li-Li n'empêchant pas l'occupation simultanée des sites  $8(a)$ ). En revanche, en fin de lithiation (Figure 1.8c), les interactions Li-Li obligent les ions  $\text{Li}^+$  à occuper tous les sites  $16(c)$  disponibles. Le matériau adopte alors une structure cubique de type NaCl<sup>74</sup>.

En utilisant la Diffraction des Rayons X (DRX), Ohzuku<sup>75</sup> fut le premier à mettre en évidence la très faible variation du paramètre de maille au cours de cette réaction de lithiation et délithiation

( $a = 8.370 \pm 0.005 \text{ \AA}$ ) et à souligner le potentiel des matériaux “zero-strain” partageant cette caractéristique pour la conception d’électrodes de batteries Li-ion. En effet, la plupart des matériaux d’insertion présentent des modifications de leur paramètre de maille au cours de la (dé)lithiation entraînant l’apparition de contraintes mécaniques au sein du matériau actif qui peuvent mener à son broyage, comme dans le cas des matériaux d’alliage et de conversion décrits précédemment.

### 1.4.2 La diffusion du lithium au sein du LTO

La détermination des mécanismes de diffusion du lithium au sein du LTO a fait l’objet de nombreux travaux faisant appel à des techniques variées.

Scharner *et al.*<sup>76</sup> montrèrent tout d’abord, grâce à des analyses de réflexions aux grands angles, qu’au cours de la lithiation électrochimique du LTO, une solution solide se forme pour des valeurs de  $x$  (dans  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) très faibles tandis que pour des valeurs de  $x$  plus importantes, deux phases coexistent dans le matériau : une phase non lithiée  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et une phase lithiée  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Cependant Wagemaker *et al.*<sup>77</sup> montrèrent, par DRX et diffraction de neutrons, que la coexistence des deux phases au cours de la lithiation n’est pas un état stable et que le système peut se relaxer en une solution solide sur tout l’intervalle de concentration ( $0 < x < 3$ ). Néanmoins, une cinétique d’insertion plus rapide du lithium dans le matériau, induite par des courants plus élevés, entraîne la formation de deux phases confinées dans des domaines de tailles nanométriques. Ce “mélange” de deux phases à petite échelle est à l’origine d’une conductivité électronique et d’un coefficient de diffusion du lithium élevés.

Récemment, le groupe de Wilkening et Schmidt a publié une série de résultats qui permettent d’avoir une vue d’ensemble de la diffusion du lithium dans le LTO lithié chimiquement dans une solution de n-BuLi<sup>74,78,79</sup>. Tout d’abord, ils ont confirmé le mécanisme de diffusion du lithium de proche en proche  $8(a) \longrightarrow 16(c) \longrightarrow 8(a) \longrightarrow 16(c)$  entre les sites tétraédriques  $8(a)$  et les sites octaédriques  $16(c)$  (Figure 1.9). De plus, ils ont mis en évidence une influence de l’avancement  $x$  de la lithiation (dans  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) sur les valeurs de coefficient de diffusion du lithium déduites d’analyses par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) (Figure 1.10). Dans le LTO non lithié ( $x = 0$ ), le coefficient de diffusion du lithium est faible. Cependant, celui-ci augmente rapidement dès le début de la lithiation ( $x \sim 0.1$ ), un comportement attribué à la formation d’une quasi solution-solide, comme proposé par Wagemaker *et al.*<sup>77</sup>. Le coefficient de diffusion continue d’augmenter avec l’avancement de la lithiation. Pour des valeurs de  $x > 1$ , des régions plus riches en lithium, dont la stœchiométrie est proche de  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , apparaissent au niveau des joints de grain puis s’étendent jusqu’à  $x = 3$ , valeur à laquelle le matériau est totalement lithié, ce qui provoque une diminution du coefficient de diffusion du lithium.

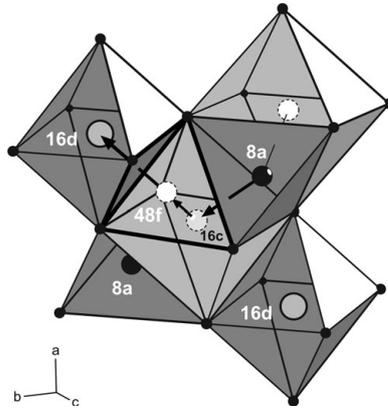


FIGURE 1.9 – Structure cristalline du composé  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ; les disques gris avec un trait continu représentent les ions titane et les disques noirs représentent les ions lithium; les disques gris avec un trait pointillé représentent les positions occupées provisoirement par les ions lithium qui peuvent diffuser des positions 8(a) vers les positions 16(c) et vice-versa (issu de la publication de Wilkening *et al.*<sup>80</sup>)

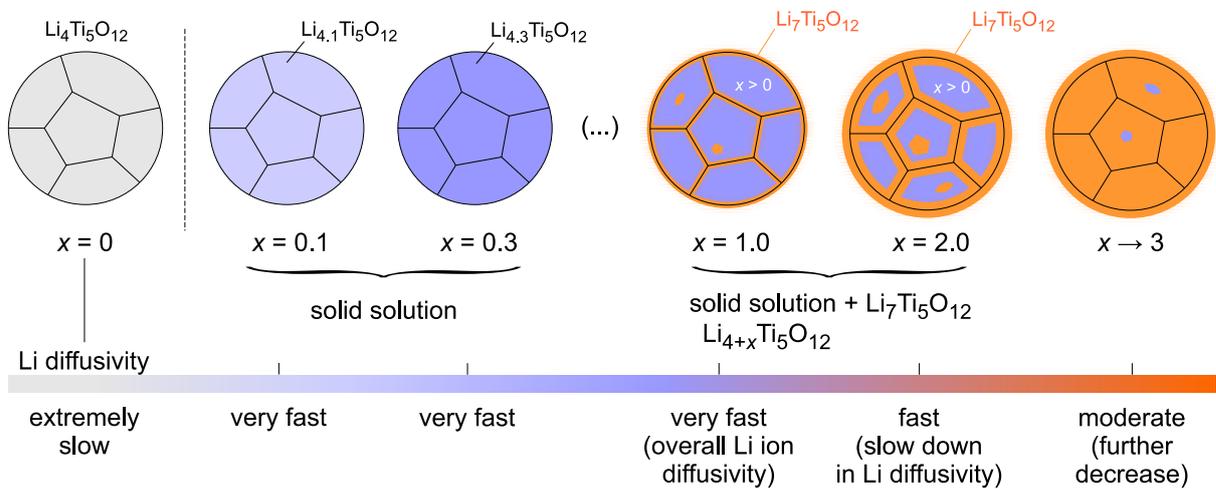


FIGURE 1.10 – Illustrations du modèle de diffusion du lithium (issues de la publication de Schmidt et Wilkening<sup>79</sup>); initialement une quasi solution-solide est formée (pour  $x = 0.1$ ,  $x = 0.3$ ) qui permet une diffusion rapide des ions lithium; lorsque le taux d'insertion du lithium augmente, des régions plus riches en lithium, dont la composition s'approche du composé  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , apparaissent à partir des joints de grain et s'étendent au fur et à mesure de la lithiation; lorsque  $x = 3$ , la structure cubique de type NaCl est adoptée par tout le matériau

### 1.4.3 Le comportement électrochimique du LTO

Ferg *et al.*<sup>81</sup> furent les premiers à considérer le composé  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  comme un matériau d'électrode négative là où Colbow *et al.*<sup>72</sup> y voyaient davantage un potentiel matériau d'électrode positive. De nombreuses études visant à mesurer les performances électrochimiques et à évaluer la fiabilité et l'apport au niveau de la sûreté d'accumulateurs comportant une électrode négative LTO ont suivi.

La tension en circuit ouvert d'une demi-pile LTO/Li est d'environ 2.9 V<sup>82</sup>. Lorsqu'une électrode LTO est lithiée à courant constant face à une électrode de lithium, son potentiel chute rapidement jusqu'à atteindre un plateau à 1.55 V (Figure 1.11)<sup>75</sup>. Son potentiel reste alors constant durant une grande partie de la lithiation puis décroît rapidement jusqu'à 1.2 V<sup>82</sup> ou 1.0 V<sup>83</sup> où le cyclage est couramment arrêté. Le plateau de potentiel bien défini est dû à la coexistence de deux phases, une lithiée et une non-lithiée, comme décrit précédemment.

Les courbes de cyclages galvanostatique du LTO et de différents matériaux d'électrode positive sont représentés Figure 1.11. Des électrodes LTO ont été cyclées avec de nombreux matériaux d'électrode positive<sup>84</sup> ( $\text{Li}_2\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{3.2}\text{O}_8$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$ , NMC-111,  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ , HE-NMC,  $\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ ). Des performances électrochimiques remarquables ont notamment été obtenues par Zaghbi *et al.*<sup>85</sup> avec une batterie LFP/LTO subissant une perte de capacité de seulement 5% après 30 000 cycles. Cependant, le potentiel de l'électrode LTO à 1.55 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  induit une densité d'énergie peu élevée (67.5 Wh.Kg<sup>-1</sup>). Par ailleurs la fiabilité et la sûreté des batteries LMO/LTO a été soulignée à plusieurs reprises à différentes températures<sup>86-89</sup>.

Par ailleurs, Peramunage et Abraham<sup>90</sup> puis Kavan et Grätzel<sup>91</sup> montrèrent que la réduction de la taille des particules LTO utilisées pour la confection des électrodes, à des dimensions de l'ordre du micromètre puis du nanomètre, permet d'accroître la cyclabilité à fort courant. Des capacités proches des valeurs théoriques ont ainsi été reportées pour des cyclages à un régime de 250C<sup>92</sup>.

Notons que certains groupes ont proposé de lithier le LTO au-delà de la composition  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , ce qui est a priori possible car les sites tétraédriques 8(a) ne sont pas occupés et 2/5 des cations titane ne sont pas réduits<sup>93</sup>. En cyclant jusqu'à des potentiels proches de 0.0 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ , une capacité réversible plus importante est ainsi obtenue, aux dépens du plateau de potentiel bien défini et de pertes de capacités imputées à la réduction importante de l'électrolyte à bas potentiels<sup>94,95</sup>.

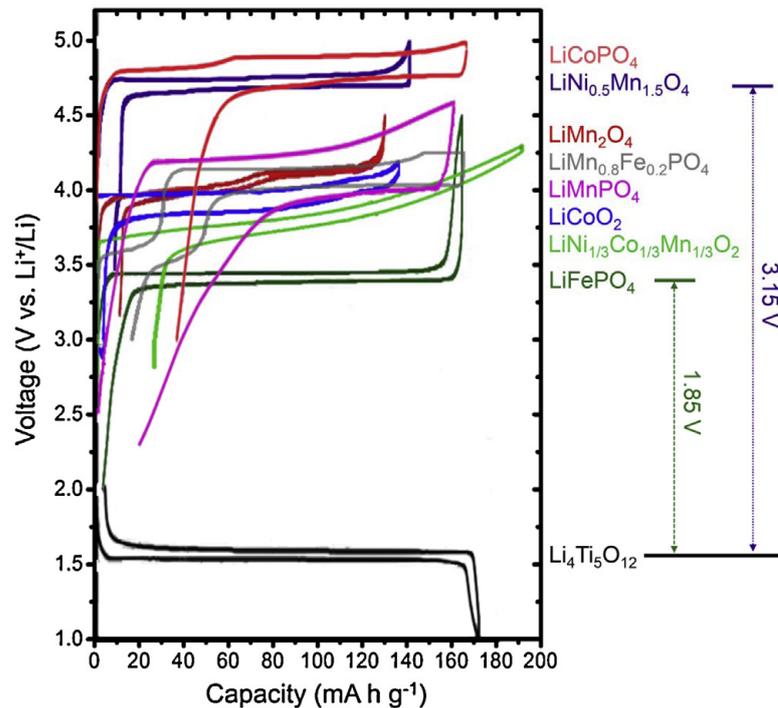


FIGURE 1.11 – Courbes de charge et décharge d’une électrode LTO ainsi que de différentes électrodes positives basées sur les matériaux  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$  et  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  (issues de la publication de Zhao *et al.*<sup>84</sup>)

#### 1.4.4 L’interface électrode $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /électrolyte

Il a tout d’abord été admis que le potentiel d’insertion/extraction du lithium dans le LTO devrait garantir l’absence de réactivité des espèces de l’électrolyte vis-à-vis de ce matériau<sup>96</sup>. En effet, d’une part le potentiel d’insertion/extraction du lithium dans le LTO est d’environ 1.55 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  et d’autre part le cyclage est en général effectué dans l’intervalle 1.0-2.0 V, correspondant à des valeurs de potentiel situées dans la fenêtre de stabilité de la majorité des électrolytes usuels.

Cependant, la réactivité de l’électrolyte vis-à-vis du matériau  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  a été continuellement remise en question, principalement par deux types d’observations :

- une importante génération de gaz, dont la caractérisation par différentes méthodes analytiques indique qu’il s’agit de produits de dégradation des solvants de l’électrolyte ;
- la formation d’une SEI, dont la composition chimique, les mécanismes de formation et l’influence sur les performances électrochimiques ont été progressivement précisés par différents moyens techniques.

##### 1.4.4.1 Les dégagements gazeux

Plusieurs études ont été réalisées sur les dégagements gazeux survenant lors du stockage de batteries comprenant une électrode LTO. Belharouak *et al.*<sup>97</sup> rapportèrent pour la première fois l’observation d’une importante génération de gaz lors du stockage à différentes températures (30°C, 45°C et 60°C) de batteries LMO/LTO. Des analyses par chromatographie en phase gazeuse révélèrent une majorité de

dihydrogène, attribuée à l'hydrolyse des traces d'eau subsistant après assemblage des batteries et dans une moindre mesure des gaz carbonés ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{H}_8$  et  $\text{C}_3\text{H}_6$ ) assimilés à des produits de dégradation des solvants de l'électrolyte ainsi que du diazote. Cependant, lors du stockage de batteries NMC-111/LTO à  $80^\circ\text{C}$ , Wu *et al.*<sup>98</sup> montrèrent que les traces d'eau résiduelles qui subsistent lors du montage des batteries ne contribuent que pour environ 15% du total des dégagements gazeux, la majorité provenant donc de la dégradation des solvants carbonatés. Ils attribuèrent une grande partie de la production de dihydrogène à la dégradation des solvants carbonatés linéaires (carbonate de diéthyle et carbonate de diméthyle) et l'origine des gaz carbonés ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{C}_3\text{H}_6$ ) à la dégradation des solvants carbonatés cycliques.

Afin d'approfondir la compréhension de ce phénomène, He *et al.*<sup>99</sup> étudièrent la génération de gaz d'une part dans le cas de poudres LTO et  $\text{TiO}_2$  seules (immergées dans différentes solutions de solvants et électrolytes) et d'autre part dans le cas du système NMC-111/LTO, stocké et cyclé dans différents électrolytes à  $25^\circ\text{C}$  et  $50^\circ\text{C}$ . Il en ressort que les solvants carbonatés présentent une réactivité intrinsèque vis-à-vis du composé  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , car des dégagements de  $\text{CO}_2$  surviennent spontanément lors du stockage de poudres LTO immergées dans des solvants seuls et dans des électrolytes, en l'absence d'activité électrochimique. Par ailleurs, lors du cyclage et du maintien de batteries LTO/NMC-111 à l'état chargé, des dégagements gazeux (plus importants à  $50^\circ\text{C}$  qu'à  $25^\circ\text{C}$ ) sont aussi survenus mais leur composition est différente : environ 30%  $\text{CO}_2$ , 60%  $\text{H}_2$  et 10%  $\text{CO}$ , indiquant des réactions de dégradation différentes lorsque le LTO est lithié. En outre, des analyses par microscopie électronique en transmission (TEM) ont mis en évidence un changement de phase dans les premiers nanomètres et la présence d'une SEI en surface des particules LTO. Les mécanismes réactionnels proposés impliquent donc la perte d'ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{O}^{2-}$  des plans atomiques les plus externes en surface des particules LTO, induisant la formation d'une nouvelle phase  $\text{TiO}_2$  anatase.

Plus récemment, He *et al.*<sup>100</sup> ont apporté plus de précisions en réalisant des analyses *in situ* des gaz produits au cours du cyclage de demi-piles LTO/Li à  $50^\circ\text{C}$ . Tout d'abord, ils ont montré une différence de comportement en fonction de la température : alors que la pression augmente continuellement au cours des deux premiers cycles à  $50^\circ\text{C}$ , la variation de pression est négligeable à  $25^\circ\text{C}$ . Ces variations sont surtout détectables au premier cycle, ce qui peut s'expliquer par la formation d'une SEI, allant de pair avec la dégradation de l'électrolyte (voir les réactions proposées dans le Tableau 1.1), qui passive progressivement l'électrode. Ainsi, des pics de production de gaz sont détectés dès le début du premier cycle, dû à un dégagement de dihydrogène attribué à la présence de traces d'eau et en fin de lithiation lorsque la tension chute jusqu'à 1.0 V, dû à une production importante d'éthylène issu de la réduction du solvant EC. Par ailleurs, une augmentation continue de la pression est observée sur le plateau de potentiel, due à un dégagement de  $\text{CO}_2$  attribué à une dégradation de l'électrolyte catalysée par les ions  $\text{Ti}^{4+}$ .

#### 1.4.4.2 La formation, composition et évolution de la SEI au cours du cyclage

Considérant qu'aucune SEI ne se forme entre 1.0 V et 3.5 V, Shu<sup>101</sup> a cyclé le LTO face au lithium dans la fenêtre 0.0-5.0 V en mettant l'accent sur la caractérisation des électrodes dans les fenêtres de potentiel 0.0-1.0 V et 3.5-5.0 V. Il mit en évidence la formation d'une SEI d'environ 10 nm d'épaisseur à la fois pour les bas potentiels ( $< 1.0$  V, majoritairement constituée d'espèces fluorées et de copolymères) et hauts potentiels ( $> 3.5$  V, principalement constituée d'alkyles carbonates de lithium). Ce résultat est

TABLEAU 1.1 – Réactions proposées pour expliquer les dégagements gazeux observés au cours des deux premiers cycles dans une demi-pile LTO/Li cyclée à 50°C (où  $\uparrow$  signifie que l'espèce formée est à l'état gazeux et  $\downarrow$  signifie que l'espèce précipite) (issu de la publication de He *et al.*<sup>100</sup>)

#	Réaction
1	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2 \uparrow$
2	$2\text{H}^\bullet \longrightarrow \text{H}_2 \uparrow$
3	$\text{OH}^- + \text{EC} \longrightarrow \text{radicaux} + \text{CO}_2 \uparrow$
4	$\text{LiPF}_6 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{LiF} + 2\text{HF} + \text{POF}_3$
5	$\text{POF}_3 + \text{EC/PC/DMC} \longrightarrow \text{composé organofluoré} + \text{CO}_2 \uparrow$
6	$\text{Ti}^{4+} + \text{EC/PC/DMC} \longrightarrow \text{Ti}^{3+} + \text{radicaux} + \text{CO}_2 \uparrow$
7	$2\text{Li}^+ + \text{EC} \longrightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 \downarrow / (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OLi})_2 \downarrow + \text{C}_2\text{H}_4 \uparrow$

attendu puisque ces potentiels se situent hors de la fenêtre de stabilité des électrolytes carbonatés. Or, les électrodes LTO sont en général cyclées dans la fenêtre 1.0-2.0 V, dans laquelle il est moins évident qu'une dégradation des espèces de l'électrolyte puisse survenir.

Cependant, la présence de produits de dégradation des espèces de l'électrolyte en surface d'une électrode LTO, cyclée a priori dans une fenêtre de potentiel comprise entre 1.0 V et 3.0 V (l'absence d'une électrode de référence ne permet pas de suivre indépendamment le potentiel de chaque électrode), est rapportée pour la première fois dans le cas d'une batterie LCO/LTO par El Ouatani *et al.*<sup>102</sup>. Leurs analyses XPS montrèrent la formation d'un dépôt principalement constitué d'espèces carbonatées ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{ROCO}_2\text{Li}$ ) et de LiF en surface de l'électrode LTO. Des résultats similaires furent obtenus par Dedryvère *et al.*<sup>71</sup> dans le cas d'une batterie LNMO/LTO, Lai *et al.*<sup>103</sup> pour une batterie LFP/LTO, He *et al.*<sup>99</sup> pour une batterie NMC-111/LTO, Borgel *et al.*<sup>104</sup> dans une batterie  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{LTO}$  bien qu'encore une fois, les potentiels atteints par les électrodes LTO ne soient pas exactement connus.

Song *et al.*<sup>105</sup> publièrent une étude clarifiant la question de la formation d'une SEI sur des électrodes LTO avec et sans noir de carbone, cyclées face au lithium à 25°C et 60°C entre 1.0 V et 2.5 V. D'après leurs résultats à température ambiante, la SEI (composée d'alkyles carbonates de lithium, d'oxydes de lithium et de carbure de lithium) est formée au cours de la lithiation du LTO et presque totalement dissoute au cours de la délithiation. Cependant, à 60°C, la présence de noir de carbone accélère la perte de capacité à chaque cycle, un phénomène attribué à la formation d'une SEI bloquant les pores de l'électrode, donc réduisant considérablement la diffusion des ions  $\text{Li}^+$  entre l'électrolyte et l'électrode. Nordh *et al.*<sup>106</sup> utilisèrent le rayonnement synchrotron, qui permet d'utiliser des rayonnements X incidents d'énergies différentes, afin de réaliser un profil XPS en profondeur de la SEI formée après 5 cycles et 200 cycles sur une électrode LTO. Ils mirent en évidence une hétérogénéité de composition entre la partie de la SEI située la plus proche de l'électrode, plus riche en espèces inorganiques (produits de dégradation du sel de lithium) et la partie de la SEI située la plus proche de l'électrolyte plus riche en espèces organiques (produits de dégradation des solvants).

Par ailleurs, He *et al.*<sup>107</sup> étudièrent l'influence de la surface spécifique des particules LTO utilisées pour la fabrication des électrodes, sur les propriétés de la SEI formée. Leurs résultats mirent en évidence une réactivité plus importante dans le cas des particules LTO de surface spécifique la plus élevée, ce qui se manifeste par la formation d'un film beaucoup moins poreux. De plus, ils montrèrent que l'ajout de l'additif VC dans l'électrolyte permet de maintenir une meilleure capacité, ce qu'ils attribuèrent à sa capacité à faciliter la formation d'une SEI passivant l'électrode vis-à-vis de l'électrolyte.

Enfin, comme précisé précédemment, la dernière partie de ce travail est consacrée à l'étude des interfaces électrode/électrolyte dans une batterie LMO/LTO. Deux groupes ont déjà étudié les interfaces électrode/électrolyte dans ce système. Börner *et al.*<sup>108</sup> ont mis en évidence la présence de manganèse en surface de l'électrode négative LTO. Nordh *et al.*<sup>109</sup> ont confirmé la présence de manganèse dans la SEI formée sur l'électrode LTO cyclée face à une électrode LMO, principalement à l'état d'oxydation +II, au sein du composé  $\text{MnF}_2$ . Cependant, mis à part la présence d'espèces contenant du manganèse, la SEI formée est décrite comme étant similaire à celle formée en demi-pile. Notons que les auteurs n'apportent pas de conclusions quant à une possible influence de la présence de manganèse dans la SEI sur les performances électrochimiques des batteries LMO/LTO, alors qu'il a été identifié comme étant à l'origine d'une chute de capacité rapide dans le cas de systèmes LMO/graphite<sup>110</sup>.

## 1.5 Conclusions et objectifs

Les batteries Li-ion sont plébiscitées comme solution de stockage de l'énergie dans de nombreux champs d'application. En effet, l'importante diversité des matériaux d'électrode permet la conception d'accumulateurs avec des propriétés variées.

Parmi les matériaux d'électrode négative, le titanate de lithium  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  est une alternative au graphite. Le LTO combine une fiabilité remarquable du fait de sa propriété "zero-strain" et permet la conception de batteries plus sûres grâce à sa stabilité thermique et à son potentiel de fonctionnement, aux dépens, il faut le noter, d'une densité d'énergie réduite. Par ailleurs, la combinaison d'une électrode négative LTO avec une électrode positive LMO, procure une batterie particulièrement sûre vis-à-vis de la surcharge et des risques d'emballement thermique.

La compréhension des phénomènes aux interfaces électrode/électrolyte de batteries Li-ion, en particulier la formation des couches interfaciales (SEI et EEI), est primordiale, car ceux-ci ont une influence majeure sur les performances électrochimiques. Or, dans le cas des accumulateurs comprenant une électrode négative  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , certains aspects restent à clarifier, tels que l'influence de la température de cyclage, de la formulation de l'électrolyte, de la nature de l'additif carboné et de l'électrode positive. Grâce à l'apport des techniques d'analyses d'extrême surface que sont la Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS) et la Microscopie Auger à Balayage (SAM), ce travail de thèse propose :

- Une étude en demi-pile face au lithium, visant à analyser les caractéristiques de la SEI en fonction :
  - de la température ;
  - de la surface spécifique du noir de carbone ;
  - de la composition de l'électrolyte ;
  - de l'additif VC.
- Une étude concernant l'évolution des interfaces électrode/électrolyte dans une batterie LMO/LTO.

## Bibliographie

- [1] John B. Goodenough and Kyu-Sung Park. The Li-Ion Rechargeable Battery : A Perspective. *Journal of the American Chemical Society*, 135(4) :1167–1176, 2013.
- [2] Hyun Deog Yoo, Elena Markevich, Gregory Salitra, Daniel Sharon, and Doron Aurbach. On the challenge of developing advanced technologies for electrochemical energy storage and conversion. *Materials Today*, 17(3) :110–121, 2014.
- [3] Stefan Klink. *In-depth analysis of irreversible processes in lithium-ion batteries*. Thèse de doctorat, Ruhr-Universität Bochum, 2013.
- [4] Kang Xu. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chemical Reviews*, 104(10) :4303–4418, 2004.
- [5] Martin Winter, Jürgen O. Besenhard, Michael E. Spahr, and Petr Novák. Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Advanced Materials*, 10(10) :725–763, 1998.
- [6] Arumugam Manthiram. Materials Challenges and Opportunities of Lithium Ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(3) :176–184, 2011.
- [7] Ok Kyung Park, Yonghyun Cho, Sanghan Lee, Ho-Chun Yoo, Hyun-Kon Song, and Jaephil Cho. Who will drive electric vehicles, olivine or spinel? *Energy & Environmental Science*, 4(5) :1621, 2011.
- [8] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. D. Goodenough. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of the electrochemical society*, 144(4) :1188–1194, 1997.
- [9] Yu Zhao, Lele Peng, Borui Liu, and Guihua Yu. Single-Crystalline LiFePO<sub>4</sub> Nanosheets for High-Rate Li-Ion Batteries. *Nano Letters*, 14(5) :2849–2853, 2014.
- [10] M. S. Whittingham. Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry. *Science*, 192(4244) :1126–1127, 1976.
- [11] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough. Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (0 < x < 1) : A new cathode material for batteries of high energy density. *Solid State Ionics*, 3 :171–174, 1981.
- [12] J. B. Goodenough, K. Mizushima, and T. Takeda. Solid-Solution Oxides for Storage-Battery Electrodes. *Japanese Journal of Applied Physics*, 19(S3) :305, 1980.
- [13] G. G. Amatucci, J. M. Tarascon, and L. C. Klein. Cobalt dissolution in LiCoO<sub>2</sub>-based non-aqueous rechargeable batteries. *Solid State Ionics*, 83(1) :167–173, 1996.
- [14] C. Delmas and I. Saadoune. Electrochemical and physical properties of the Li<sub>x</sub>Ni<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub> phases. *Solid State Ionics*, 53 :370–375, 1992.
- [15] Tsutomu Ohzuku, Atsushi Ueda, Masatoshi Nagayama, Yasunobu Iwakoshi, and Hideki Komori. Comparative study of LiCoO<sub>2</sub>, LiNi<sub>1/2</sub>Co<sub>1/2</sub>O<sub>2</sub> and LiNiO<sub>2</sub> for 4 volt secondary lithium cells. *Electrochimica Acta*, 38(9) :1159–1167, 1993.

- [16] R. Stoyanova, E. Zhecheva, and L. Zarkova. Effect of Mn-substitution for Co on the crystal structure and acid delithiation of  $\text{LiMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$  solid solutions. *Solid State Ionics*, 73(3) :233–240, 1994.
- [17] Qiming Zhong and Ulrich von Sacken. Proceedings of the Seventh International Meeting on Lithium Batteries Crystal structures and electrochemical properties of  $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$  solid solution. *Journal of Power Sources*, 54(2) :221–223, 1995.
- [18] Naoaki Yabuuchi and Tsutomu Ohzuku. Novel lithium insertion material of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for advanced lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 119-121 :171–174, 2003.
- [19] C.H. Chen, J. Liu, M.E. Stoll, G. Henriksen, D.R. Vissers, and K. Amine. Aluminum-doped lithium nickel cobalt oxide electrodes for high-power lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 128(2) :278–285, 2004.
- [20] Dave Andre, Sung-Jin Kim, Peter Lamp, Simon Franz Lux, Filippo Maglia, Odysseas Paschos, and Barbara Stiaszny. Future generations of cathode materials : an automotive industry perspective. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(13) :6709–6732, 2015.
- [21] Vinodkumar Etacheri, Rotem Marom, Ran Elazari, Gregory Salitra, and Doron Aurbach. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries : a review. *Energy & Environmental Science*, 4(9) :3243, 2011.
- [22] M. M. Thackeray, W. I. F. David, and J. B. Goodenough. Structural characterization of the lithiated iron oxides  $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $0 < x < 2$ ). *Materials Research Bulletin*, 17(6) :785–793, 1982.
- [23] M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce, and J. B. Goodenough. Lithium insertion into manganese spinels. *Materials Research Bulletin*, 18(4) :461–472, 1983.
- [24] M. M. Thackeray, P. J. Johnson, L. A. De Picciotto, P. G. Bruce, and J. B. Goodenough. Electrochemical extraction of lithium from  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . *Materials Research Bulletin*, 19(2) :179–187, 1984.
- [25] M. M. Thackeray. Structural considerations of layered and spinel lithiated oxides for lithium ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 142(8) :2558–2563, 1995.
- [26] Michael M. Thackeray. Manganese oxides for lithium batteries. *Progress in Solid State Chemistry*, 25(1) :1–71, 1997.
- [27] Yoshio Nishi. Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future. *Journal of Power Sources*, 100(1) :101–106, 2001.
- [28] V. Manev, B. Banov, A. Momchilov, and A. Nassalevska.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  for 4 V lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 57(1) :99–103, 1995.
- [29] J.S. Gnanaraj, V.G. Pol, A. Gedanken, and D. Aurbach. Improving the high-temperature performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel electrodes by coating the active mass with MgO via a sonochemical method. *Electrochemistry Communications*, 5(11) :940–945, 2003.
- [30] A. Blyr, C. Sigala, G. Amatucci, D. Guyomard, Y. Chabre, and J.-M. Tarascon. Self-Discharge of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$  Li-Ion Cells in Their Discharged State Understanding by Means of Three-Electrode Measurements. *Journal of the Electrochemical Society*, 145(1) :194–209, 1998.

- [31] James C. Hunter. Preparation of a new crystal form of manganese dioxide :  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 39(2) :142–147, 1981.
- [32] R.J. Gummow, A. de Kock, and M.M. Thackeray. Improved capacity retention in rechargeable 4 V lithium/lithium-manganese oxide (spinel) cells. *Solid State Ionics*, 69(1) :59–67, 1994.
- [33] Dong H. Jang and Seung M. Oh. Electrolyte Effects on Spinel Dissolution and Cathodic Capacity Losses in 4 V Li/Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Rechargeable Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(10) :3342–3348, 1997.
- [34] J. M. Tarascon. Synthesis Conditions and Oxygen Stoichiometry Effects on Li Insertion into the Spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Journal of The Electrochemical Society*, 141(6) :1421, 1994.
- [35] S. J. Wen, T. J. Richardson, L. Ma, K. A. Striebel, P. N. Boss, and E. J. Cairns. FTIR Spectroscopy of Metal Oxide Insertion Electrodes A New Diagnostic Tool for Analysis of Capacity Fading in Secondary Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(6) :L136–L138, 1996.
- [36] Yongyao Xia, Yunhong Zhou, and Masaki Yoshio. Capacity Fading on Cycling of 4 V Li/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(8) :2593–2600, 1997.
- [37] Qiming Zhong, Arman Bonakdarpour, Meijie Zhang, Yuan Gao, and J. R. Dahn. Synthesis and Electrochemistry of LiNi<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(1) :205–213, 1997.
- [38] Tsutomu Ohzuku, Sachio Takeda, and Masato Iwanaga. Solid-state redox potentials for Li[Me<sub>1/2</sub>Mn<sub>3/2</sub>]O<sub>4</sub> (Me : 3d-transition metal) having spinel-framework structures : a series of 5 volt materials for advanced lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 81–82 :90–94, 1999.
- [39] O Yamamoto, Z Ogumi, M Morita, K. Amine, H. Tukamoto, H. Yasuda, and Y. Fujita. Proceedings of the eighth international meeting on lithium batteries preparation and electrochemical investigation of LiMn<sub>2-x</sub>Me<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (Me : Ni, Fe, and x = 0.5, 1) cathode materials for secondary lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 68(2) :604–608, 1997.
- [40] Christian M. Julien, Alain Mauger, Karim Zaghbi, and Henri Groult. Comparative issues of cathode materials for Li-ion batteries. *Inorganics*, 2(1) :132–154, 2014.
- [41] D. Liu, W. Zhu, J. Trottier, C. Gagnon, F. Barray, A. Guerfi, A. Mauger, H. Groult, C. M. Julien, J. B. Goodenough, and K. Zaghbi. Spinel materials for high-voltage cathodes in Li-ion batteries. *RSC Advances*, 4(1) :154–167, 2014.
- [42] Jordi Cabana, Laure Monconduit, Dominique Larcher, and M. Rosa Palacín. Beyond Intercalation-Based Li-Ion Batteries : The State of the Art and Challenges of Electrode Materials Reacting Through Conversion Reactions. *Advanced Materials*, 22(35) :E170–E192, 2010.
- [43] J. R. Dahn, Tao Zheng, Yinghu Liu, and J. S. Xue. Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials. *Science*, 270(5236) :590–593, 1995.
- [44] Doron Aurbach. The Correlation Between the Surface Chemistry and the Performance of Li-Carbon Intercalation Anodes for Rechargeable ‘Rocking-Chair’ Type Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 141(3) :603, 1994.

- [45] R. Yazami and Ph. Touzain. A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators. *Journal of Power Sources*, 9(3) :365–371, 1983.
- [46] John B. Goodenough. Rechargeable batteries : challenges old and new. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16(6) :2019–2029, 2012.
- [47] A. N. Dey. Electrochemical Alloying of Lithium in Organic Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 118(10) :1547, 1971.
- [48] J. O. Besenhard, J. Yang, and M. Winter. Will advanced lithium-alloy anodes have a chance in lithium-ion batteries? *Journal of Power Sources*, 68(1) :87–90, 1997.
- [49] M. N. Obrovac and V. L. Chevrier. Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries. *Chemical Reviews*, 114(23) :11444–11502, 2014.
- [50] Ji Heon Ryu, Jae Woo Kim, Yung-Eun Sung, and Seung M. Oh. Failure Modes of Silicon Powder Negative Electrode in Lithium Secondary Batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7(10) :A306, 2004.
- [51] M. M Thackeray, J. T Vaughey, C. S Johnson, A. J Kropf, R Benedek, L. M. L Fransson, and K Edstrom. Structural considerations of intermetallic electrodes for lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 113(1) :124–130, 2003.
- [52] A. Timmons and J. R. Dahn. In Situ Optical Observations of Particle Motion in Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(6) :A1206, 2006.
- [53] A. J. Smith, J. C. Burns, S. Trussler, and J. R. Dahn. Precision Measurements of the Coulombic Efficiency of Lithium-Ion Batteries and of Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(2) :A196, 2010.
- [54] S. Menkin, D. Golodnitsky, and E. Peled. Artificial solid-electrolyte interphase (SEI) for improved cycleability and safety of lithium-ion cells for EV applications. *Electrochemistry Communications*, 11(9) :1789–1791, 2009.
- [55] J Shim, R Kostecki, T Richardson, X Song, and K. A Striebel. Electrochemical analysis for cycle performance and capacity fading of a lithium-ion battery cycled at elevated temperature. *Journal of Power Sources*, 112(1) :222–230, 2002.
- [56] Magali Gauthier, Thomas J. Carney, Alexis Grimaud, Livia Giordano, Nir Pour, Hao-Hsun Chang, David P. Fenning, Simon F. Lux, Odysseas Paschos, Christoph Bauer, Filippo Maglia, Saskia Lupart, Peter Lamp, and Yang Shao-Horn. Electrode–Electrolyte Interface in Li-Ion Batteries : Current Understanding and New Insights. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(22) :4653–4672, 2015.
- [57] Emanuel Peled. The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems—the solid electrolyte interphase model. *Journal of The Electrochemical Society*, 126(12) :2047–2051, 1979.

- [58] Rosamaria Fong, Ulrich Von Sacken, and Jeff R. Dahn. Studies of lithium intercalation into carbons using nonaqueous electrochemical cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 137(7) :2009–2013, 1990.
- [59] D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, Y. Gofer, M. Schmidt, and U. Heider. On the use of vinylene carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 47(9) :1423–1439, 2002.
- [60] Soon-Ki Jeong, Minoru Inaba, Ryo Mogi, Yasutoshi Iriyama, Takeshi Abe, and Zempachi Ogumi. Surface Film Formation on a Graphite Negative Electrode in Lithium-Ion Batteries : Atomic Force Microscopy Study on the Effects of Film-Forming Additives in Propylene Carbonate Solutions. *Langmuir*, 17(26) :8281–8286, 2001.
- [61] L. Martin, H. Martinez, M. Ulldemolins, B. Pecquenard, and F. Le Cras. Evolution of the Si electrode/electrolyte interface in lithium batteries characterized by XPS and AFM techniques : The influence of vinylene carbonate additive. *Solid State Ionics*, 215 :36–44, 2012.
- [62] Pallavi Verma, Pascal Maire, and Petr Novák. A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 55(22) :6332–6341, 2010.
- [63] Doron Aurbach. Review of selected electrode–solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries. *Journal of Power Sources*, 89(2) :206–218, 2000.
- [64] R. Dedryvère, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Gireaud, J.-M. Tarascon, and D. Gonbeau. XPS Identification of the Organic and Inorganic Components of the Electrode/Electrolyte Interface Formed on a Metallic Cathode. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(4) :A689, 2005.
- [65] E. Peled, D. Golodnitsky, and G. Ardel. Advanced model for solid electrolyte interphase electrodes in liquid and polymer electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 144(8) :L208–L210, 1997.
- [66] Arie Zaban and Doron Aurbach. Impedance spectroscopy of lithium and nickel electrodes in propylene carbonate solutions of different lithium salts A comparative study. *Journal of Power Sources*, 54(2) :289–295, 1995.
- [67] Kristina Edström, Marie Herstedt, and Daniel P. Abraham. A new look at the solid electrolyte interphase on graphite anodes in Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 153(2) :380–384, 2006.
- [68] S. Malmgren, K. Ciosek, M. Hahlin, T. Gustafsson, M. Gorgoi, H. Rensmo, and K. Edström. Comparing anode and cathode electrode/electrolyte interface composition and morphology using soft and hard X-ray photoelectron spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 97 :23–32, 2013.
- [69] M. Thomas, P. G. Bruce, and J. B. Goodenough. AC Impedance Analysis of Polycrystalline Insertion Electrodes : Application to  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ . *Journal of the Electrochemical Society*, 132(7) :1521–1528, 1985.
- [70] K. Edström, T. Gustafsson, and J. O. Thomas. The cathode–electrolyte interface in the Li-ion battery. *Electrochimica Acta*, 50(2–3) :397–403, 2004.

- [71] R. Dedryvère, D. Foix, S. Franger, S. Patoux, L. Daniel, and D. Gonbeau. Electrode/Electrolyte Interface Reactivity in High-Voltage Spinel  $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Lithium-Ion Battery. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(24) :10999–11008, 2010.
- [72] K. M. Colbow, J. R. Dahn, and R. R. Haering. Structure and electrochemistry of the spinel oxides  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  and  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ . *Journal of Power Sources*, 26(3) :397–402, 1989.
- [73] D. W. Murphy, R. J. Cava, S. M. Zahurak, and A. Santoro. Ternary  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  phases from insertion reactions. *Solid State Ionics*, 9 :413–417, 1983.
- [74] Walter Schmidt, Patrick Bottke, Michael Sternad, Peter Gollob, Volker Hennige, and Martin Wilkening. Small Change—Great Effect : Steep Increase of Li Ion Dynamics in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  at the Early Stages of Chemical Li Insertion. *Chemistry of Materials*, 27(5) :1740–1750, 2015.
- [75] Tsutomu Ohzuku. Zero-strain insertion material of  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$  for rechargeable lithium cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 142(5) :1431, 1995.
- [76] S. Scharner, W. Weppner, and P. Schmid-Beurmann. Evidence of Two-Phase Formation upon Lithium Insertion into the  $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$  Spinel. *Journal of The Electrochemical Society*, 146(3) :857–861, 1999.
- [77] M. Wagemaker, D. R. Simon, E. M. Kelder, J. Schoonman, C. Ringpfeil, U. Haake, D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm, and F. M. Mulder. A Kinetic Two-Phase and Equilibrium Solid Solution in Spinel  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . *Advanced Materials*, 18(23) :3169–3173, 2006.
- [78] Walter Schmidt and Martin Wilkening. Diffusion-induced  $^7\text{Li}$  NMR spin-lattice relaxation of fully lithiated, mixed-conducting  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . *Solid State Ionics*, 287 :77–82, 2016.
- [79] Walter Schmidt and Martin Wilkening. Discriminating the Mobile Ions from the Immobile Ones in  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  :  $^6\text{Li}$  NMR Reveals the Main  $\text{Li}^+$  Diffusion Pathway and Proposes a Refined Lithiation Mechanism. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(21) :11372–11381, 2016.
- [80] Martin Wilkening, Roger Amade, Wojciech Iwaniak, and Paul Heitjans. Ultraslow Li diffusion in spinel-type structured  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  - A comparison of results from solid state NMR and impedance spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(10) :1239, 2007.
- [81] E. Ferg, R. J. Gummow, A. De Kock, and M. M. Thackeray. Spinel Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 141(11) :L147–L150, 1994.
- [82] K. Zaghib, M. Simoneau, M. Armand, and M. Gauthier. Electrochemical study of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as negative electrode for li-ion polymer rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, 81–82 :300–305, 1999.
- [83] Ladislav Kavan, Jan Procházka, Timothy M. Spitler, Martin Kalbáč, Markéta Zukalová, Thierry Drezen, and Michael Grätzel. Li Insertion into  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (Spinel). *Journal of The Electrochemical Society*, 150(7) :A1000, 2003.
- [84] Bote Zhao, Ran Ran, Meilin Liu, and Zongping Shao. A comprehensive review of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based electrodes for lithium-ion batteries : The latest advancements and future perspectives. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 98 :1–71, 2015.

- [85] K. Zaghib, M. Dontigny, A. Guerfi, P. Charest, I. Rodrigues, A. Mauger, and C.M. Julien. Safe and fast-charging Li-ion battery with long shelf life for power applications. *Journal of Power Sources*, 196(8) :3949–3954, 2011.
- [86] Kebin Chen, Zhiqiang Yu, Shawn Deng, Qiang Wu, Jianxin Zou, and Xiaoqin Zeng. Evaluation of the low temperature performance of lithium manganese oxide/lithium titanate lithium-ion batteries for start/stop applications. *Journal of Power Sources*, 278 :411–419, 2015.
- [87] Humberto H. Joachin, Shabab Amiruddin, Bing Li, Thomas D. Kaun, Khalil Amine, and Jai Prakash. In-situ thermal investigation of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  lithium ion cells. *ECS Transactions*, 11(19) :13–18, 2008.
- [88] I. Belharouak, Y.-K. Sun, W. Lu, and K. Amine. On the Safety of the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Lithium-Ion Battery System. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(12) :A1083, 2007.
- [89] Ilias Belharouak, Gary M. Koenig, and K. Amine. Electrochemistry and safety of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and graphite anodes paired with  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  for hybrid electric vehicle Li-ion battery applications. *Journal of Power Sources*, 196(23) :10344–10350, 2011.
- [90] D. Peramunage and K. M. Abraham. Preparation of micron-sized  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and its electrochemistry in polyacrylonitrile electrolyte-based lithium cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 145(8) :2609–2615, 1998.
- [91] Ladislav Kavan and Michael Grätzel. Facile Synthesis of Nanocrystalline  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (Spinel) Exhibiting Fast Li Insertion. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5(2) :A39, 2002.
- [92] Jie Wang, Hailei Zhao, Yeting Wen, Jingying Xie, Qing Xia, Tianhou Zhang, Zhipeng Zeng, and Xuefei Du. High performance  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  material as anode for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 113 :679–685, 2013.
- [93] W. Lu, I. Belharouak, J. Liu, and K. Amine. Electrochemical and Thermal Investigation of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Spinel. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(2) :A114, 2007.
- [94] Hao Ge, Ning Li, Deyu Li, Changsong Dai, and Dianlong Wang. Electrochemical characteristics of spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  discharged to 0.01 v. *Electrochemistry Communications*, 10(5) :719–722, 2008.
- [95] X.L. Yao, S. Xie, H.Q. Nian, and C.H. Chen. Spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as a reversible anode material down to 0v. *Journal of Alloys and Compounds*, 465(1-2) :375–379, 2008.
- [96] D.P. Abraham, E.M. Reynolds, E. Sammann, A.N. Jansen, and D.W. Dees. Aging characteristics of high-power lithium-ion cells with  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  and  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  electrodes. *Electrochimica Acta*, 51(3) :502–510, 2005.
- [97] I. Belharouak, G. M. Koenig, T. Tan, H. Yumoto, N. Ota, and K. Amine. Performance Degradation and Gassing of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Lithium-Ion Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 159(8) :A1165–A1170, 2012.
- [98] Kai Wu, Jun Yang, Yang Liu, Yao Zhang, Chenyun Wang, Jinmei Xu, Feng Ning, and Deyu Wang. Investigation on gas generation of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cells at elevated temperature. *Journal of Power Sources*, 237 :285–290, 2013.

- [99] Yan-Bing He, Baohua Li, Ming Liu, Chen Zhang, Wei Lv, Cheng Yang, Jia Li, Hongda Du, Biao Zhang, Quan-Hong Yang, Jang-Kyo Kim, and Feiyu Kang. Gassing in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based batteries and its remedy. *Scientific Reports*, 2, 2012.
- [100] Minglong He, Elias Castel, Andreas Laumann, Gerhard Nuspl, Petr Novák, and Erik J. Berg. In Situ Gas Analysis of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Based Electrodes at Elevated Temperatures. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(6) :A870–A876, 2015.
- [101] Jie Shu. Study of the Interface Between  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Electrodes and Standard Electrolyte Solutions in 0.0–0.5 V. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 11(12) :A238, 2008.
- [102] L. El Ouatani, R. Dedryvère, C. Siret, P. Biensan, and D. Gonbeau. Effect of Vinylene Carbonate Additive in Li-Ion Batteries : Comparison of  $\text{LiCoO}_2/\text{C}$ ,  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ , and  $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Systems. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(6) :A468, 2009.
- [103] Chun Yan Lai, Jing Jing Xu, and Yong Feng Wei. Study on the Solid Electrolyte Interface at the Surface of Anode Electrode in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiFePO}_4$  Battery System. *Advanced Materials Research*, 347-353 :3522–3526, 2011.
- [104] V. Borgel, G. Gershinsky, T. Hu, M. G. Theivanayagam, and D. Aurbach.  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , a Possible Li-Ion Battery System for Load-Leveling Application. *Journal of the Electrochemical Society*, 160(4) :A650–A657, 2013.
- [105] Min-Sang Song, Ryoung-Hee Kim, Seung-Wook Baek, Kug-Seung Lee, Kyusung Park, and Anass Benayad. Is  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  a solid-electrolyte-interphase-free electrode material in Li-ion batteries? Reactivity between the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  electrode and electrolyte. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(3) :631–636, 2014.
- [106] Tim Nordh, Reza Younesi, Daniel Brandell, and Kristina Edström. Depth profiling the solid electrolyte interphase on lithium titanate ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) using synchrotron-based photoelectron spectroscopy. *Journal of Power Sources*, 294 :173–179, 2015.
- [107] Yan-Bing He, Ming Liu, Zhen-Dong Huang, Biao Zhang, Yang Yu, Baohua Li, Feiyu Kang, and Jang-Kyo Kim. Effect of solid electrolyte interface (SEI) film on cyclic performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anodes for Li ion batteries. *Journal of Power Sources*, 239 :269–276, 2013.
- [108] M. Börner, S. Klamor, B. Hoffmann, M. Schroeder, S. Nowak, A. Würsig, M. Winter, and F. M. Schappacher. Investigations on the C-Rate and Temperature Dependence of Manganese Dissolution/Deposition in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Lithium Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(6) :A831–A837, 2016.
- [109] Tim Nordh, Reza Younesi, Maria Hahlin, Roberto Félix Duarte, Carl Tengstedt, Daniel Brandell, and Kristina Edström. Manganese in the SEI Layer of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Studied by Combined NEXAFS and HAXPES Techniques. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(6) :3206–3213, 2016.
- [110] Chun Zhan, Jun Lu, A. Jeremy Kropf, Tianpin Wu, Andrew N. Jansen, Yang-Kook Sun, Xiping Qiu, and Khalil Amine. Mn(II) deposition on anodes and its effects on capacity fade in spinel lithium manganese–carbon systems. *Nature Communications*, 4, 2013.

## Chapitre 2

# Protocole expérimental et références

Ce chapitre a pour objectif de décrire le protocole expérimental suivi au cours de ce travail. Celui-ci se décompose en deux étapes principales :

- la préparation des échantillons qui consiste à l’assemblage des piles boutons et leur cyclage (charge-décharge) à courant constant ;
- la caractérisation de l’extrême surface des électrodes cyclées, par Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X et Microscopie Auger à Balayage.

Le principe général de ces deux techniques de caractérisation est succinctement présenté afin de disposer des éléments nécessaires à la compréhension des conditions et contraintes expérimentales ainsi qu’à l’interprétation des données.

Enfin, les données expérimentales relatives aux composants des électrodes non cyclées, qui serviront de référence pour l’interprétation des résultats après cyclage, sont exposées.

### 2.1 Préparation des échantillons

Les échantillons ont été préparés dans les laboratoires bordelais de l’entreprise Saft avant d’être transférés à l’IPREM pour les analyses de surface.

#### 2.1.1 Préparation des électrodes

Les électrodes fournies par Saft sont destinées à être utilisées en production sous forme spiralée, par exemple sous la forme d’un élément cylindrique (Figure 2.1a). Il s’agit, comme expliqué dans le chapitre précédent (partie 1.1.3.1), d’un fin feuillet métallique appelé collecteur de courant, recouvert sur les deux faces par un mélange appelé enduction, comprenant le matériau actif, l’additif carboné et le liant. Les électrodes (positive et négative) sont spiralées plaquées l’une contre l’autre et isolées par un séparateur, de telle sorte que chacune des deux faces des électrodes se retrouve en regard d’une des deux faces de l’autre électrode.

Toutefois, pour des raisons pratiques (rapidité d’assemblage, quantité de matériaux utilisée moins élevée), des montages de type pile bouton sont couramment utilisés en recherche et développement, ce qui a été le cas tout au long de ce travail. Dans une pile bouton (Figure 2.1b), une seule face de chacune des deux électrodes est en regard de l’autre. La première étape consiste donc à ôter l’enduction d’une

des deux faces des électrodes (opération appelée dérochage). Pour cela, le solvant N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP), qui permet de dissoudre le liant poly(fluorure de vinylidène) (PVdF), est utilisé et la manipulation est effectuée sous une hôte (Figure 2.2a et 2.2b).

Ces électrodes sont ensuite poinçonnées en disques de 18 mm de diamètre. Puis, deux encoches sont réalisées sur la face enduite (Figure 2.2c), afin de permettre une soudure par point de l'électrode sur son support. Dans ce travail, les piles boutons seront assemblées selon deux configurations :

- en demi-pile : dans ce cas une électrode LTO est cyclée face à une électrode de lithium métal constituant une source infinie de lithium (Figure 2.3a) ;
- en pile complète : dans ce cas, une électrode LTO est cyclée face à une électrode positive de type LMO (Figure 2.3b).

Après soudage, les assemblages sont placés sous vide dans un Buchi pendant 12h à 120°C afin d'éliminer les traces d'eau résiduelles.

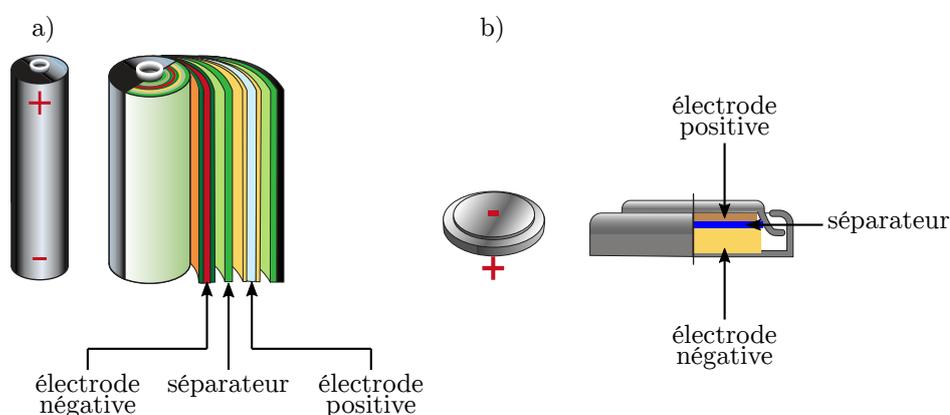


FIGURE 2.1 – Schémas de deux types de batteries lithium-ion : a) élément cylindrique, b) pile bouton (issus de la publication de Tarascon et Armand<sup>1</sup>)

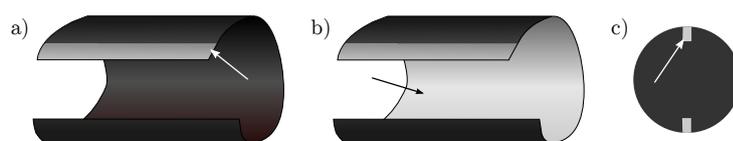


FIGURE 2.2 – Schémas de l'électrode de départ enduite sur les deux faces a), de l'électrode enduite sur une seule face après dérochage b) et d'une électrode poinçonnée puis préparée pour le soudage c) (le collecteur de courant en aluminium est indiqué par une flèche)

### 2.1.2 Préparation de l'électrolyte

L'électrolyte utilisé est un mélange équimolaire des solvants organiques carbonate d'éthylène (EC), carbonate de diméthyle (DMC) dans lequel est dissous le sel de lithium  $\text{LiPF}_6$  (1M). De plus, dans la majorité de ce travail, l'électrolyte a été formulé avec 1% en masse d'additif carbonate de vinylène (VC).

Deux autres études ont été menées avec d'une part les mêmes solvants et le sel  $\text{LiTFSI}$ , et d'autre

part avec le sel  $\text{LiPF}_6$  et les solvants carbonate de propylène (PC) et carbonate d'éthyle méthyle (EMC) (voir Chapitre 4).

La préparation de l'électrolyte s'effectue en boîte à gants sous atmosphère contrôlée d'argon (taux d' $\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{O}_2 < 2$  ppm). Cette précaution est indispensable du fait de la réactivité élevée du lithium et du sel  $\text{LiPF}_6$  vis-à-vis de l'eau et du dioxygène.

### 2.1.3 Assemblage des piles boutons

Les piles boutons ont également été assemblées en boîte à gants sous atmosphère contrôlée d'argon (taux d' $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{O}_2 < 2$  ppm). Les demi-piles LTO/Li comportent une électrode LTO et une électrode de lithium, tandis que les piles complètes LMO/LTO comportent une électrode négative LTO et une électrode positive LMO. Les piles boutons comportent en outre deux coupelles (négative et positive), un joint qui assure à la fois l'étanchéité et l'isolation électrique des deux électrodes et une cale sur laquelle un ressort a été soudé, permettant de maintenir la planéité des deux électrodes, isolées l'une de l'autre par des séparateurs (Figure 2.3a). Quelques microlitres d'électrolyte sont ajoutés en excès afin de mouiller suffisamment les électrodes et les séparateurs. Dans le cas des piles boutons LMO/LTO, une contre-électrode est ajoutée afin de pouvoir mesurer indépendamment le potentiel de chaque électrode. Celle-ci consiste en une fine connexion en inox recouverte d'un film plastique, à l'extrémité de laquelle est fixée un morceau de lithium (Figure 2.3b).

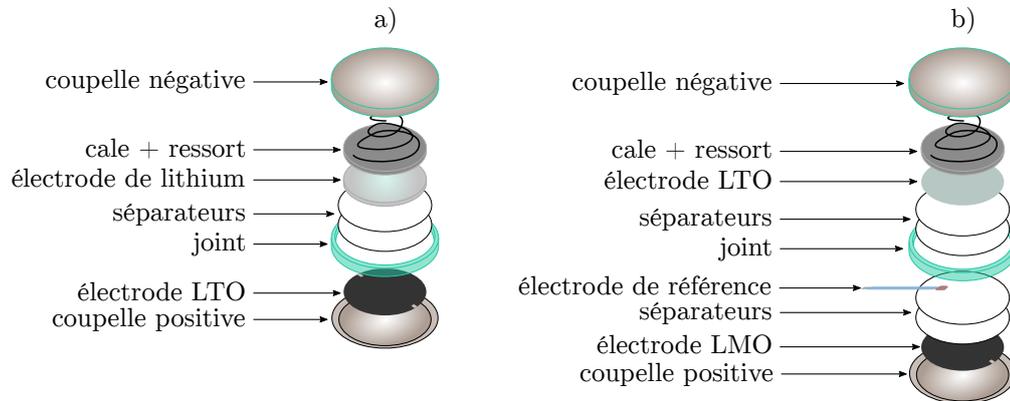


FIGURE 2.3 – Schémas des piles boutons pour un montage en demi-pile a) et en pile complète b)

### 2.1.4 Cyclages galvanostatiques

Les piles boutons assemblées sont cyclées à courant constant (cyclage galvanostatique) à un régime lent,  $C/10$ , qui signifie que la batterie sera complètement chargée ou déchargée en dix heures. L'utilisation d'un régime de cyclage lent permet de s'affranchir d'une éventuelle limite de diffusion des ions  $\text{Li}^+$ , qui pourrait induire des surtensions de concentration et de surface. De plus, cela permet de réduire la surtension d'origine ohmique.

En fonction de la température de cyclage désirée, les piles boutons sont laissées à température ambiante ou placées dans des étuves thermostatées, dans notre cas à  $60^\circ\text{C}$  ou  $85^\circ\text{C}$ .

### 2.1.5 Ouverture des piles boutons

Après cyclage, les piles boutons sont de nouveau introduites en boîte à gants afin de procéder à leur ouverture. Les électrodes sont délicatement extraites et rincées avec du DMC afin d’ôter le dépôt de sel de lithium restant après évaporation de l’électrolyte. Les électrodes séchées sont ensuite conditionnées dans des piluliers eux-mêmes stockés dans des bocaux fermés hermétiquement en boîte à gants.

### 2.1.6 Analyses par Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X et Microscopie Auger à Balayage

L’objectif de ce travail étant d’étudier les couches interfaciales de batteries Li-ion, dont l’épaisseur ne dépasse pas la dizaine de nanomètres, il est nécessaire de faire appel à des techniques d’analyse d’extrême surface. La Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X (XPS) et la Microscopie Auger à Balayage (SAM) ont été choisies pour leur complémentarité. En effet, les analyses XPS permettent la détermination précise des environnements chimiques présents en surface des échantillons, aux dépens d’une résolution latérale plutôt faible (de l’ordre de la centaine de micromètres), inhérente à la complexité de la focalisation des rayons X. En revanche, une résolution spatiale de l’ordre de la dizaine de nanomètres peut être atteinte en analyse Auger grâce à la focalisation du rayonnement incident de nature électronique. Cependant, la nature multiélectronique des raies Auger les rend plus complexes à exploiter pour la mise en évidence des déplacements chimiques ou encore pour la détermination des états d’oxydation. Ainsi, cette résolution spatiale importante est plutôt mise à profit dans ce travail, pour l’acquisition de cartographies élémentaires par SAM.

Pour les analyses XPS et SAM, la préparation des échantillons s’effectue également en boîte à gants, sous atmosphère contrôlée d’argon (taux d’O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O maintenus inférieurs à 2 ppm). Un morceau d’électrode est découpé et fixé sur le porte-échantillon. Dans le cas des analyses XPS, les échantillons sont fixés à l’aide d’un adhésif conducteur (scotch cuivre) tandis que pour les analyses SAM, les échantillons sont maintenus immobiles par un système de masque.

Les portes-échantillons sont ensuite transférés de la boîte à gants aux spectromètres à l’aide de “valises de transfert”. Il s’agit de dispositifs étanches qui permettent le transport des porte-échantillons sous atmosphère contrôlée.

## 2.2 Principe des analyses par Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X

La Spectroscopie Photoélectronique induite par rayonnement X désignée usuellement par l’acronyme XPS (pour X-Ray Photoelectron Spectroscopy) est une technique d’analyse permettant de déterminer la nature chimique et la structure électronique de l’extrême surface (< 10 nm) des matériaux. Son principe repose sur l’effet photoélectrique qui désigne l’émission d’électrons par un matériau soumis à un rayonnement électromagnétique. Tous les éléments sont détectés à l’exception de l’hydrogène et de l’hélium.

### 2.2.1 Principe général de la photoémission X

Comme son nom l'indique, dans la technique XPS, le rayonnement incident appartient au domaine des rayons X, dont l'énergie ( $h\nu$ ) permet l'éjection d'un électron, alors désigné par le terme photoélectron, des couches de cœur ou de la bande de valence d'un échantillon. Les photoélectrons émis avec une énergie cinétique  $E_{cin}$  sont collectés et analysés. L'application de la loi de conservation de l'énergie permet de relier l'énergie cinétique  $E_{cin}$  à l'énergie de liaison  $E_L$  ou énergie d'ionisation du photoélectron  $k$  par la relation :

$$h\nu + E_i^k(N) = E_f^k(N-1) + E_{cin}(k) \quad (2.1)$$

$$E_L(k) = E_f^k(N-1) - E_i^k(N) = h\nu - E_{cin}(k) \quad (2.2)$$

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

L'intérêt de la détermination de l'énergie de liaison d'un atome dans une molécule donnée, réside dans la sensibilité de cette grandeur vis-à-vis de l'environnement chimique de l'atome considéré. Lorsqu'un atome A est lié ou se trouve dans l'environnement d'un atome B plus électronégatif, la probabilité de présence des électrons autour de B augmente. Il est alors plus difficile d'extraire un électron de cœur de l'atome A, qui est retenu plus fortement par le potentiel positif créé autour de cet atome. Autrement dit, le phénomène d'écrantage de la charge positive du noyau de l'atome A par la charge négative de son nuage électronique est moins importante, rendant plus difficile l'extraction d'un électron de cœur de l'atome A. Sur le spectre photoélectronique, un tel phénomène se traduit par un déplacement des positions des pics de cœur de l'atome A vers des énergies de liaisons plus élevées.

### 2.2.2 Les modèles de potentiel

D'un point de vue formel, les déplacements chimiques peuvent donc s'interpréter en première approximation sur la base de propriétés liées à l'état initial en utilisant les modèles de potentiel. Les déplacements chimiques y sont envisagés comme provenant du changement d'énergie potentielle électrostatique des électrons de cœur, dû à l'environnement chimique. L'interaction d'un électron de cœur  $x$  d'un atome  $a$  de charge  $q_a$  avec tous les autres électrons et noyaux d'une molécule, est décomposée en une contribution intra-atomique et une contribution extra-atomique. La contribution intra-atomique est relative aux interactions régnant dans un atome équivalent à l'atome  $a$  (de même charge  $q_a$ ), mais isolé de la molécule. La contribution extra-atomique traduit l'influence de l'énergie potentielle induite par la présence des  $n$  atomes voisins dans la molécule.

La variation entre l'énergie de liaison de l'électron  $x$  dans l'atome  $a$  libre et celle dans l'atome  $a$  lié s'écrit :

$$\Delta E_L(x) = \underbrace{k \cdot q_a}_{\text{contribution intra-atomique}} + \underbrace{e^2 \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq a}}^n \frac{q_i}{r_{x,i}}}_{\text{contribution extra-atomique}} \quad (2.3)$$

Où  $r_{x,i}$  est la distance entre l'électron  $x$  et l'atome  $i$ .

Dans le cadre de ce modèle, on considère implicitement que les orbitales sont gelées, c'est-à-dire que la distribution spatiale des orbitales reste inchangée suite à la photoionisation. En réalité, le système se relaxe vers un état plus stable. Cet effet d'état final résulte d'une réorganisation des niveaux électroniques qui vise à diminuer l'énergie de l'état ionisé formé suite à la photoionisation. Le phénomène est suffisamment rapide ( $10^{-16}$  s) pour que l'électron émis "récupère" l'énergie gagnée. La relaxation est donc prise en compte dans la mesure.

### 2.2.3 La mesure des énergies de liaison

Le principe de la technique consiste donc à mesurer les énergies cinétiques des photoélectrons émis afin d'en déduire leurs énergies de liaison, caractéristiques de la chimie de surface de l'échantillon. Généralement, une distinction est faite entre les potentiels d'ionisation de cœur (de 30 à 1000 eV environ) et ceux de valence (de 0 à 30 eV environ). En réalité, le spectromètre ne permet pas la mesure directe de l'énergie cinétique d'un électron ; il permet en revanche de compter le nombre de photoélectrons ayant une énergie cinétique donnée, pendant un intervalle de temps fixé. Une fenêtre d'énergie cinétique est ainsi balayée pour un nombre fini de valeurs (par exemple, la fenêtre 529.0-538.0 eV est balayée avec un pas de 0.1 eV). Le nombre de photoélectrons détecté pour chaque valeur d'énergie cinétique constitue l'intensité du signal.

Un spectre XPS reporte toutes ces valeurs d'intensité pour un intervalle en énergie donné (dans ce travail, une échelle des énergies de liaison croissantes vers la gauche a été choisie mais il est aussi possible de graduer en énergie cinétique). Il se présente sous la forme de raies émergeant d'un fond continu, résultant des collisions inélastiques subies par une partie des photoélectrons lors de leur trajet dans le solide. Chaque raie se caractérise par sa position sur l'échelle des énergies. La position de ces raies est déterminée par les effets d'état initial (existant avant la photoionisation) et les effets d'état final (dus à la nature perturbatrice de celle-ci).

Après la photo-ionisation (Figure 2.4a), le système final ionisé peut retourner à l'état fondamental selon deux processus :

- par effet Auger : un électron d'une orbitale plus externe comble la vacance laissée par le photoélectron et communique l'énergie libérée à un autre électron plus externe, éjecté à son tour de l'ion (Figure 2.4b) ;
- par fluorescence X : un électron d'une orbitale plus externe comble la vacance laissée par le photoélectron et cette désexcitation se traduit par l'émission de rayons X (Figure 2.4c).

L'effet Auger est plus probable pour les atomes de numéro atomique  $Z < 35$  tandis que la fluorescence X est privilégiée pour les atomes plus lourds.

### 2.2.4 Le couplage spin-orbite

À l'état initial, il existe également des interactions entre le moment cinétique intrinsèque de l'électron (le spin  $S$ ) et son moment orbital  $L$ . Ainsi, en termes de couplage de Russell Saunders, le moment angulaire total  $J$  d'un électron sur une couche donnée est défini par la relation :

$$J = L \pm S \tag{2.4}$$

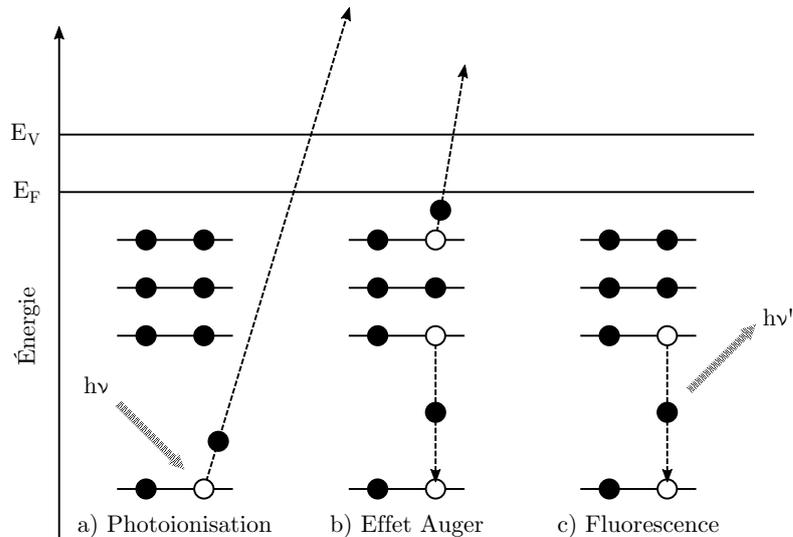


FIGURE 2.4 – Processus de photoionisation et de désexcitation de l'ion : a) photoionisation, b) désexcitation par effet Auger et c) désexcitation par fluorescence

Le couplage spin-orbite est à l'origine de l'éclatement des raies en deux composantes, sauf la raie s unique 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 titane (Figure 2.5), la composante Ti 2p<sub>3/2</sub> est théoriquement deux fois plus intense que la composante Ti 2p<sub>1/2</sub>. 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 Ti 2p<sub>3/2</sub> et Ti 2p<sub>1/2</sub> est généralement de 5.7 eV.

### 2.2.5 Conditions expérimentales d'analyse

Les analyses XPS ont été réalisées avec un spectromètre Kratos Axis Ultra (Kratos Analytical Ltd, Manchester, UK) fonctionnant sous ultra-vide ( $P < 9.10^{-9}$  Torr). L'enceinte ultra-vide est équipée d'une source de rayons X Al-K $\alpha$  monochromatisée. Un analyseur hémisphérique couplé à un détecteur DLD (de type "galettes de microcanaux") offre une excellente résolution en énergie. L'introduction des échantillons s'effectue au travers d'une boîte à gants sous atmosphère contrôlée d'argon directement connectée au spectromètre.

Une partie des photoélectrons sont éjectés à une profondeur  $z$  de l'échantillon analysé et sont donc susceptibles d'interagir de manière inélastique (c'est-à-dire en perdant de l'énergie) avec les atomes de l'échantillon considéré avant d'atteindre le vide du spectromètre. L'atténuation du signal  $I_0$  en fonction de la profondeur  $z$  d'émission des photoélectrons suit une loi de type Beer-Lambert :

$$I = I_0 \cdot \exp\left[-\frac{z}{\lambda \cdot \cos\theta}\right] \quad (2.5)$$

Où :

—  $\lambda$  est le libre parcours moyen inélastique, c'est-à-dire la distance moyenne parcourue dans l'échan-

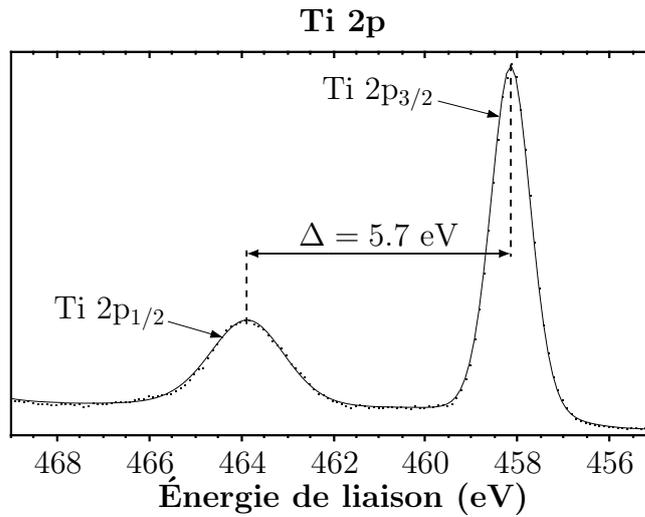


FIGURE 2.5 – Exemple de pic de cœur Ti 2p

tillon par un électron entre deux chocs inélastiques (dépend de la nature du matériau et de l'énergie cinétique de l'électron) ;

—  $\theta$  est l'angle de détection par rapport à la normale à la surface de l'échantillon.

Une valeur approchée de la profondeur d'analyse est de  $3\lambda$ , car environ 95% du signal provient du volume de l'échantillon délimité par cette valeur. Dans le cas d'une analyse XPS utilisant une source de rayons X Al-K $\alpha$  monochromatisée, l'énergie cinétique des photoélectrons est inférieure à 1486.6 eV. La profondeur d'analyse est donc estimée inférieure à  $3\lambda \sim 10 \text{ nm}$ .

La zone irradiée par le faisceau de rayons X incident a une taille de l'ordre du millimètre, mais les photoélectrons sont émis depuis une zone ellipsoïdale de  $300 \times 700 \mu\text{m}^2$ . Une puissance de 100 W est utilisée (10 kV, 10 mA) afin d'éviter toute dégradation de l'échantillon. Les échantillons étant conducteurs et en contact électrique avec le spectromètre, par l'intermédiaire de l'adhésif conducteur, aucun système de neutralisation des charges n'a été nécessaire.

L'acquisition s'effectue en plusieurs étapes. La première consiste en l'acquisition de spectres généraux (entre -5 eV et 1200 eV) à basse résolution, avec une énergie de passage de 120 eV. Cette première étape permet d'identifier rapidement les différents éléments présents en surface des échantillons. Ensuite, une première série de spectres de cœur est rapidement acquise avec une résolution plus importante (énergie de passage de 20 eV), dans le but d'optimiser les fenêtres en énergie et le temps d'acquisition nécessaire à l'obtention d'un rapport signal sur bruit satisfaisant pour les spectres finaux. Ces étapes préliminaires sont réalisées en trois points de chaque échantillon afin de s'assurer de leur homogénéité et de la reproductibilité des mesures. Enfin, les acquisitions à haute résolution et avec un rapport signal sur bruit élevé sont réalisées et les résultats finaux sont comparés aux acquisitions préliminaires pour vérifier l'absence de dégradation de l'échantillon au cours de l'analyse.

### 2.2.6 Traitement numérique des données XPS

Le traitement des données XPS est effectué grâce au logiciel CasaXPS. Avant toute chose, la contribution du bruit de fond est soustraite par l'ajout d'une ligne de base de type Shirley. Ensuite, chaque composante est modélisée par une fonction correspondant au produit d'une Gaussienne (70%) et d'une Lorentzienne (30%). L'enveloppe correspondant à la somme des composantes modélisées constitue un spectre simulé qui est comparé au spectre expérimental et optimisé par l'intermédiaire d'une méthode des moindres carrés. Le nombre de composantes ajoutées manuellement ainsi que les contraintes qui leur sont appliquées (largeur à mi-hauteur, aire, voir Tableau 2.1 ; positions énergétiques<sup>2,3</sup>) sont en accord avec les travaux de la littérature et les références du laboratoire, afin de s'assurer de la signification physico-chimique du spectre. Par ailleurs, dans ce travail, la majorité des spectres a été calibrée en fixant l'énergie de liaison du carbone de contamination, de type aliphatique, à 285.0 eV.

TABLEAU 2.1 – Contraintes imposées aux composantes pour les principaux éléments détectés par XPS lors de l'analyse des électrodes LTO (LMH = largeur à mi-hauteur)

Élément	Orbitale	LMH (eV)	Contraintes additionnelles
Fluor	F 1s	1.7 – 1.9	la composante caractéristique du LiF est plus fine ~1.6 eV
Oxygène	O 1s	1.7 – 1.9	la composante caractéristique du matériau actif est plus fine ~1.1 eV
Titane	Ti 2p	1.0 – 1.2 (2p <sub>3/2</sub> ) 2.0 – 2.2 (2p <sub>1/2</sub> )	
Carbone	C 1s	1.3 – 1.5	la composante caractéristique du noir de carbone est plus fine ~1.0 eV
Phosphore	P 2p	1.2 – 1.4	un intervalle de 0.9 eV est fixé entre les composantes 2p <sub>3/2</sub> et 2p <sub>1/2</sub> et l'aire de la composante 2p <sub>1/2</sub> est fixée à la moitié de l'aire de la composante 2p <sub>3/2</sub>
Lithium	Li 1s	1.5 – 1.7	

L'analyse semi-quantitative par XPS est permise grâce à une fonction du logiciel permettant la pondération de l'intensité des composantes par des valeurs appelées *Relative Sensitivity Factors* (RSF) prenant en compte la section efficace de photoionisation, l'atténuation du signal due à la profondeur d'origine des photoélectrons ainsi que différentes contributions provenant de l'appareillage. La table de RSF fournie par le fabricant du spectromètre utilisé (Kratos) a été utilisée dans ce travail. Dans ce manuscrit, par abus de langage, les intensités des composantes XPS issues d'échantillons différents sont comparées. Il a naturellement été vérifié que les pourcentages atomiques relatifs sont cohérents avec les différences d'intensité, pour des taux de carbone de contamination comparables.

Dans la suite de cet exposé, les spectres expérimentaux sont représentés par des traits pointillés tandis que les composantes et le spectre simulé, relevant de l'interprétation, sont représentés par des traits continus. Les valeurs déduites de l'analyse quantitative sont systématiquement rapportées dans des tableaux.

Notons que les valeurs d'énergie de liaison reportées dans la littérature pour un même composé

présentent des variations, d'où la pertinence de disposer d'un ensemble de références, dont l'analyse est maîtrisée et effectuée sur un spectromètre et dans des conditions semblables à celles de l'étude. C'est pourquoi la caractérisation de composés de référence a été menée, afin de constituer une base de données permettant l'interprétation des analyses d'échantillons plus complexes.

## 2.3 Principe des analyses en Microscopie Auger à Balayage

La Microscopie Auger à Balayage (Scanning Auger Microscopy, SAM) permet la réalisation de cartographies élémentaires, voire de cartographies des environnements chimiques avec des résolutions spatiales de l'ordre du nanomètre. Son fonctionnement repose sur l'effet Auger induit par un rayonnement incident de nature électronique.

### 2.3.1 Principe général de la spectroscopie Auger

La spectroscopie d'électrons Auger (AES) est une technique d'analyse chimique d'extrême surface basée sur l'interaction entre un faisceau d'électrons incidents et le cortège électronique des atomes de l'échantillon. Lorsqu'un faisceau électronique pénètre dans un échantillon solide, il subit un certain nombre d'interactions, élastiques et inélastiques (Figure 2.6).

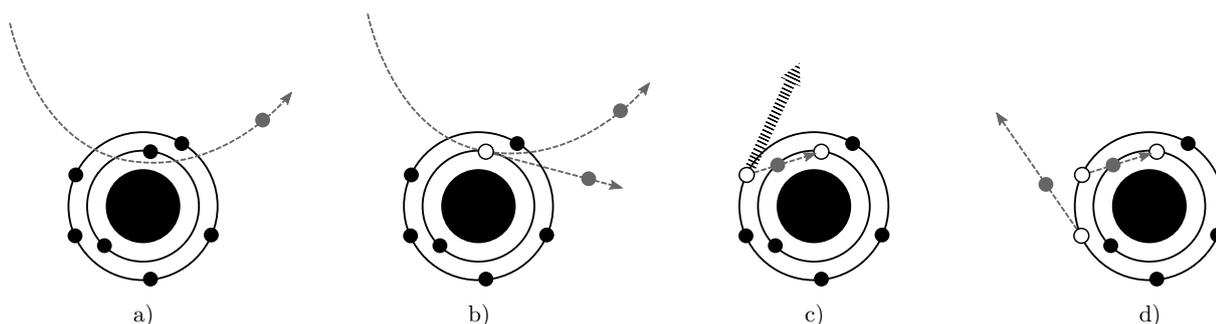


FIGURE 2.6 – Interactions électron-matière : a) électron rétrodiffusé, b) électron secondaire et processus de désexcitation : émission c) d'un photon X, d) d'un électron Auger

Ces interactions conduisent principalement à l'émission :

- d'électrons rétrodiffusés qui sont des électrons primaires ayant subi un certain nombre de chocs élastiques avec les noyaux atomiques et inélastiques avec les électrons et qui sont réémis avec une énergie proche de leur énergie initiale ;
- d'électrons secondaires qui sont des électrons de faible énergie émis des couches superficielles proches de la surface résultant de l'ionisation des atomes ;
- de photons X du fait de la relaxation du système après ionisation par les électrons incidents ;
- d'électrons Auger qui résultent d'un mécanisme de désexcitation après ionisation et possèdent une énergie caractéristique de l'élément.

Ces diverses émissions électroniques et électromagnétiques proviennent de zones d'interaction plus ou moins profondes et plus ou moins larges dans l'échantillon (Figure 2.7).

L'effet Auger correspond à un processus de désexcitation non radiatif et se décompose de la manière suivante :

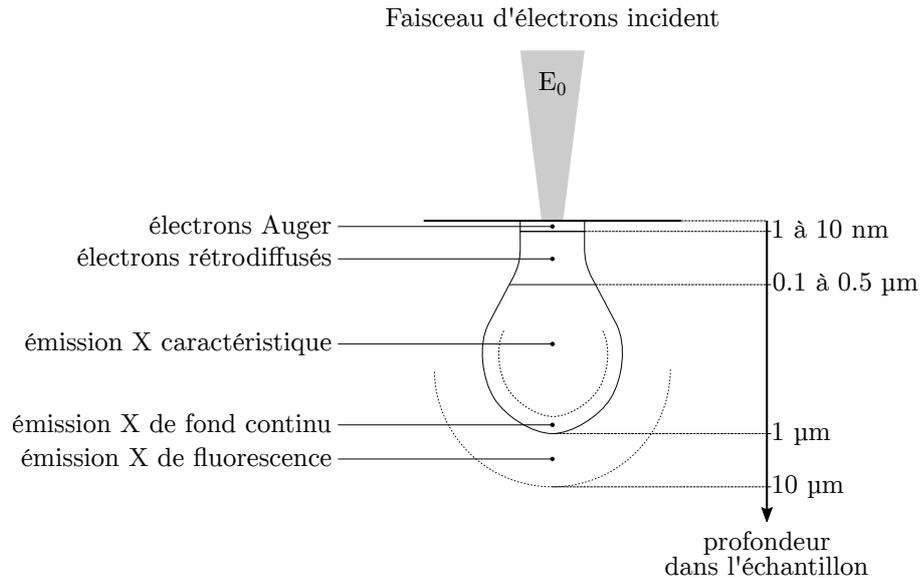


FIGURE 2.7 – Représentation des différentes zones d'émission lors de l'interaction électron-matière

- une particule incidente (électron, photon) éjecte un électron d'un niveau de cœur d'un atome (avec une énergie de liaison  $E_X$ ) (Figure 2.8a) ;
- la lacune électronique est comblée par un électron moins lié, d'un niveau électronique supérieur (avec une énergie de liaison  $E_Y$ ) (Figure 2.8b) ;
- l'énergie récupérée est spontanément communiquée à un troisième électron (avec une énergie de liaison  $E_Z$  avant la première ionisation) qui est alors éjecté (Figure 2.8c).
- Cet électron émis est l'électron Auger dont l'énergie cinétique  $E_C$  s'écrit :

$$E_C \sim E_X - E_Y - E_Z \quad (2.6)$$

L'énergie de liaison de l'électron Auger avant son éjection n'est pas rigoureusement égale à  $E_Z$  car l'atome a déjà subi une première ionisation. Cependant cette valeur approchée permet de simplifier les calculs.

Notons que l'émission d'un électron Auger n'est pas le résultat d'un processus photoélectrique interne qui consisterait en l'émission d'un photon X lors du passage d'un l'électron du niveau  $E_Y$  au niveau  $E_X$ , permettant ensuite l'éjection d'un électron d'un niveau  $E_Z$ . En effet, les règles de sélection ( $\Delta l = \pm 1$ ,  $\Delta j = 0$  ou  $\pm 1$ ), régissant les transitions donnant lieu à l'émission de rayons X, empêchent par exemple la transition  $KL_1$ . Il s'agit donc bien d'un transfert d'énergie direct entre deux électrons.

Ce processus non radiatif implique donc trois niveaux d'énergie et conduit à un état final doublement ionisé. Dès lors que la lacune électronique est créée, il entre en compétition avec un processus de désexcitation radiatif qui correspond à l'émission d'un photon X n'impliquant que deux niveaux d'énergie et dont l'énergie s'écrit :

$$h\nu = E_X - E_Y \quad (2.7)$$

La probabilité d'éjection d'électrons Auger l'emporte sur la probabilité de désexcitation radiative dès lors que l'énergie de liaison du niveau initial est inférieure à 10 keV (numéro atomique  $Z < 31$ ). De plus, les transitions Auger faisant intervenir trois niveaux d'énergie et deux lacunes, la détection des éléments H et He est impossible. Un électron Auger (ou raie Auger) est décrit par les trois niveaux successivement mis en jeu. Dans le cas de la Figure 2.8, il y a émission d'un électron  $KL_1L_{2,3}$  :

- la première lettre désigne le niveau de la lacune initiale ;
- la deuxième lettre, l'origine de l'électron qui comble la lacune ;
- la troisième lettre, le niveau de l'électron éjecté.

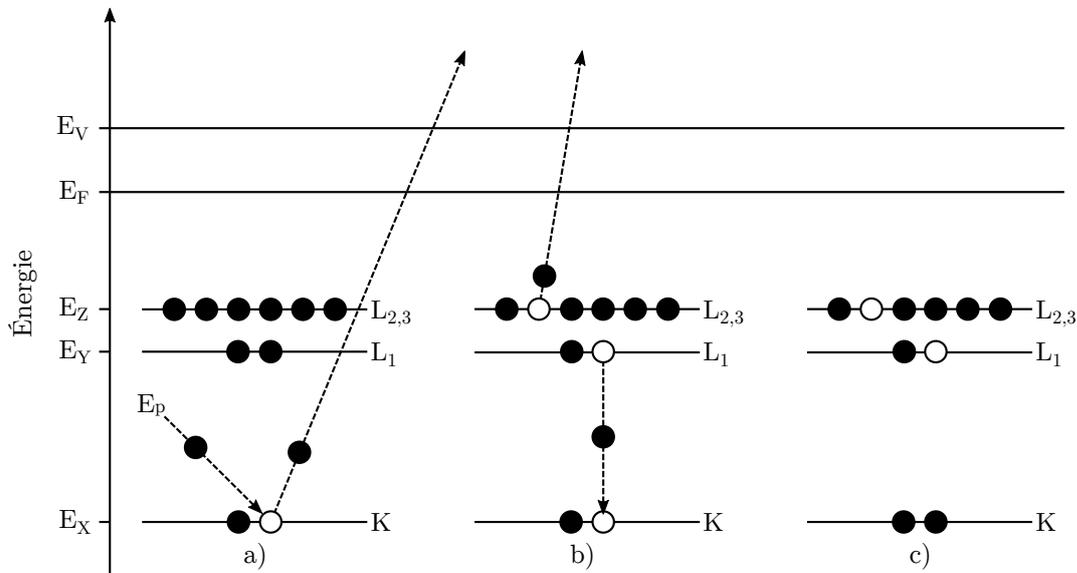


FIGURE 2.8 – Processus d'émission d'un électron Auger : a) ionisation du niveau  $K$  par un électron du faisceau incident, b) relaxation et émission de l'électron Auger, c) état final doublement ionisé

En fonction du numéro atomique de l'élément, plusieurs transitions sont possibles et peuvent être induites par cascade jusqu'à des lacunes finales atteignant la bande de valence et impliquant donc un état final plusieurs fois ionisé. Dans ce cas, la lettre  $V$  est utilisée pour désigner les niveaux électroniques impliquant la bande de valence.

Le principe de la mesure consiste donc à observer les différentes transitions Auger et mesurer l'énergie cinétique de ces électrons. Les spectres Auger représentent donc l'intensité du signal en fonction de l'énergie cinétique où les pics Auger émergent d'un fond continu, provenant de la détection des électrons secondaires et rétrodiffusés.

L'identification des éléments s'effectue par comparaison avec des valeurs expérimentales obtenues sur les éléments purs qui sont tabulées et souvent incluses dans les logiciels des appareils. Comme en XPS, l'énergie cinétique est sensible à l'environnement chimique mais étant donné que le phénomène Auger implique trois niveaux d'énergie, l'interprétation est plus complexe. Pour cette raison, la spectroscopie d'électrons Auger est plus généralement utilisée pour l'analyse élémentaire d'échantillon.

### 2.3.2 Conditions expérimentales d'analyse

Les analyses en spectroscopie d'électrons Auger ont été réalisées avec un spectromètre Auger JEOL JAMP 9500F (JEOL Ltd, Tokyo, Japon) fonctionnant sous ultra-vide ( $P < 2.10^{-7}$  Pa). L'enceinte ultra-vide est équipée d'une source à émission de champ du type Schottky à l'origine d'une très bonne résolution spatiale et d'une excellente brillance. Un détecteur d'électrons secondaires permet l'acquisition d'images en Microscopie Électronique à Balayage (MEB). Un analyseur hémisphérique couplé à un détecteur multi-canaux (7 channeltrons) offrent des conditions idéales pour des analyses Auger résolues en énergie.

Les énergies cinétiques des électrons Auger sont inférieures aux énergies cinétiques des photoélectrons pour les éléments principaux de ce travail (Tableau 2.2). Par conséquent, les valeurs du libre parcours moyen inélastique sont inférieurs et la profondeur d'analyse en Auger est légèrement inférieure à celle d'une analyse XPS.

TABLEAU 2.2 – Énergies cinétiques (EC) des photoélectrons et des électrons Auger pour les éléments d'intérêt dans ce travail

élément	EC photoélectrons (eV)	EC électrons Auger (eV)
fluor	800 (F 1s)	645 (KLL)
manganèse	850 (Mn 2p)	630 (KLL)
oxygène	960 (O 1s)	500 (KLL)
titane	1030 (Ti 2p)	400 (KLL)
carbone	1200 (C 1s)	260 (KLL)
phosphore	1350 (P 2p)	115 (KLL)
lithium	1430 (Li 1s)	40 (KLL)

Comme précisé précédemment, la nature multiélectronique des pics Auger les rend complexes à exploiter pour une détermination des états d'oxydation. La résolution spatiale importante, qui peut être atteinte grâce à la focalisation du flux d'électrons incident, a plutôt été mise à profit dans notre étude pour l'acquisition de cartographies élémentaires par Microscopie Auger à Balayage. Ces acquisitions Auger en balayage consistent en l'obtention de spectres centrés sur le pic Auger de l'élément d'intérêt, en différents points de l'échantillon afin de quadriller la zone à cartographier (Figure 2.9). Une différence "pic sur fond" est calculée et utilisée pour représenter l'intensité du pic Auger en chaque point de l'image par une couleur (Figure 2.9). Par ailleurs, différents paramètres tels que la configuration du porte-échantillons par rapport à la position du détecteur (angle de tilt de  $30^\circ$ , distance de travail de 23 mm), les conditions de multi-détection (nombre de channeltrons utilisés), le temps d'acquisition et la vitesse de balayage ont été optimisés pour maximiser le signal et pour réduire l'exposition de l'échantillon au rayonnement incident.

Un système de correction de signal intégré du type "probe tracking" a été utilisé afin de contrôler et de compenser les éventuelles dérives dues principalement à l'équilibre des effets de charge de surface de l'échantillon mais aussi aux fluctuations liées à l'instrument (vibrations, variation de champ électrique et électromagnétique, dissipation de chaleur des échantillons etc.). Pour cela, les clichés SAM et MEB réalisés sur le même spectromètre ont été enregistrés et systématiquement comparés à l'image référence initiale afin d'évaluer la dérive totale.

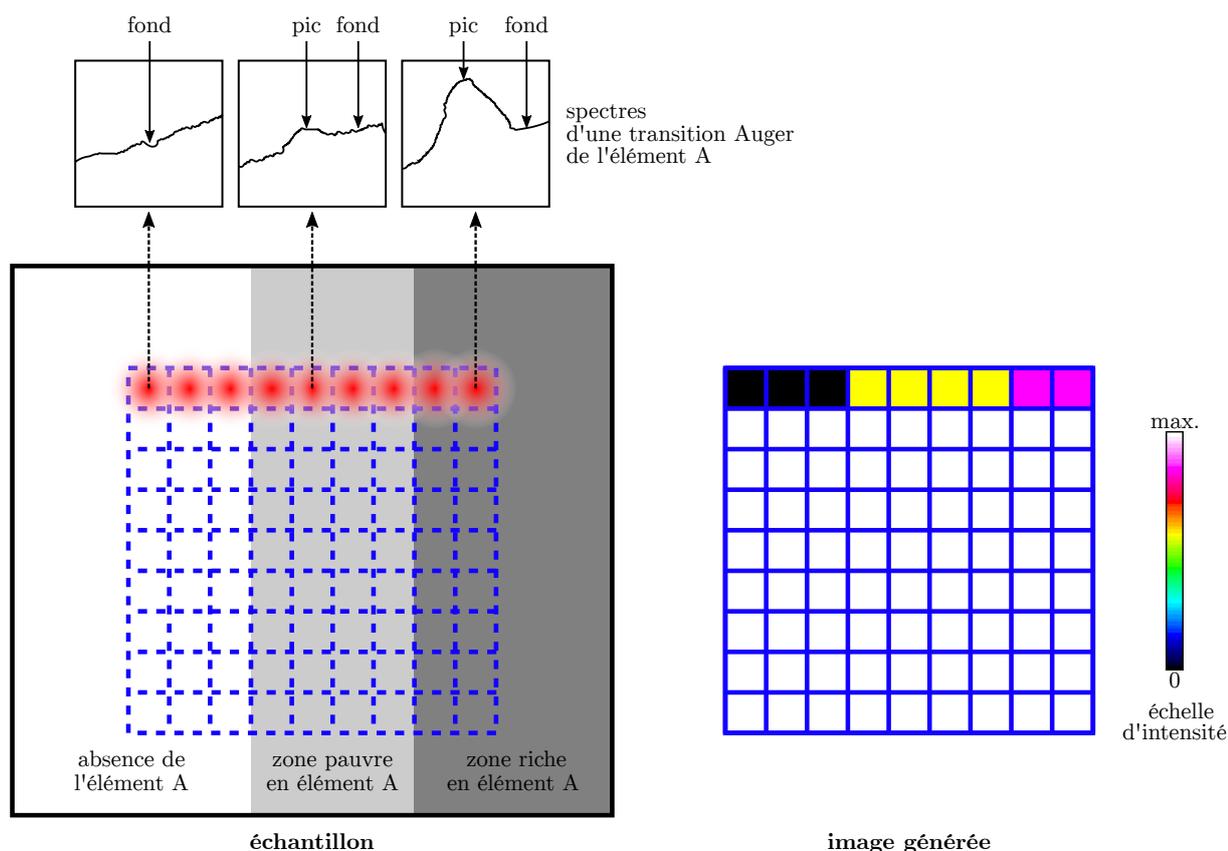


FIGURE 2.9 – Schéma de principe de l'acquisition d'une cartographie élémentaire SAM

## 2.4 Étude des composés de référence

En préalable à l'étude des électrodes cyclées, les différents composants des électrodes utilisées dans ce travail ont été caractérisés individuellement dans un premier temps, puis en configuration électrode dans un second temps. Cette étude préliminaire est nécessaire et facilite l'interprétation des résultats après cyclage.

Tout d'abord, les spectres XPS des matériaux actifs  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  puis  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (utilisé dans la dernière partie comme matériau d'électrode positive), du liant PVdF et du noir de carbone utilisé comme percolant électronique sont présentés. Finalement, les analyses XPS et SAM des électrodes LTO et LMO de départ (c'est-à-dire avant leur mise en œuvre dans une pile bouton et cyclage) sont exposées.

### 2.4.1 Poudre $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)

Les éléments Li, Ti, O, et C sont détectés en surface de la poudre  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  par XPS. Les orbitales analysées sont celles dont la section efficace de photoionisation est la plus importante, soit : Li 1s, Ti 2p, O 1s, C 1s.

Le pic de cœur Ti 2p de la poudre LTO (Figure 2.10a) comporte un doublet de composantes (dû au couplage spin-orbite) Ti 2p<sub>3/2</sub> située à 458.1 eV et Ti 2p<sub>1/2</sub> située à 463.9 eV, dont les énergies de

liaison sont caractéristiques du titane de type  $\text{Ti}^{4+}$  ayant des atomes d'oxygène et de lithium dans un environnement proche<sup>4,5</sup>. Le spectre de l'oxygène (Figure 2.10b) présente une composante principale localisée à 529.5 eV, attribuée aux atomes d'oxygène de type  $\text{O}^{2-}$  du matériau  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Les trois composantes à plus haute énergie de liaison proviennent de la présence d'une faible contamination en surface de la poudre. Le pic du lithium (Figure 2.10c) ne comporte qu'une seule composante détectée à 54.2 eV qui met en évidence l'unique environnement du lithium dans la structure du LTO.

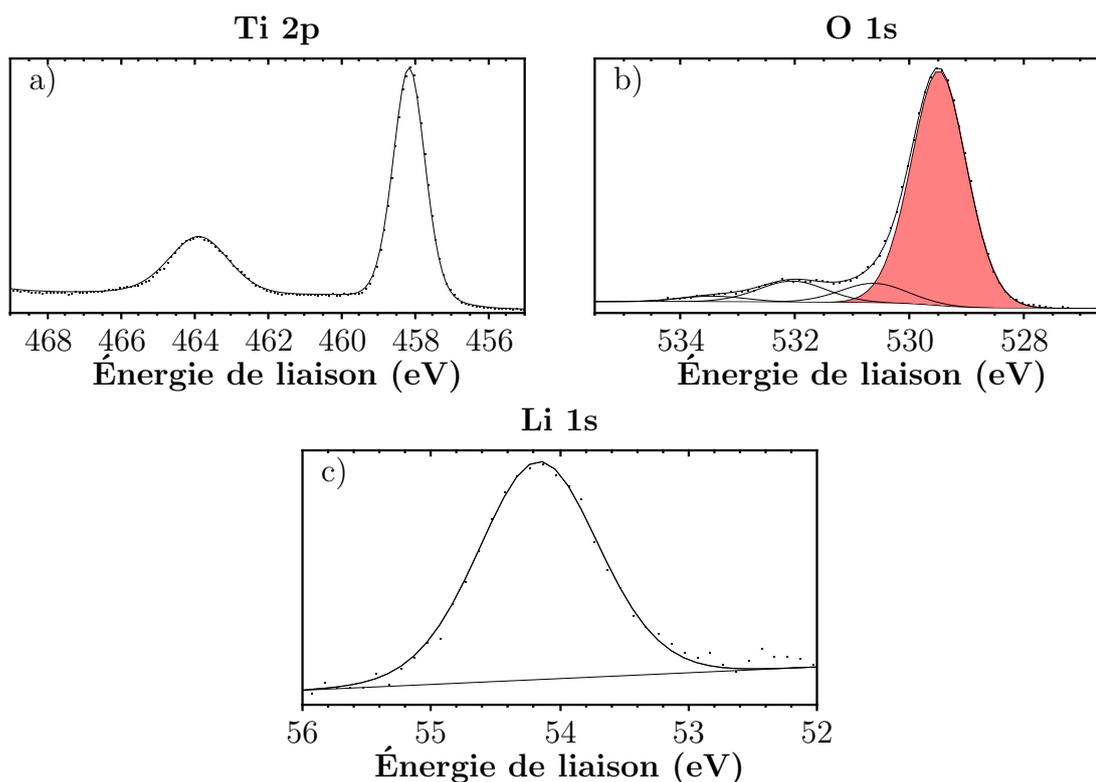


FIGURE 2.10 – Pics de cœur XPS Ti 2p a), O 1s b) et Li 1s c) de la poudre  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Les ratios expérimentaux  $\text{at.}\%[\text{O}^{2-}]/\text{at.}\%[\text{Ti}^{4+}] = 2.0$  et  $\text{at.}\%[\text{Ti}^{4+}]/\text{at.}\%[\text{Li}^+] = 1.7$  (Tableau 2.3), mettent en évidence un léger excès de titane et un léger défaut de lithium en surface des particules.

TABLEAU 2.3 – Énergies de liaison (EL) et pourcentages atomiques (at.%) associés aux environnements chimiques détectés par XPS en surface de de la poudre  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (seule l'énergie de liaison de la composante Ti  $2p_{3/2}$  est indiquée)

<b>orbitale</b>	<b>EL (eV)</b>	<b>at.%</b>	<b>attribution</b>
<b>Li 1s</b>	54.2	9.7	Li <sup>+</sup>
<b>C 1s</b>	285.0	26.6	C-C/C-H
	286.4	4.3	C-O
	288.9	1.9	O-C=O
		<u>32.8</u>	
<b>Ti 2p</b>	458.1	16.4	Ti <sup>4+</sup>
<b>O 1s</b>	529.5	33.1	O <sup>2-</sup>
	530.6	3.4	OH
	532.0	3.7	O=C
	533.4	1.0	O-C
		<u>41.1</u>	

## 2.4.2 Poudre $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (LMO)

Le matériau  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  n'intervient que dans la dernière partie de cette thèse, comme matériau d'électrode positive au sein d'accumulateurs LMO/LTO. Les éléments Li, Mn, O, C et B sont détectés en surface de la poudre  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  par XPS. Les orbitales analysées sont celles dont la section efficace de photoionisation est la plus importante, soit : Li 1s, Mn 2p, O 1s, C 1s et B 1s.

Concernant le manganèse, l'interprétation des enveloppes des pics de cœurs Mn 2p, Mn 3s et Mn 3p n'est pas triviale du fait de leur asymétrie, des effets de multiplet de spin et des environnements chimiques différents localisés à des énergies de liaisons proches. Différentes démarches ont donc été proposées, reposant notamment sur l'interprétation des pics Mn 3s et Mn 3p<sup>6,7</sup>. Cependant leurs sections efficaces de photoionisation étant plus faibles que celle du pic Mn 2p, leur détection est rendue d'autant plus difficile lorsque les électrodes sont couvertes par un dépôt au cours du cyclage. L'interprétation des pics de cœur Mn 2p a donc été privilégiée dans ce travail.

À cet effet, au lieu d'utiliser une méthode de désomation telle que celle décrite par Biesinger *et al.*<sup>8</sup>, faisant appel à l'introduction d'une composante par multiplet, il a été choisi dans ce travail d'utiliser les enveloppes de composés de références au sein desquels le manganèse ne présente qu'un seul environnement (état d'oxydation). Les composés  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  et  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  ont donc été analysés par XPS et les spectres Mn 2p sont présentés Figure 2.11. Dans le matériau  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , le manganèse est dans un état d'oxydation +III et le maximum de l'enveloppe est situé à 641.5 eV, tandis que dans les composés  $\text{MnO}_2$  et  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  le manganèse est à l'état d'oxydation +IV et les maxima des enveloppes sont détectés à 642.2 eV. Les deux références pour le manganèse à l'état d'oxydation +IV permettent de prendre en compte l'influence d'un environnement chimique riche en lithium (LMO lithié :  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) ou au contraire pauvre en lithium (LMO délithié :  $\text{Li}_\epsilon\text{Mn}_2\text{O}_4$ ).

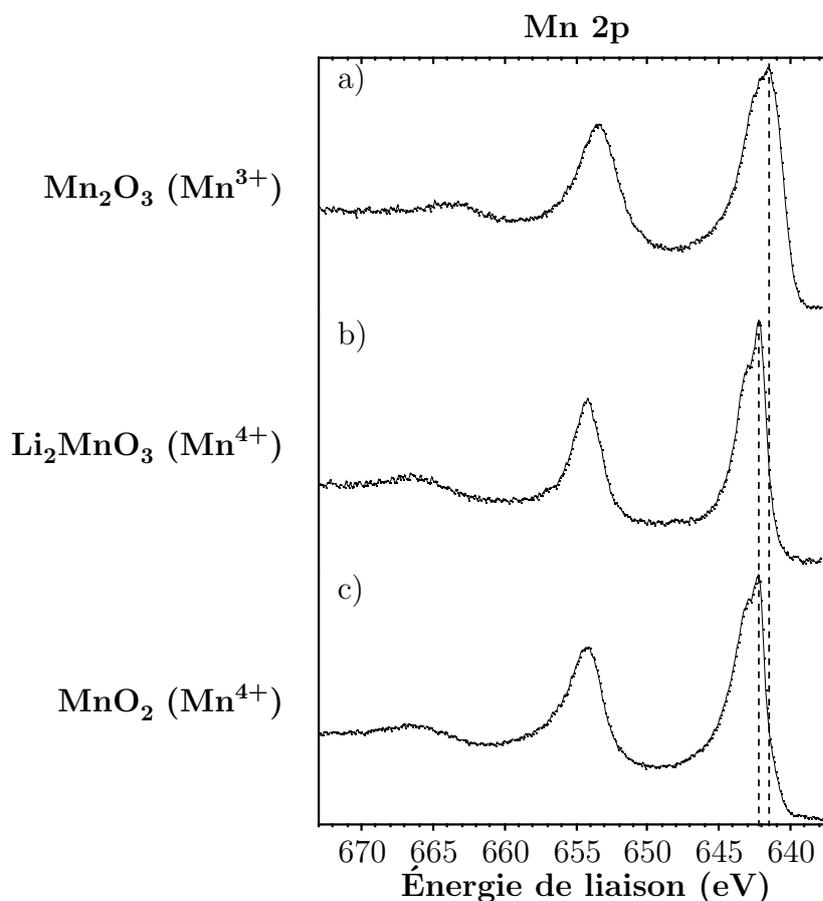


FIGURE 2.11 – Spectres XPS Mn 2p des matériaux de référence a)  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , b)  $\text{MnO}_2$  et c)  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  utilisés pour la déssommation des pics du manganèse

Le spectre Mn 2p de la poudre de LMO (Figure 2.12a) est déssommé avec deux composantes relatives aux deux états d'oxydation du manganèse dans le matériau  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . La contribution du manganèse à l'état d'oxydation +III est modélisée grâce à l'enveloppe du composé  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , localisée à 641.5 eV, tandis que la contribution du manganèse à l'état d'oxydation +IV est modélisée grâce à l'enveloppe du composé  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , localisée à 642.4 eV. L'analyse quantitative (Tableau 2.4) montre que le rapport  $\text{at.}\%[\text{Mn}^{3+}]/\text{at.}\%[\text{Mn}^{4+}] = 1$  est bien celui attendu.

Le pic O 1s (Figure 2.12b) présente une composante majoritaire située à 529.8 eV, caractéristique de l'oxygène du matériau LMO<sup>9</sup>. Les spectres Li 1s et Mn 3p sont détectés dans la région de 45 eV à 57 eV (Figure 2.12c). L'unique composante Li 1s, localisée à 54.1 eV provient du lithium du matériau LMO, tandis que le spectre de l'orbitale Mn 3p, non déssommé pour les raisons décrites précédemment, est détecté à plus basse énergie de liaison.

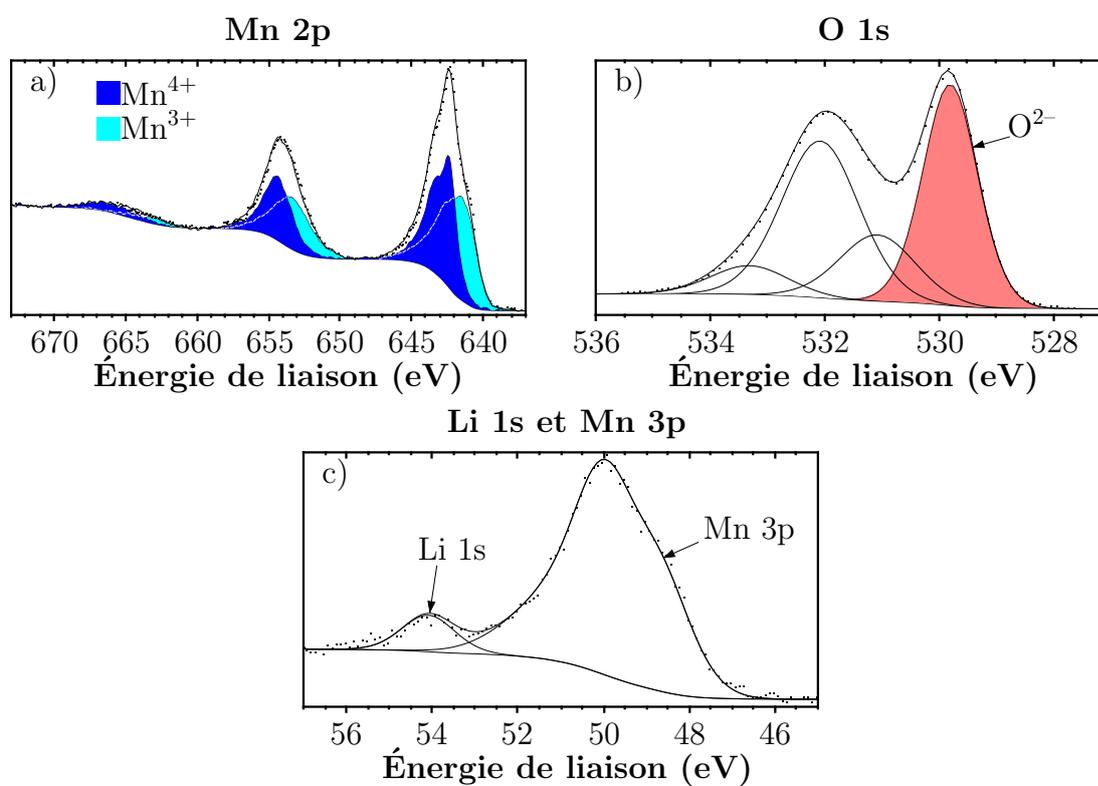


FIGURE 2.12 – Spectres XPS Mn 2p a), O 1s b), Mn 3p et Li 1s c) de la poudre  $LiMn_2O_4$

TABLEAU 2.4 – Énergies de liaison (EL) et pourcentages atomiques (at.%) associés aux environnements chimiques détectés par XPS en surface de la poudre  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (seule l'énergie de liaison du maximum des enveloppes Mn 2p est indiquée)

<b>orbitale</b>	<b>EL (eV)</b>	<b>at.%</b>	<b>attribution</b>
<b>Li 1s</b>	54.1	12.6	Li <sup>+</sup>
<b>B 1s</b>	192.3	8.5	<b>B-O</b>
<b>C 1s</b>	285.0	20.6	C-C/C-H
	286.7	3.0	<b>C-O</b>
	289.0	1.6	<b>O-C=O</b>
		<u>25.2</u>	
<b>O 1s</b>	529.8	17.1	O <sup>2-</sup>
	531.1	7.2	<b>OH</b>
	532.1	17.2	<b>O-B/O=C</b>
	533.3	3.2	<b>O-C</b>
		<u>44.6</u>	
<b>Mn 2p</b>	641.5	4.7	Mn <sup>3+</sup>
	642.4	4.5	Mn <sup>4+</sup>
		<u>9.2</u>	

### 2.4.3 Liant PVdF

Le liant est utilisé pour assurer la cohésion mécanique de l'enduction qui comporte aussi le matériau actif et l'additif carboné. Il s'agit dans ce travail de poly(fluorure de vinylidène) (PVdF), un polymère fluoré de formule  $[-CH_2-CF_2-]_n$ , se présentant sous la forme d'une poudre blanche. Cependant, différents types de PVdF existent, comportant par exemple des groupements  $CF_3$  ou  $CF_2-CF_2$ <sup>10</sup>. La poudre caractérisée ci-après correspond au PVdF utilisé pour la fabrication des électrodes LTO. Seuls les éléments C et F sont détectés en surface de la poudre de PVdF par XPS et les spectres des orbitales C 1s et F 1s sont acquis.

Le spectre C 1s de la poudre de PVdF (Figure 2.13a) comporte deux composantes principales situées à 286.2 eV et 290.7 eV, respectivement caractéristiques des environnements  $CH_2-CF_2$  et  $CF_2-CH_2$ . La composante détectée à 293.4 eV de plus faible intensité correspond à un environnement  $CF_3$ . Les trois composantes minoritaires à localisées à 284.4 eV, 288.0 eV et 289.1 eV sont attribuées à une faible contamination. Le spectre F 1s (Figure 2.13b) est déconvolué à l'aide de deux composantes, localisées à 687.6 eV pour l'environnement  $CF_2$  et à 688.8 eV pour l'environnement  $CF_3$ . Les ratios des pourcentages atomiques (at.%) issus de l'analyse quantitative (Tableau 2.5) confirment ces assignations :  $at.\%[CF_2]/at.\%[CF_3] = 1.8$  et  $at.\%[CF_3]/at.\%[CF_2] = 2.9$ .

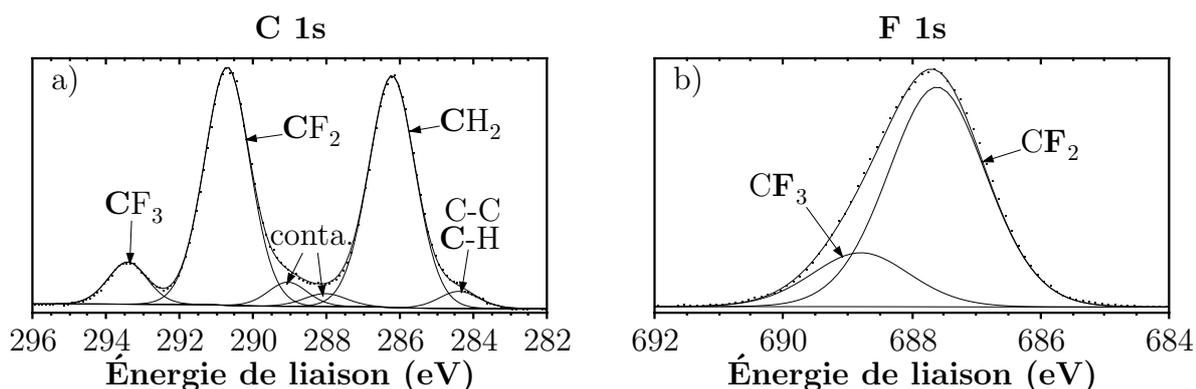


FIGURE 2.13 – Spectres XPS a) C 1s et b) F 1s de la poudre de PVdF (conta. = contamination)

TABLEAU 2.5 – Énergies de liaison (EL) et pourcentages atomiques (at.%) associés aux environnements chimiques détectés par XPS en surface de la poudre de PVdF

orbitale	EL (eV)	at.%	attribution
<b>C 1s</b>	284.4	1.4	C-C/C-H
	286.2	21.7	CH <sub>2</sub>
	288.0	1.1	
	289.1	1.9	
	290.7	22.0	CF <sub>2</sub>
	293.4	3.3	CF <sub>3</sub>
		51.4	
<b>F 1s</b>	687.6	39.0	CF <sub>2</sub>
	688.8	9.6	CF <sub>3</sub>
		48.6	

#### 2.4.4 Noir de carbone

Le noir de carbone utilisé présente une surface spécifique élevée ( $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) et se présente sous la forme d'une poudre noire. Les éléments C et O sont détectés en surface de cette poudre par XPS, donc les orbitales C 1s et O 1s sont considérées.

Le pic de cœur C 1s (Figure 2.14 et Tableau 2.6) révèle une composante majoritaire située à 284.1 eV qui correspond aux atomes de carbone de type graphitique. La composante détectée à 285.0 eV est attribuée à la présence de carbones aliphatiques tandis que les composantes localisées à 286.4 eV et 288.8 eV sont respectivement caractéristiques de la présence d'environnements C-O et O-C=O. Ces composantes résultent d'une contamination superficielle des particules de noir de carbone. Le pic O 1s (non présenté) comporte deux composantes caractéristiques des environnements O=C et O-C en accord avec le pic C 1s.

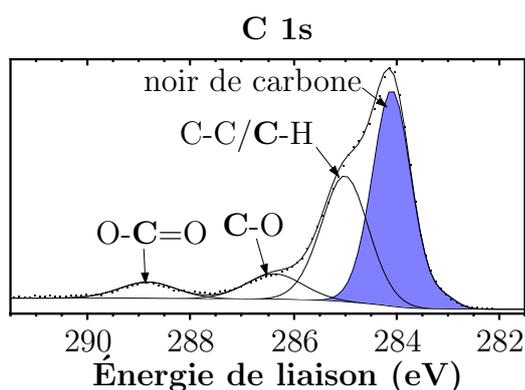


FIGURE 2.14 – Spectre XPS C 1s du noir de carbone

TABLEAU 2.6 – Énergies de liaison (EL) et pourcentages atomiques (at.%) associés aux environnements chimiques détectés par XPS en surface de la poudre de noir de carbone

orbitale	EL (eV)	at.%	attribution
<b>C 1s</b>	284.1	47.9	noir de carbone
	285.0	33.2	C-C/ <b>C</b> -H
	286.4	8.1	<b>C</b> -O
	288.8	5.3	O- <b>C</b> =O
		94.5	
<b>O 1s</b>	532.1	2.9	<b>O</b> =C
	533.5	2.7	<b>O</b> -C
		5.6	

### 2.4.5 Électrode $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ non cyclée

L'électrode LTO est constituée d'un collecteur de courant en aluminium et d'une enduction de composition suivante :

- 92.5% en masse (m.%) de matériau actif LTO ;
- 4.0 m.% d'additif carboné ;
- 3.5 m.% de liant PVdF.

Comme précédemment décrit, le matériau actif LTO est l'hôte pour les ions  $\text{Li}^+$ , l'additif carboné est utilisé comme percolant électronique permettant l'acheminement des électrons depuis les particules de matériau actif jusqu'au collecteur de courant et vice versa et le liant PVdF permet de maintenir la cohésion de l'ensemble. L'analyse de surface d'une électrode LTO révèle donc une contribution de chacun des composants de l'enduction. Les éléments Li, C, O, F et Ti sont détectés par XPS et les orbitales Li 1s, C 1s, O 1s, F 1s et Ti 2p sont prises en compte. Les spectres XPS Ti 2p, O 1s, C 1s et F 1s de l'électrode LTO non cyclée sont présentés sur la Figure 2.15.

#### 2.4.5.1 Analyse XPS

Le pic Ti 2p (Figure 2.15a) ne comporte qu'un seul doublet de composantes détecté à 459.0 eV-464.7 eV, caractéristique du composé  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , d'après la référence présentée précédemment. De même, le pic O 1s (Figure 2.15b) comporte une composante majoritaire (en rouge) localisée à 530.4 eV, caractéristique du LTO ainsi que deux composantes de moindre intensité localisées à plus hautes énergies de liaison, 531.5 eV et 532.7 eV, provenant d'une légère contamination de surface. Notons que les composantes caractéristiques du matériau actif LTO dans les pics Ti 2p, O 1s et Li 1s (non présenté) sont toutes décalées ( $\sim 0.9$  eV) vers les plus hautes énergies de liaison, par rapport au composé de référence décrit précédemment. Ce *shift* peut être attribué à un effet de charge différentielle, induit par la faible conductivité électronique du composé LTO. De plus, la part (en pourcentage atomique at.%) du composé  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  parmi toutes les espèces détectées en surface de l'électrode LTO ne compte que pour 9.2 at.% (Tableau 2.7), alors qu'il représente 92.5 m.% de l'enduction. Il semble donc que le composé LTO soit localisé plus en profondeur dans l'enduction.

Le pic C 1s (Figure 2.15c) comprend la contribution du PVdF avec ses composantes situées à 286.1 eV

( $\text{CH}_2$ ), 290.7 eV ( $\text{CF}_2$ ) et 293.4 eV ( $\text{CF}_3$ ) ; la contribution du noir de carbone (n.d.c.) détectée à 284.3 eV, qui domine le spectre du fait de sa surface spécifique élevée et compte pour 22.8 at.% (Tableau 2.7) ; une composante localisée à 285.0 eV provenant des carbones aliphatiques ; deux composantes situées à 286.9 eV ( $\text{C-O}$ ) et 288.5 eV ( $\text{O-C=O}$ ) traduisant la présence de contaminants organiques, en accord avec le pic O 1s.

Concernant le spectre F 1s (Figure 2.15d), il n'est déssommé qu'avec les composantes du PVdF et le pic est donc semblable à celui obtenu pour le composé de référence, avec une première composante localisée à 687.9 eV relative à l'environnement  $\text{CF}_2$  et une seconde située à 689.0 eV, relative à l'environnement  $\text{CF}_3$ . Au total, en comptant la contribution du carbone et du fluor, le PVdF représente 42.6 at.% du total des espèces détectées en surface de l'électrode LTO non cyclée.

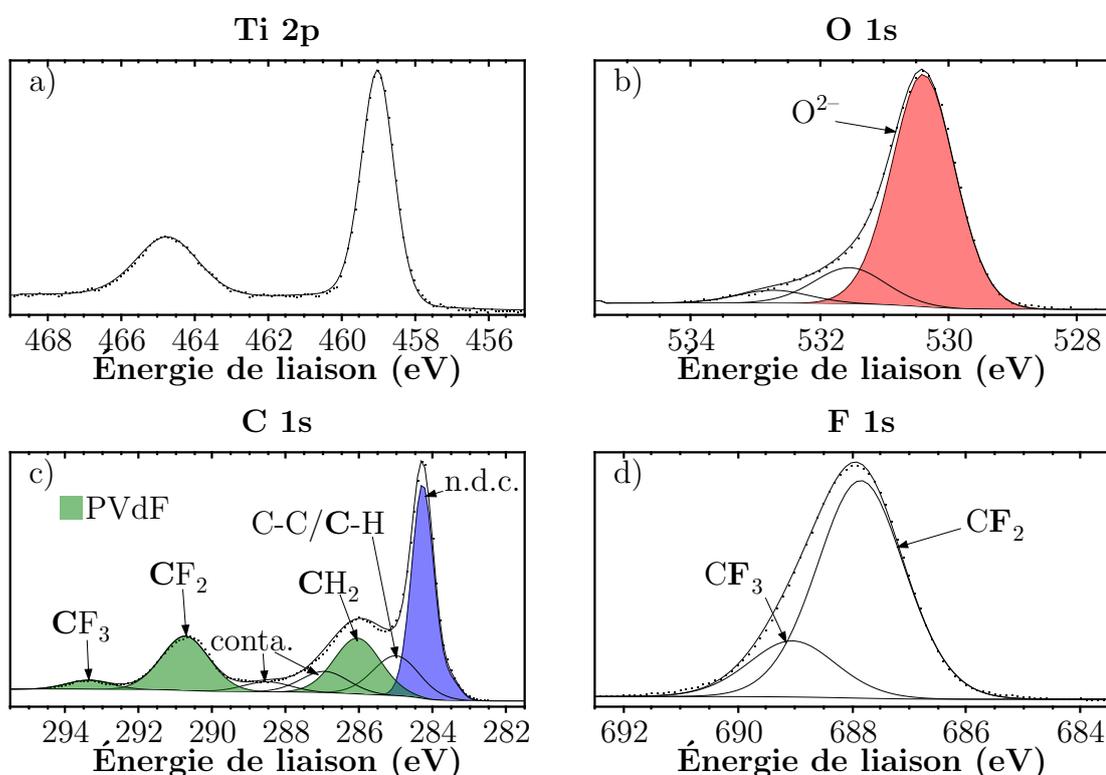


FIGURE 2.15 – Spectres XPS a) Ti 2p, b) O 1s, c) C 1s et d) F 1s de l'électrode LTO non cyclée (conta. = contamination, n.d.c. = noir de carbone)

#### 2.4.5.2 Analyse MEB et SAM

L'image en électrons secondaires (Figure 2.16a), acquise dans l'appareillage AES/SAM, est représentative de la surface de l'électrode LTO non cyclée et permet d'identifier les particules du matériau  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  en gris et les particules de noir de carbone en noir.

Sur les cartographies chimiques du titane (Figure 2.16b) et de l'oxygène (Figure 2.16c) les maxima d'intensité sont superposables et confirment la localisation des particules du matériau LTO. De manière similaire, la cartographie du carbone (Figure 2.16d) présente des maxima d'intensité qui correspondent

TABLEAU 2.7 – Énergies de liaison (EL) et pourcentages atomiques (at.%) associés aux environnements chimiques détectés par XPS en surface de l'électrode LTO non cyclée (seule l'énergie de liaison de la composante Ti 2p<sub>3/2</sub> est indiquée)

<b>orbitale</b>	<b>EL (eV)</b>	<b>at.%</b>	<b>attribution</b>
<b>Li 1s</b>	55.0	1.8	Li <sup>+</sup> (LTO)
<b>C 1s</b>	284.3	22.9	noir de carbone
	285.0	8.6	C-C/C-H
	286.1	12.0	CH <sub>2</sub> (PVdF)
	286.9	4.7	C-O
	288.5	2.3	O-C=O
	290.7	12.0	CF <sub>2</sub> (PVdF)
	293.4	1.9	CF <sub>3</sub> (PVdF)
		<u>64.4</u>	
<b>Ti 2p</b>	459.0	2.2	Ti <sup>4+</sup> (LTO)
<b>O 1s</b>	530.4	5.2	O <sup>2-</sup> (LTO)
	531.5	0.9	O=C
	532.7	0.3	O-C
		<u>6.4</u>	
<b>F 1s</b>	687.9	20.0	CF <sub>2</sub> (PVdF)
	689.0	5.2	CF <sub>3</sub> (PVdF)
		<u>25.2</u>	

aux minima d'intensité des cartographies du titane et de l'oxygène, permettant ainsi de localiser les agglomérats de particules de noir de carbone. Par ailleurs, la répartition du fluor, caractéristique du PVdF (Figure 2.18e), est homogène à la surface de l'électrode. Enfin, les minima d'intensité sur la cartographie du carbone proviennent à la fois du PVdF et de contaminants organiques. Ces derniers sont aussi mis en évidence par les zones de moindre intensité sur la cartographie de l'oxygène.

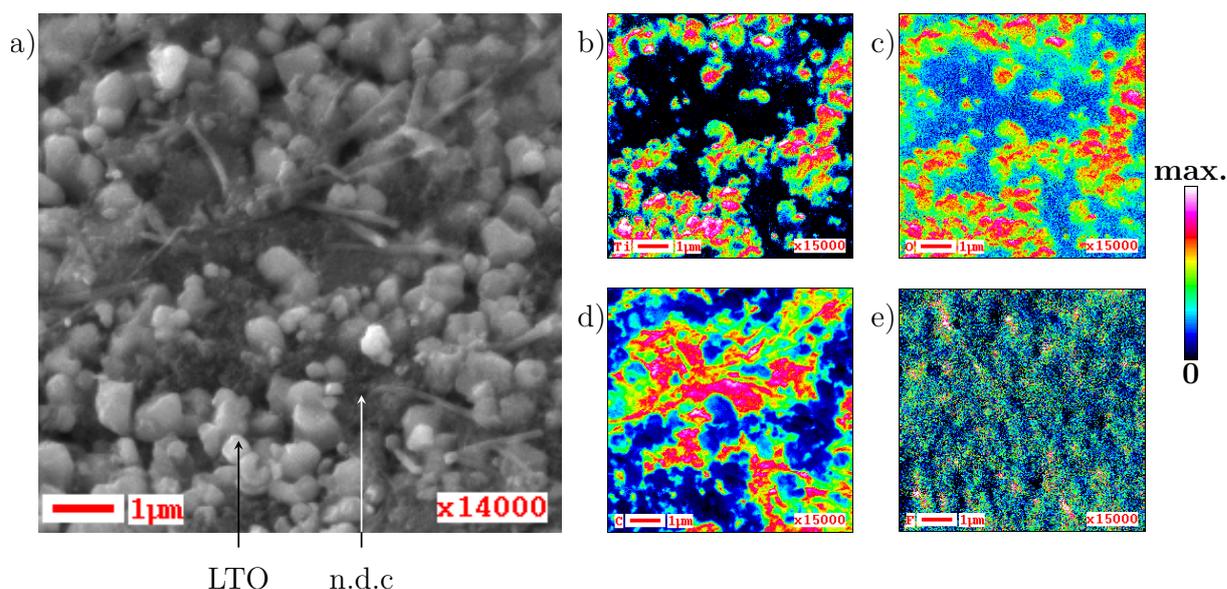


FIGURE 2.16 – Image en électrons secondaires (via l’appareillage AES/SAM) de l’électrode LTO non cyclée a) et cartographies élémentaires SAM du titane b) de l’oxygène c) du carbone d) et du fluor e); l’échelle de couleur, s’étalant du noir (absence de signal) au blanc (signal maximum) est indépendante à chaque élément (n.d.c. = noir de carbone)

### 2.4.6 Électrode $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ non cyclée

L’électrode LMO est constituée d’un collecteur de courant en aluminium et d’une enduction de composition suivante :

- 91.3% en masse (m.%) de matériau actif LMO ;
- 4.2 m.% d’additif carboné ;
- 4.5 m.% de liant PVdF.

Dans l’électrode LMO, le composé  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  est le matériau actif qui fournit des ions  $\text{Li}^+$ . Le reste de la composition est proche de celle de l’électrode LTO, c’est-à-dire un additif carboné et un liant PVdF, toutefois de grade différent par rapport à celui utilisé pour l’électrode LTO. En effet, ce PVdF ne comporte aucun groupement  $\text{CF}_3$ , mais présente des motifs  $\text{CF}_2\text{--CF}_2$ . L’analyse XPS d’une électrode LMO révèle une contribution de chacun des composants de l’enduction et les éléments Li, C, O, F et Mn sont donc détectés. Les orbitales Li 1s, C 1s, O 1s, F 1s et Mn 2p sont alors considérées et leurs spectres respectifs sont présentés sur la Figure 2.17.

#### 2.4.6.1 Analyse XPS

Le pic Mn 2p (Figure 2.17a) ne comporte que deux contributions, caractéristiques du composé  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  d’après l’analyse des composés de référence, localisées à 641.2 eV pour le  $\text{Mn}^{3+}$  et 642.1 eV pour le  $\text{Mn}^{4+}$ . Néanmoins, le rapport  $\text{at.}\%[\text{Mn}^{3+}]/\text{at.}\%[\text{Mn}^{4+}] = 1.4$  indique un excès de  $\text{Mn}^{3+}$ . Le pic O 1s (Figure 2.17b) comporte une composante majoritaire (en rouge) détectée à 529.5 eV, caractéristique du LMO et trois composantes à plus hautes énergies de liaison, attribuées à une contamination organique. Notons que les composantes relatives au composé  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  dans les spectres Mn 2p, O 1s et Li 1s (non présenté) sont toutes décalées ( $\sim 0.3$  eV) vers les plus basses énergies de liaison. Ce *shift* peut être attribué

à un effet de charge différentielle. Par ailleurs, la somme de ces contributions représente 7.5 at.% du total des espèces détectées alors qu'il représente 91.3 m.% de l'enduction (Tableau 2.8). Il semble donc que le composé LMO se situe plus en profondeur de l'enduction.

Le pic C 1s (Figure 2.17c) comporte la contribution du PVdF, comprenant des composantes localisées à 286.2 eV pour l'environnement  $\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_2$ , à 290.7 eV pour l'environnement  $\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2$  et à 291.8 eV pour l'environnement  $\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2$ ; une composante détectée à 284.3 eV résultant de la présence de noir de carbone, dont la surface spécifique élevée explique l'intensité représentant 21.9 at.% (Tableau 2.8); une composante localisée à 284.9 eV provenant de carbones aliphatiques et trois composantes situées à 286.6 eV (C-O), 287.7 eV (C=O) et 288.9 eV (O-C=O) traduisant la présence de contaminants organiques, en accord avec le pic O 1s.

Le pic F 1s (Figure 2.17d) peut être déssommé grâce à deux composantes, localisées à 687.8 eV pour l'environnement  $\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2$  et à 689.2 eV pour l'environnement  $\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2$ .

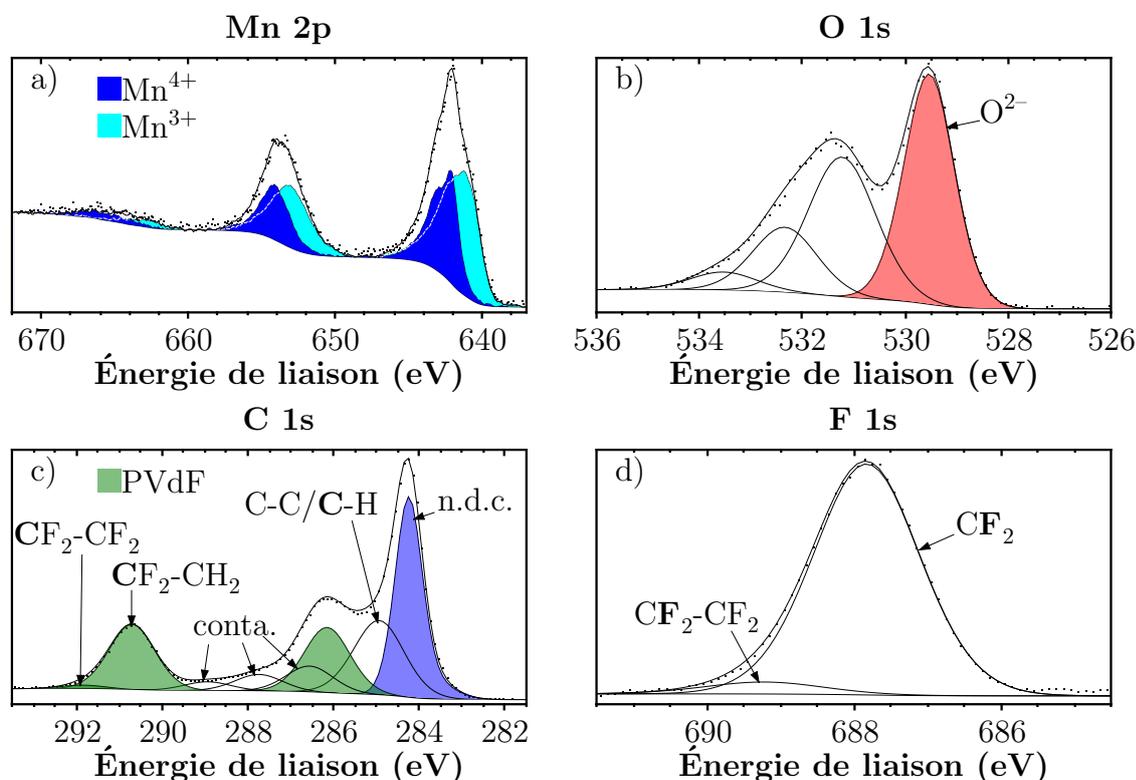


FIGURE 2.17 – Spectres XPS a) Mn 2p, b) O 1s, c) C 1s et d) F 1s de l'électrode LMO non cyclée (conta. = contamination, n.d.c. = noir de carbone)

#### 2.4.6.2 Analyse MEB et SAM

L'image en électrons secondaires (Figure 2.18a), acquise dans l'appareillage AES/SAM, est représentative de la surface de l'électrode LMO non cyclée et permet d'identifier les particules du composé  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  en gris et les particules de noir de carbone en noir.

Sur les cartographies chimiques du manganèse Figure 2.18b) et de l'oxygène Figure 2.18c) les maxima

TABLEAU 2.8 – Énergies de liaison (EL) et pourcentages atomiques (at.%) associés aux environnements chimiques détectés par XPS en surface de l'électrode LMO non cyclée (seule l'énergie de liaison du maximum des enveloppes Mn 2p est indiquée)

<b>orbitale</b>	<b>EL (eV)</b>	<b>at.%</b>	<b>attribution</b>
<b>Li 1s</b>	53.6	1.6	Li <sup>+</sup> (LMO)
<b>C 1s</b>	284.3	21.9	noir de carbone
	284.9	14.1	C-C/C-H
	286.2	11.2	CH <sub>2</sub> (PVdF)
	286.6	4.6	C-O
	287.7	3.0	C=O
	288.9	1.6	O-C=O
	290.7	11.2	CF <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> (PVdF)
	291.8	0.6	CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> (PVdF)
		<u>68.4</u>	
<b>O 1s</b>	529.5	3.7	O <sup>2-</sup> (LMO)
	531.2	3.0	O=C
	532.3	1.3	O-C
	533.5	0.4	O-C
		<u>8.4</u>	
<b>Mn 2p</b>	641.2	1.3	Mn <sup>3+</sup> (LMO)
	642.1	0.9	Mn <sup>4+</sup> (LMO)
		<u>2.2</u>	
<b>F 1s</b>	687.8	18.5	CF <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> (PVdF)
	689.2	1.1	CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> (PVdF)
		<u>19.5</u>	

d'intensité sont superposables et confirment la localisation des particules du matériau LMO. De la même manière, la cartographie du carbone (Figure 2.16d) présente des maxima d'intensité qui correspondent aux minima d'intensité des cartographies du manganèse et de l'oxygène, permettant ainsi de localiser les agglomérats de particules de noir de carbone. Par ailleurs, la répartition du fluor (Figure 2.18e) semble moins homogène que pour l'électrode LTO et il semble que davantage de PVdF soit localisé sur les particules de LMO. De plus, les minima d'intensité sur la cartographie du carbone proviennent du PVdF ainsi que des contaminants organiques observés en XPS.

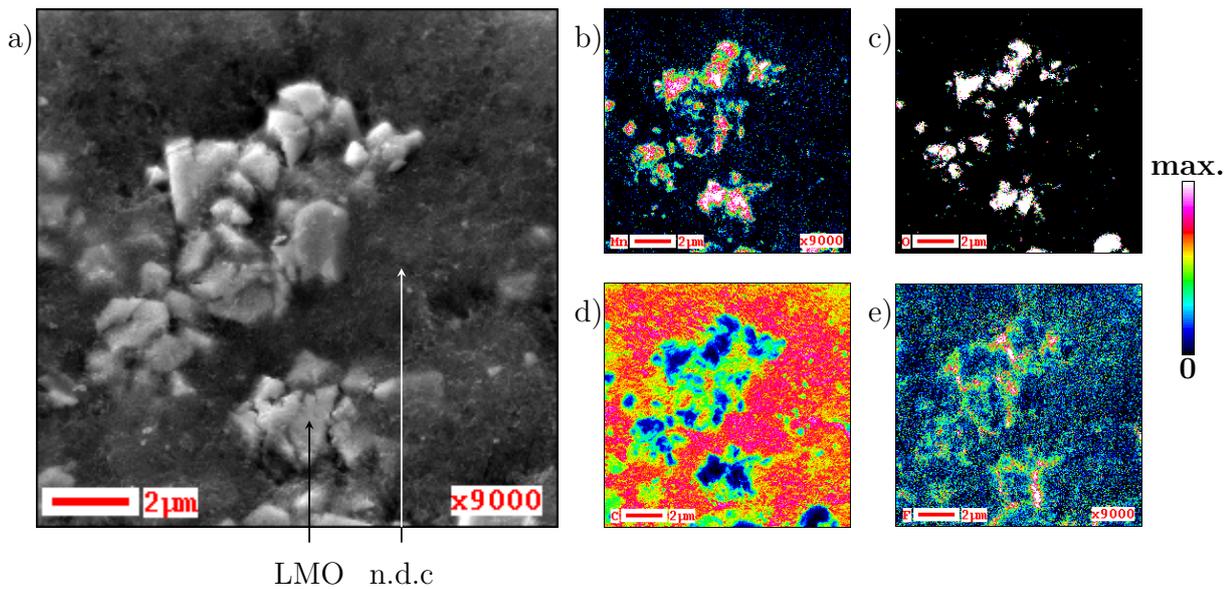


FIGURE 2.18 – Image MEB de l'électrode LMO non cyclée a) et cartographie élémentaires SAM du manganèse b) de l'oxygène c) du carbone d) et du fluor e); l'échelle de couleur, s'étalant du noir (absence de signal) au blanc (signal maximum) est indépendante à chaque élément (n.d.c. = noir de carbone)

## 2.5 Conclusions

Les différents aspects du protocole expérimental sur lequel repose ce travail de thèse ont été exposés dans ce chapitre ainsi que les bases nécessaires à la compréhension des acquisitions et à l'interprétation des données expérimentales obtenues par XPS et SAM.

Une étude XPS détaillée des différents composants de chaque électrode, puis des électrodes LTO et LMO non cyclées, utilisées dans la suite de ce travail a été présentée. Ces références seront nécessaires pour l'interprétation des données obtenues par les analyses XPS des électrodes cyclées. Par ailleurs, une description des cartographies élémentaires des électrodes LTO et LMO non cyclées, obtenues par SAM, a aussi été effectuée et servira de référence pour décrire la répartition des espèces de la SEI après cyclage.

## Bibliographie

- [1] J.-M. Tarascon and Michel Armand. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 414(6861) :359–367, 2001.
- [2] Loubna El Ouatani. *Compréhension des mécanismes aux interfaces électrode/électrolyte dans des accumulateurs lithium-ion*. Thèse de doctorat, 2009.
- [3] R. Dedryvère, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Gireaud, J.-M. Tarascon, and D. Gonbeau. XPS Identification of the Organic and Inorganic Components of the Electrode/Electrolyte Interface Formed on a Metallic Cathode. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(4) :A689, 2005.
- [4] L. El Ouatani, R. Dedryvère, C. Siret, P. Biensan, and D. Gonbeau. Effect of Vinylene Carbonate Additive in Li-Ion Batteries : Comparison of  $\text{LiCoO}_2/\text{C}$ ,  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ , and  $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Systems. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(6) :A468, 2009.
- [5] R. Dedryvère, D. Foix, S. Franger, S. Patoux, L. Daniel, and D. Gonbeau. Electrode/Electrolyte Interface Reactivity in High-Voltage Spinel  $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Lithium-Ion Battery. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(24) :10999–11008, 2010.
- [6] J. C. Carver. Use of X-Ray Photoelectron Spectroscopy to Study Bonding in Cr, Mn, Fe, and Co Compounds. *The Journal of Chemical Physics*, 57(2) :973, 1972.
- [7] C. S. Fadley, D. A. Shirley, Arthur J. Freeman, P. S. Bagus, and J. V. Mallow. Multiplet splitting of core-electron binding energies in transition-metal ions. *Physical Review Letters*, 23(24) :1397, 1969.
- [8] Mark C. Biesinger, Leo W.M. Lau, Andrea R. Gerson, and Roger St.C. Smart. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides : Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Applied Surface Science*, 257(3) :887–898, 2010.
- [9] T. Eriksson, A. M. Andersson, C. Gejke, T. Gustafsson, and J. O. Thomas. Influence of temperature on the interface chemistry of  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  electrodes. *Langmuir*, 18(9) :3609–3619, 2002.
- [10] Lucille Bodenes. *Étude du vieillissement de batteries lithium-ion fonctionnant à haute température par Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X (XPS)*. Thèse de doctorat, Supervisée par H. Martinez, IPREM, UMR 5254 Université de Pau et des Pays de l'Adour/CNRS, 2012.



## Chapitre 3

# Étude de l'influence de la température sur la SEI formée en demi-pile LTO/Li

Certaines applications (par exemple les chariots élévateurs électriques ou la fonction start & stop pour les voitures) imposent des contraintes de fonctionnement nécessitant des accumulateurs pouvant fonctionner à fort courant (principalement pour une recharge rapide) et à haute température<sup>1,2</sup>. Actuellement, la plupart des accumulateurs Li-ion présentent des performances satisfaisantes pour des températures inférieures à 60°C. En revanche, à plus haute température, des chutes de capacité importantes sont reportées, notamment pour les électrodes de graphite où une réactivité accrue à l'interface électrode/électrolyte est observée<sup>3</sup>.

Les électrodes basées sur le composé  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) sont rapportées comme étant plus sûres et plus stables que les électrodes carbonées dans une large gamme de températures<sup>4,5</sup>. De plus, ce matériau peut être cyclé à fort courant sans risque de formation de dendrites de lithium métal, grâce à un potentiel d'insertion du lithium élevé (1.55 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ )<sup>6-10</sup>. Le matériau LTO est donc une alternative intéressante au graphite pour des applications à haute température et nécessitant des cyclages à courants élevés. Cependant, d'importants dégagements gazeux sont observés lors du cyclage d'électrodes LTO à haute température<sup>11-15</sup>. La formation d'une SEI est également décrite<sup>16,17</sup>. Ces deux observations mettent en évidence une réactivité particulière de l'électrolyte vis-à-vis de l'électrode LTO, bien que le potentiel d'insertion du lithium soit a priori trop élevé pour permettre la réduction des espèces de l'électrolyte. La compréhension de ces phénomènes survenant à l'interface électrode LTO/électrolyte est toujours incomplète, notamment à haute température et nécessite d'être approfondie.

Ce travail a pour objectif d'étudier l'effet de la température de cyclage (température ambiante, 60°C, 85°C) sur les propriétés de la SEI formée sur des électrodes LTO, au cours du premier cycle face au lithium. Des piles boutons LTO/Li ont été assemblées avec un électrolyte composé d'un mélange équimolaire des solvants EC et DMC, du sel de lithium  $\text{LiPF}_6$  (1M) et de 1% en masse d'additif VC. Les cyclages ont été réalisés à C/10, entre 1.2 V et 2.0 V à température ambiante, 60°C et 85°C. Les électrodes cyclées jusqu'au milieu de plateau au cours de la première lithiation, jusqu'en fin de première lithiation

et jusqu'en fin de première délithiation ont ensuite été analysées par XPS et SAM.

Les résultats de ce travail sont publiés dans le périodique *Journal of Power Sources* d'avril 2016 :

J.-B. Gieu, C. Courrèges, L. El Ouatani, C. Tessier, and H. Martinez. Temperature effects on  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  electrode/electrolyte interfaces at the first cycle : A X-ray Photoelectron Spectroscopy and Scanning Auger Microscopy study. *Journal of Power Sources*, 318 :291–301, 2016

### 3.1 Publication n° 1



# Temperature effects on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrode/electrolyte interfaces at the first cycle: A X-ray Photoelectron Spectroscopy and Scanning Auger Microscopy study



J.-B. Gieu<sup>a</sup>, C. Courrèges<sup>a</sup>, L. El Ouatani<sup>b</sup>, C. Tessier<sup>b</sup>, H. Martinez<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> IPREM, Équipe Chimie Physique, UMR 5254 UPPA/CNRS, Technopôle Hélioparc, 2 Avenue du Président Angot, 64000 Pau, France

<sup>b</sup> SAFT, 111–113 Boulevard Alfred Daney, 33000 Bordeaux, France

## HIGHLIGHTS

- High temperatures promote the formation of a thicker SEI.
- XPS/SAM analysis along the first cycle evidence the SEI homogeneity.
- Temperature modifies the SEI chemical nature.
- Electrochemical performances vs temperature could be explained by the SEI features.

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 9 November 2015

Received in revised form

30 March 2016

Accepted 2 April 2016

Available online 14 April 2016

### Keywords:

LTO

Temperature effect

SEI

XPS

SAM

## ABSTRACT

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based negative electrodes for Lithium-ion batteries are of interest because of the high reversibility of  $\text{Li}^+$  insertion/extraction. In this study, the surface of cycled electrodes is analysed by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Scanning Auger Microscopy (SAM) to investigate the effects of cycling temperature (room temperature, 60 °C and 85 °C) upon the solid electrolyte interphase (SEI) formation, which plays a major role in batteries electrochemical performances. Half-cells, with a vinylene carbonate containing electrolyte, are galvanostatically cycled at different steps of the first cycle: the mid-plateau during the first discharge, the end of the first discharge at 1.2 V and the end of the first charge at 2.0 V. XPS analysis evidences that higher temperatures promote the formation of a thicker SEI, which can explain the increase of the irreversible capacity with temperature. SAM mappings (allowing high spatial resolution ~10–100 nm) evidence that this SEI homogeneously covers the electrode surface, regardless of the cycling temperature. During charge, the SEI is partially dissolved at room temperature, more slightly at 60 °C whereas at 85 °C, no clear evidence of layer thinning is observed. The SEI chemical composition is also investigated and reveals a majority of organic species and an increasing proportion of LiF with the temperature.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Nowadays, the need for efficient energy storage devices is constantly growing. Besides the high demand for portable electronic devices, load-levelling facilities needed for the integration of renewable energy sources in the global network and the intend of the automotive industry to democratize fully electrical vehicles, are increasing the expectations in terms of safety, capacity and

reliability. Lithium-ion (Li-ion) batteries, due to their high versatility, can satisfy those requirements.

Spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) is considered as a good alternative negative electrode material for Li-ion batteries [1], due to its negligible change of lattice parameter during insertion/extraction of lithium ions [2], resulting in a very low capacity decrease upon cycling. This specificity compensates its low theoretical gravimetric capacity ( $175 \text{ mAh.g}^{-1}$ ) [3], compared to the one of graphite ( $372 \text{ mAh.g}^{-1}$ ), commonly used. Moreover,  $\text{Li}^+$  insertion into/extraction from  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  occurs at a potential of around 1.55 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ , preventing any lithium plating.

The electrochemical stability of the electrolyte (which consists,

\* Corresponding author.

E-mail address: [herve.martinez@univ-pau.fr](mailto:herve.martinez@univ-pau.fr) (H. Martinez).

in general, of a mixture of linear and cyclic organic carbonates and a lithium salt) toward the electrodes, is of prime importance in the maintenance of batteries performances [4]. Even if the potential of insertion/extraction of  $\text{Li}^+$  ions is higher than the potential of reduction of a majority of organic solvents [5], the reactivity of LTO toward common carbonates based electrolytes was firstly questioned by El Ouatani *et al.* [6]. Their X-ray Photoelectron Spectroscopy analysis revealed that during the first charge, carbonates salts ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and  $\text{ROCO}_2\text{Li}$ ) and  $\text{LiF}$  were deposited on the surface of an LTO electrode cycled using  $\text{LiCoO}_2$  as positive electrode material. An important gassing was also reported [7], inducing a swelling of LTO based batteries, which prevents their use on a large scale for security reasons. This gas release is supposed to occur at the electrode/electrolyte interface, therefore it is essential to better understand these interfacial phenomena.

Consequently, the surface of LTO electrodes has been quite investigated, mainly in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}$  half-cells in order to overcome possible interactions between negative and positive electrode: at low (<1.0 V) and high (>3.5 V) potentials [8] and between 1.0 V and 3.0 V [9]. In the latter, the authors explained that the electrodes are covered by a Solid Electrolyte Interphase (SEI). More recently, Nordh *et al.* [10] achieved a depth profile (using synchrotron tunable X-ray source) of the SEI formed after 5 and 200 cycles at room temperature, allowing to clarify its formation and chemical composition: mostly  $\text{LiP}_x\text{F}_y\text{O}_z$ , C–O and P–O containing species.

Some applications (for instance: electrical forklift or start & stop feature for cars) require both high rate (mainly for a quick charge) and high temperature capabilities [11,12]. The widely used graphite electrodes are known to undergo an important capacity fading at 80 °C due to the formation of a thick SEI [13]. On the contrary, it has been reported that LTO based electrodes are safer and more stable than carbon ones in a large range of temperature [14,15]. Moreover, high rate capability has been reported for those electrodes [16–20]. Therefore, the use of the LTO electrodes has been considered. However, an important gas generation has also been evidenced at higher cycling temperature [21–25]. Thus, Song *et al.* [26,27] studied the surface of carbon-free and carbon-containing LTO electrodes at room temperature and 60 °C. They evidenced the formation of a SEI upon cycling at room temperature and at 60 °C, accelerated by the presence of carbon at high temperature. While interfaces of carbon based electrodes have already been widely studied at high temperatures (60 °C [28], 65 °C [29], 80 °C [30], 85 °C [31], 120 °C [32]), only few works have been focused on LTO based electrodes operating in such conditions.

It has been shown that Vinylene Carbonate (VC) electrolyte additive promotes the formation of a passivating SEI on graphite electrodes, even at high temperatures [33–36]. Moreover, He *et al.* demonstrated recently that VC additive also contributes to a quicker protective layer formation on LTO electrodes, improving the rate and cycling performance of the batteries [9]. Therefore, we have decided to use the VC electrolyte additive in all our cycled batteries.

This work presents a systematic study of the effect of cycling temperature (room temperature, 60 °C and 85 °C) upon the interface layer formation at the LTO electrode surface. It is focused on the first charge-discharge cycle of a LTO/Li half-cell, with a VC-containing electrolyte. The samples were analysed by X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Scanning Auger Microscopy, two complementary surface characterization techniques, operating at different spatial resolution. First of all, a precise analysis of the pristine electrode was performed. Then, the electrodes were analysed at various steps of the first cycle, at room temperature, 60 °C and 85 °C.

## 2. Experimental

### 2.1. Coin cells composition and assembly

The electrodes were provided by SAFT company. They were composed of a mixture of LTO (85% in weight), carbon black (CB) and carbon nano-tubes as carbonaceous additive (10%<sub>w</sub>) and poly(vinylidene fluoride) as a binder (5%<sub>w</sub>). The liquid electrolyte was a mixture of ethylene carbonate (EC) and dimethyl carbonate (DMC) (1:1 in weight), containing  $\text{LiPF}_6$  as lithium salt (1 mol.L<sup>-1</sup>) and vinylene carbonate additive (1%<sub>w</sub>). A metallic lithium foil was used as a negative electrode. Coin cells were assembled in a glove box under argon atmosphere with low  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$  level (<2 ppm).

### 2.2. Galvanostatic cycling

The obtained “half-cells” were then cycled at room temperature (RT), 60 °C and 85 °C under galvanostatic mode at C/10 rate (one  $\text{Li}^+$  ion inserted per unit cell  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_5\text{O}_4$ , every 10 h) from open circuit voltage with a Biologic MPG2 apparatus. Charge and discharge were stopped at several stages of the first cycle: at mid-plateau during the first discharge, at the end of the first discharge at 1.2 V and at the end of the first charge at 2.0 V. The high cycling temperatures were obtained by placing the coin cells in a thermostatic oven at 60 °C or 85 °C. Coin cells were then opened in a glove box (with low  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$  level (<2 ppm)) and the LTO electrodes carefully separated from the rest of the cell components. The LTO electrodes were rinsed in a large excess of DMC in order to remove the remaining traces of electrolyte.

The electrochemical results obtained for the first charge-discharge cycle are presented for each temperature in Fig. 1. The curves obtained by galvanostatic cycling display a “plateau” of potential around 1.55 V for the three temperatures. This feature is characteristic of a two phases reaction occurring during discharge, involving a partially lithiated phase and a fully lithiated one. The number of electrons exchanged per unit formula ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) at the end of the first discharge, increases with the temperature, ranging from 2.9 at RT to 3.3 at 60 °C and 3.7 at 85 °C. This indicates that more electrons are exchanged at higher temperatures to reach the same state of charge. Moreover, the irreversible capacity increases with the temperature at the first cycle: 13 mAh.g<sup>-1</sup> at RT, 35 mAh.g<sup>-1</sup> at 60 °C and 66 mAh.g<sup>-1</sup> at 85 °C (see Table 1).

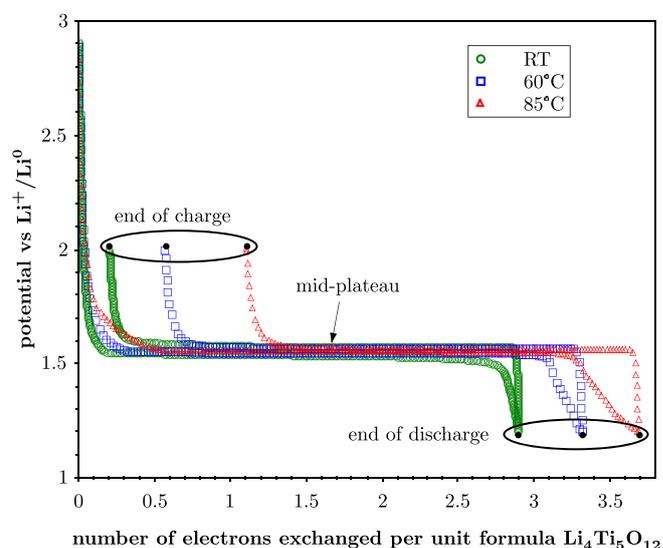


Fig. 1. Galvanostatic cycling (first cycle).

### 2.3. Surface analysis

The electrode surfaces were analysed by X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Scanning Auger Microscopy (SAM).

#### 2.3.1. XPS analysis

XPS analyses were conducted with a Kratos Axis Ultra DLD spectrometer (Kratos Analytical Ltd, Manchester, UK) using focused monochromatized Al-K $\alpha$  radiation ( $h\nu = 1486.6$  eV). The samples were transferred in the XPS spectrometer with a transfer vessel. To prevent any moisture or air exposure of the samples, the XPS spectrometer was directly connected to an argon dry box working at low H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> levels (<10 ppm through a fast load transfer chamber). The analysis chamber conditions were held constant under ultra-high vacuum (pressure < 2.10<sup>-7</sup> Pa). Survey spectra (wide energy range from -5.0 eV to 1200.0 eV BE) were recorded at a constant pass energy (PE) of 160 eV and core ionization peaks were recorded at a constant PE of 20 eV, both in large area mode analysis (ellipsoidal area of 300 × 700  $\mu\text{m}^2$ ) at a power of 100 W (10 mA/10 kV). The spectral calibration was done by rescaling the experimental profiles based on the hydrocarbon contamination component of C 1s peak (285.0 eV). The peak fitting was processed with a non-linear Shirley-type background and the mathematical components were optimized by a weighted least-squares fitting method using 70% Gaussian and 30% Lorentzian line shapes. The quantification was performed with CasaXPS processing software (CasaXPS Ltd, Teignmouth, UK) using Kratos relative sensitivity factors.

#### 2.3.2. SEM and SAM analysis

Auger analyses were carried out with a JEOL JAMP 9500F Auger spectrometer (JEOL Ltd, Tokyo, Japan) working under UHV conditions (pressure < 2.10<sup>-7</sup> Pa). SEM images were recorded using X15000 magnification and the following probe conditions: 10 kV of acceleration voltage and a current of 5 nA, which allowed to prevent any sample degradation. Scanning Auger acquisitions were performed in constant analyser energy (CAE) mode to enable defining the useful energy width needed to obtain a significant peak background-intensity difference with respect to the Auger transition and the background shape. The sample holder configuration was fixed at 30° and multi-detection conditions were used (7 Channeltrons on duty). An “auto probe tracking” correction was used to control and compensate the drift. The SAM and SEM images were recorded after each frame sequence and compared with an initial reference image to evaluate the total drift. The elemental mappings were processed with the software provided by JEOL. The concentration of each element was materialized by scale of colors (ranging from black for no signal to white for the maximum of signal) independent for each element.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Pristine electrode characterization

A SEM image (field of view 8.5  $\mu\text{m} \times 8.5 \mu\text{m}$ ) of the pristine electrode surface is presented in Fig. 2a. This SEM picture is

representative of the whole sample surface since similar images have been obtained at different locations of the electrode. Three different types of species can be identified on the picture: grey particles attributed to LTO grains, black particles corresponding to carbon black and grey for carbon fibres. The SAM mappings of oxygen, titanium, fluorine and carbon are presented respectively on Fig. 2b, 2c, 2d and 2e. The oxygen-rich areas (Fig. 2b) are similar to the titanium-rich ones (Fig. 2c), which allows to clearly identify the LTO particles at the surface of the electrode. Regarding the carbon repartition (Fig. 2e) carbon-rich areas match with titanium and oxygen-poor regions and can be attributed to carbon black particles. The blue zones around these particles show the presence of weak adsorbed organic species at the electrode surface. Fluorine is homogeneously distributed (Fig. 2d) indicating that the PVdF binder covers homogeneously the electrode components.

Fig. 3 represents Ti 2p, O 1s and C 1s XPS spectra of the LTO pristine electrode. Binding energies and atomic % of each element are reported in Table 2. The Ti 2p XPS spectrum (Fig. 3a) displays two main peaks due to spin-orbit splitting separated by 5.8 eV: Ti 2p<sub>3/2</sub> at a binding energy of 459.0 eV and Ti 2p<sub>1/2</sub> at 464.8 eV.

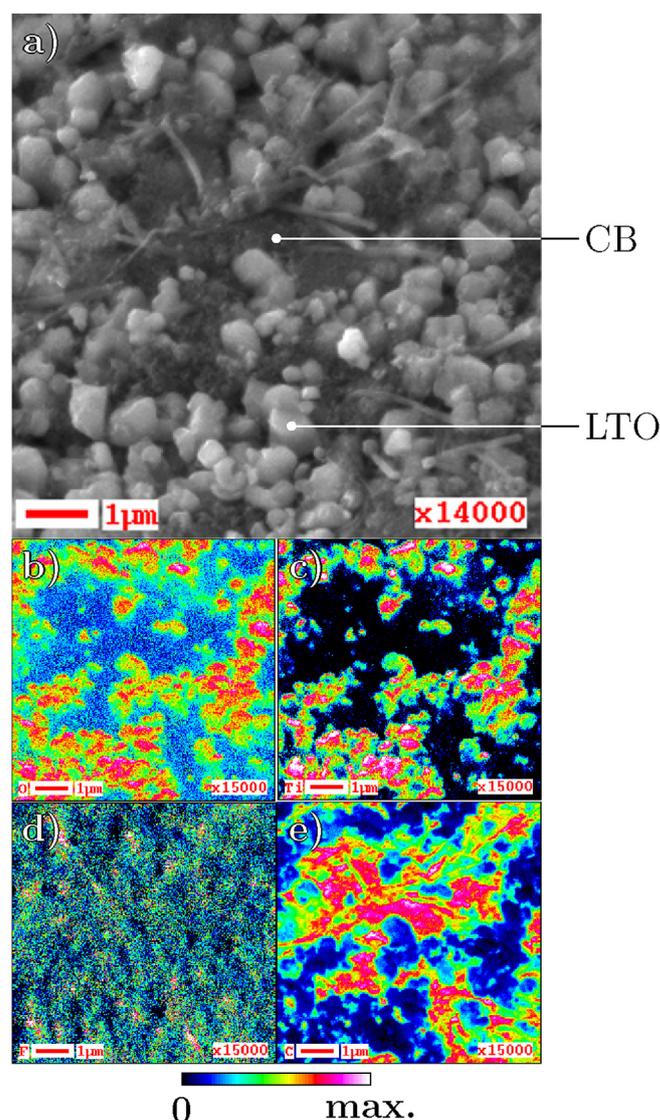


Fig. 2. a) SEM image and SAM mappings of b) oxygen, c) titanium, d) fluorine, e) carbon of the pristine electrode.

Table 1  
Irreversible capacities at the first cycle.

Irreversible capacity (mAh.g <sup>-1</sup> )		
RT	60 °C	85 °C
13	35	66

Those values are consistent with  $\text{TiO}_2$  type environment as reported in the literature [6,37,38]. The O 1s spectrum (Fig. 3b) displays three components: the main one (in red, 14.2 atomic (at.%) at 530.4 eV is specific of  $\text{O}^{2-}$  anions of the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  material and the two other minor ones at higher binding energies, 531.7 eV (2.1 at.%) and 532.5 eV (2.2 at.%) are attributed to weakly adsorbed species. The ratios (Table 2)  $\text{O}^{2-}/\text{Ti}^{4+}$  (2.37 compared to 2.40 in theory) on

**Table 2**

Binding energies (eV) and atomic percentages (at.%) of the elements at the surface of the LTO pristine electrode.

orbital	BE (eV)	at. %	assignment
Li 1s	55.1	4.9	Li (LTO)
	284.1	16.8	carbon black
	285.0	11.2	C-C/C-H
C 1s	285.8	10.6	H-C-H (PVdF)
	286.8	2.5	C-O
	287.9	2.2	C=O
	290.4	10.2	F-C-F (PVdF)
			surface species
Ti 2p <sub>3/2</sub>	459.0	4.1	Ti <sup>4+</sup> (LTO)
Ti 2p <sub>1/2</sub>	464.8	1.9	
O 1s	530.4	14.2	O (LTO)
	531.7	2.1	O=C
	532.5	2.2	O-C
F 1s	687.5	17.1	F-C (PVdF)

one hand, and  $\text{Ti}^{4+}/\text{Li}^+$  (1.22 compared to 1.25 in theory) on the other hand, confirm the stoichiometry of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  material at the extreme surface (5 nm) of the pristine electrode. The C 1s spectrum (Fig. 3c) displays several components. The main one (in dark blue) at 284.1 eV (16.8 at.%) is attributed to carbon black, the one at 285.0 eV (11.2 at.%) is assigned to adventitious hydrocarbon, commonly detected by XPS analysis and the two peaks at 285.8 eV (10.6 at.%) and 290.4 eV (10.2 at.%) are respectively characteristics of  $\text{CH}_2$  and  $\text{CF}_2$  chemical environments in PVdF binder [31]. The ratio C 1s ( $\text{CF}_2$ )/F 1s ( $\text{CF}_2$ ) (1.7, see Table 2) confirms the assignment. The other minor peaks at 286.8 eV (2.5 at.%) and 287.9 eV (2.2 at.%) are attributed to adsorbed species, in agreement with O 1s peak.

### 3.2. Influence of cycling temperature upon the SEI layer formation during the first cycle

In order to explain the electrochemical results, XPS analysis were performed on cycled LTO electrodes with VC-containing electrolyte, at the three considered steps of the first cycle (mid-plateau: Fig. 4, end of discharge: Fig. 5 and end of charge: Fig. 7). The quantitative data obtained from these XPS measurements are summarized in Tables 3–5. SEM and SAM elemental mappings of oxygen, titanium, fluorine and carbon were also performed at the end of discharge (Fig. 6) and at the end of charge (Fig. 8) for each temperature.

#### 3.2.1. Mid-plateau

XPS spectra (Ti 2p, O 1s and C 1s) of the pristine and cycled electrodes, stopped at mid-plateau, are presented in Fig. 4. Ti 2p core peaks obtained for the cycled electrodes at RT, 60 °C and 85 °C (Fig. 4d, 4g and 4j respectively) are similar to the Ti 2p spectrum of the pristine electrode, but they are slightly shifted (around 0.5 eV) toward lower binding energy. It could be related to the beginning of the reduction process and/or to differential charge effects due to the difference of conductivity between LTO particles and the deposited species [10]. Note that a lower signal to noise ratio is observed when the temperature increases. Regarding O 1s core peaks of cycled electrodes (Fig. 4e, 4h and 4k), the intensity of  $\text{O}^{2-}$  ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) component, at ~529.8 eV, is lower for the cycled

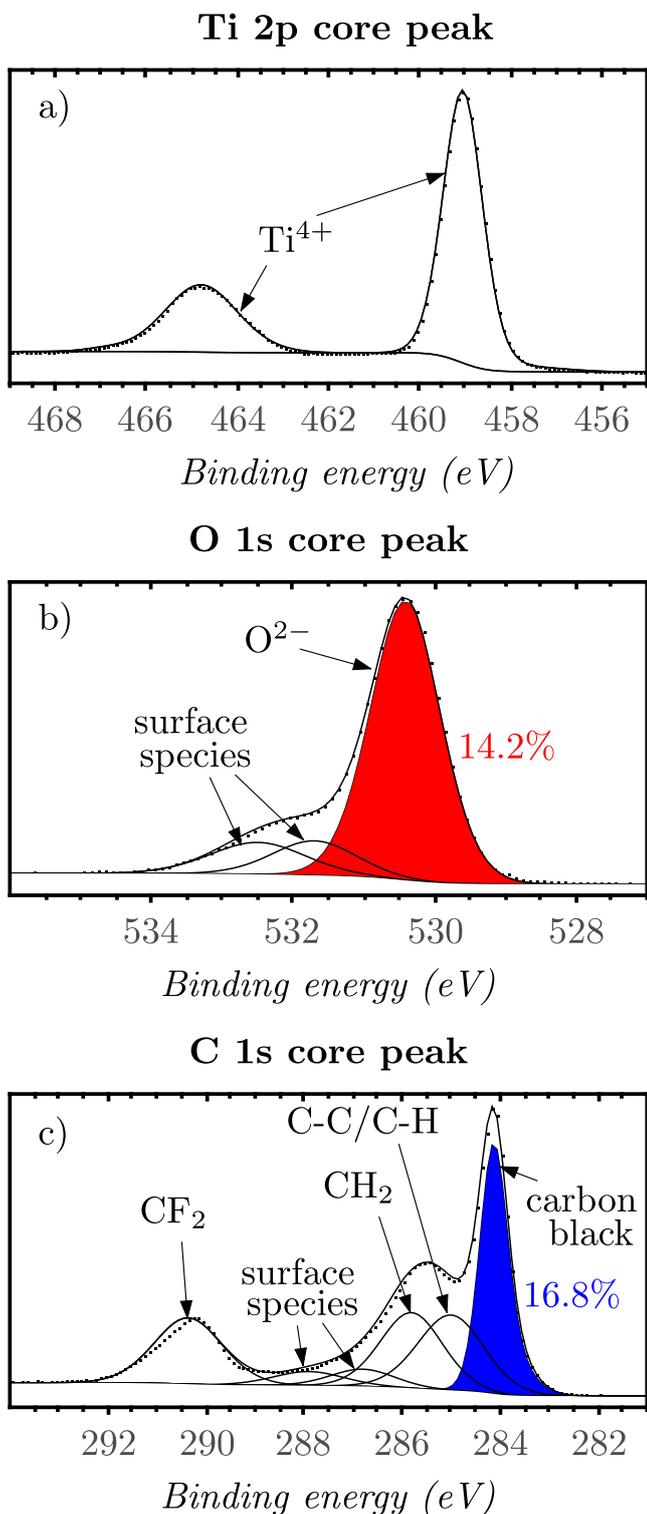
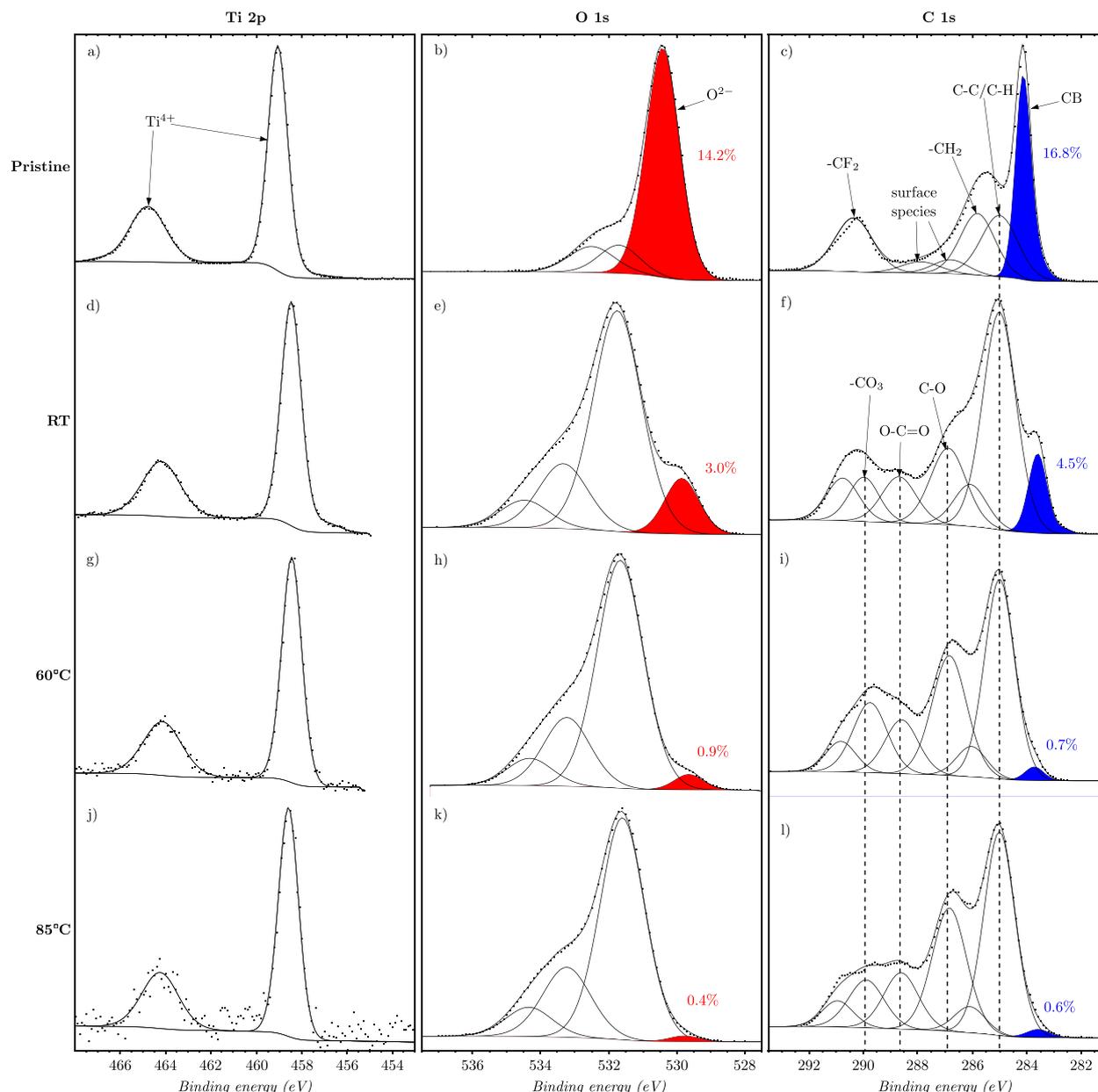


Fig. 3. XPS analysis of the pristine electrode: a) Ti 2p, b) O 1s and c) C 1s core peaks.



**Fig. 4.** XPS analysis: Ti 2p core peaks of a) the pristine electrode and of the electrodes cycled until mid-plateau at d) RT, g) 60 °C and j) 85 °C; O 1s core peaks of b) the pristine electrode and of the electrodes cycled until mid-plateau at e) RT, h) 60 °C and k) 85 °C; C 1s core peaks of c) the pristine electrode and of the electrodes cycled until mid-plateau at f) RT, i) 60 °C and l) 85 °C.

electrodes compared to the pristine one ( $O^{2-} = 14.2$  at.%) and this effect increases with the temperature ( $O^{2-} = 3.0$  at.% at RT, 0.9 at.% at 60 °C and 0.4 at.% at 85 °C) (see Table 3). Note that  $O^{2-}$  components are shifted toward lower binding energies to the same extent that  $Ti^{4+}$  components, which confirms the differential charge effect hypothesis. Moreover, three new components are detected at higher binding energies. The components at  $\sim 531.7$  eV and  $\sim 533.2$  eV can be attributed to the presence of  $Li_2CO_3$ ,  $EtOCO_2Li$  and oxalate [39]. Those species, deposited at the electrode surface, result from the degradation of the electrolyte solvents. The third component at  $\sim 534.3$  eV is attributed to the presence of phosphates ( $PO_4^{3-}$ ) or  $PO(RO)_3$ , resulting from the degradation of the  $LiPF_6$  salt. Concerning C 1s core peaks of the cycled electrodes (Fig. 4, i and l), the intensity of the carbon black component, at  $\sim 283.6$  eV, decreases compared to the pristine electrode (16.8 at.%), and this

phenomenon is highlighted for high temperatures (4.5 at.% for the electrode cycled at RT, 0.7 at.% at 60 °C and 0.6 at.% at 85 °C). Note that those components undergo a similar shift toward lower binding energy, as observed for titanium and oxygen LTO components. Furthermore, three new components appear for the cycled electrodes: at  $\sim 286.8$  eV,  $\sim 288.6$  eV and  $\sim 289.9$  eV, respectively attributed to C–O, O–C=O and  $CO_3$  chemical environments [39], in agreement with the analysis of O 1s spectra. Those observations on O 1s and C 1s XPS spectra are characteristics of a SEI formation at the LTO electrode surface from the mid-plateau. This SEI seems to be thicker when the temperature increases as the intensity of LTO and carbon black component decreases. Note that the relative decrease of the LTO and carbon black components intensities are similar regardless of the temperature, indicating that the SEI is equally formed on all the electrode components. Furthermore,

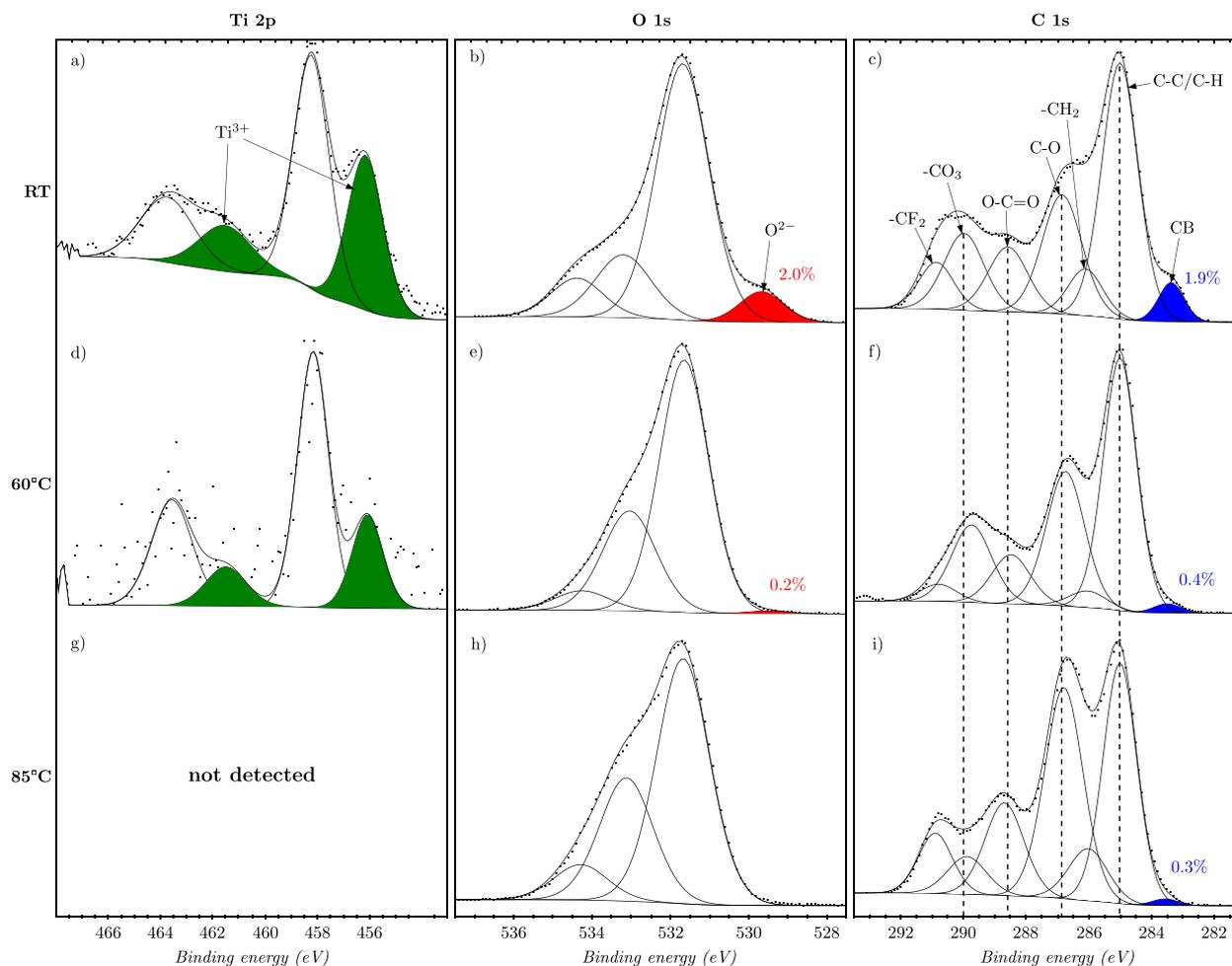


Fig. 5. XPS analysis: Ti 2p core peaks of the electrodes cycled until the end of discharge at a) RT, d) 60 °C and g) 85 °C; O 1s core peaks of the electrodes cycled until the end of discharge at b) RT, e) 60 °C and h) 85 °C; C 1s core peaks of the electrodes cycled until the end of discharge at c) RT, f) 60 °C and i) 85 °C.

based on the Ti 2p spectra, the reduction of Ti<sup>4+</sup> ions is not observed. However the irreversible capacities after the first cycle indicate that Li<sup>+</sup> ions have been inserted in the LTO particles, but deeper than the XPS analysis depth. Therefore, it seems to indicate that until mid-plateau, the electrons exchanged are involved both in the reduction of electrolyte species (formation of the SEI) as well as in the insertion of Li<sup>+</sup> ions in the LTO particles. Moreover, high temperatures promote the deposition of organic species at the electrode surface. Indeed, the organic compounds are the main detected species at the LTO electrode surface and their proportion increases with the temperature (see Table 3). Furthermore, XPS spectra of fluorine F 1s (component at ~684.8 eV) and lithium Li 1s (component at ~55.4 eV) (data not shown) evidence the presence of LiF (2.4 at.% at RT, 10.4 at.% at 60 °C and 5.4 at.% at 85 °C). Moreover, small amount of phosphates, fluorophosphates (in agreement with O 1s spectra) and LiPF<sub>6</sub> are also identified on the XPS P 2p and F 1s spectra (not shown) regardless of the temperature (see Table 3). LiF, phosphates and fluorophosphates result from LiPF<sub>6</sub> salt degradation.

### 3.2.2. End of the first discharge

Fig. 5 presents XPS spectra (Ti 2p, O 1s and C 1s) of the cycled electrodes, stopped at the end of the first discharge. Ti 2p core peaks present a new component doublet at lower binding energy (at 456.1 eV and 461.5 eV, due to spin-orbit coupling), at room

temperature and 60 °C (Fig. 5a and 5d). This doublet, ascribed to the presence of Ti<sup>3+</sup> ions, results from the reduction of Ti<sup>4+</sup> ions consecutive to the lithium insertion within the LTO electrode [6,38]. Note that at 60 °C, the signal-to-noise ratio is very low, while at 85 °C, titanium is not detected any more (Fig. 5g) meaning that the SEI is thicker than the XPS depth of analysis (about 5 nm). Concerning O 1s spectra at room temperature, the LTO component, at 529.7 eV, gets smaller (2.0 at.%, Fig. 5b) compared to mid-plateau. The same behavior, but more pronounced, is observed at 60 °C (Fig. 5e) and at 85 °C, since the component attributed to LTO is no more detected (Fig. 5h). Concerning C 1s spectra at RT, the intensity of carbon black (at 283.4 eV) and PVdF (at 286.1 eV and 290.9 eV) components (Fig. 5c) decreases compared to mid-plateau, while the intensity of the component attributed to CO<sub>3</sub> (at 290.0 eV) chemical environments increases (Fig. 5c). At 60 °C (Fig. 5f), a similar behavior is observed for the carbon black and PVdF components, but the proportions of C–O, O–C=O and CO<sub>3</sub> chemical environments are similar, compared to mid-plateau. However, at 85 °C (Fig. 5i), while the intensity of the carbon black component decreases, the intensity of the components attributed to PVdF increases. Note that the increase of PVdF components intensity at 85 °C, compared to mid-plateau, can be related to Bodenes *et al.* work [32], which described the migration of PVdF binder at the surface of an electrode exposed to high temperature. Moreover, the proportions of C–O and O–C=O chemical environments increase

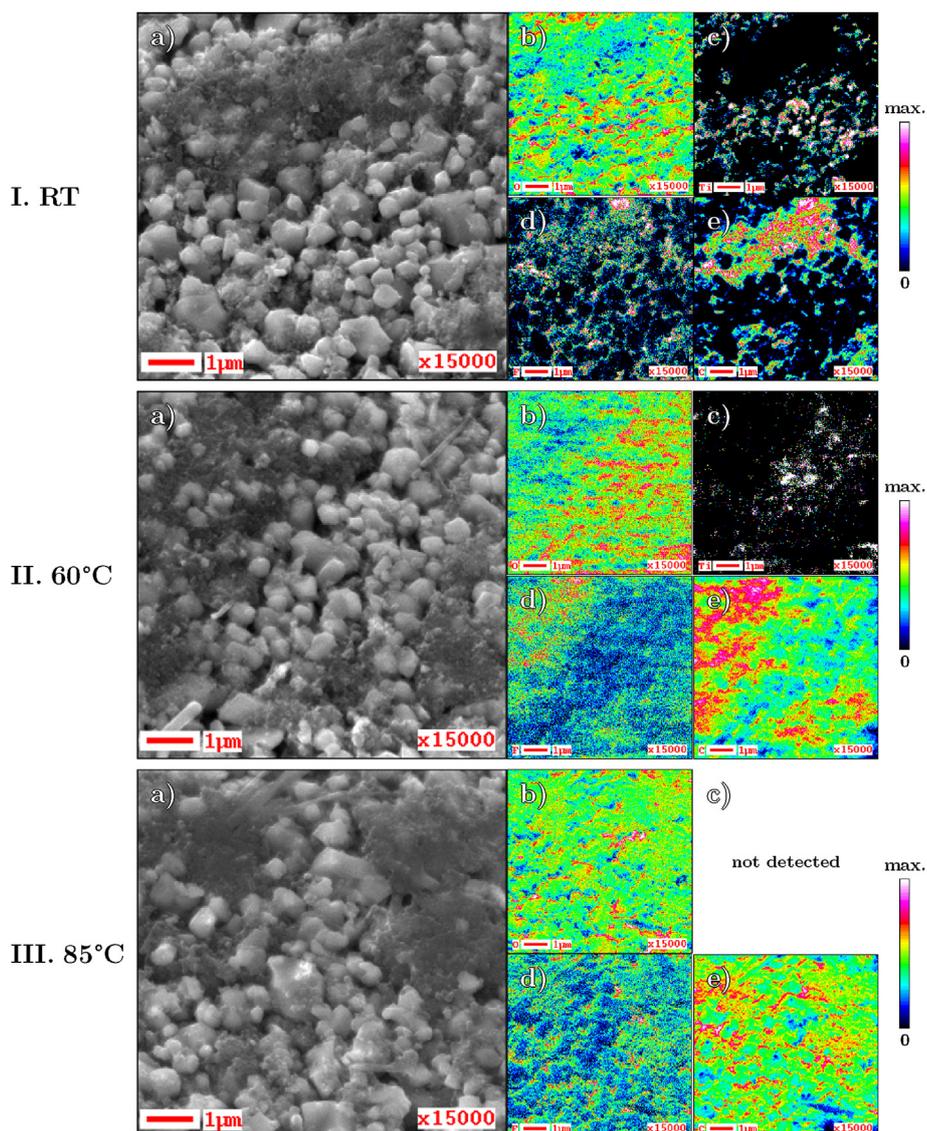
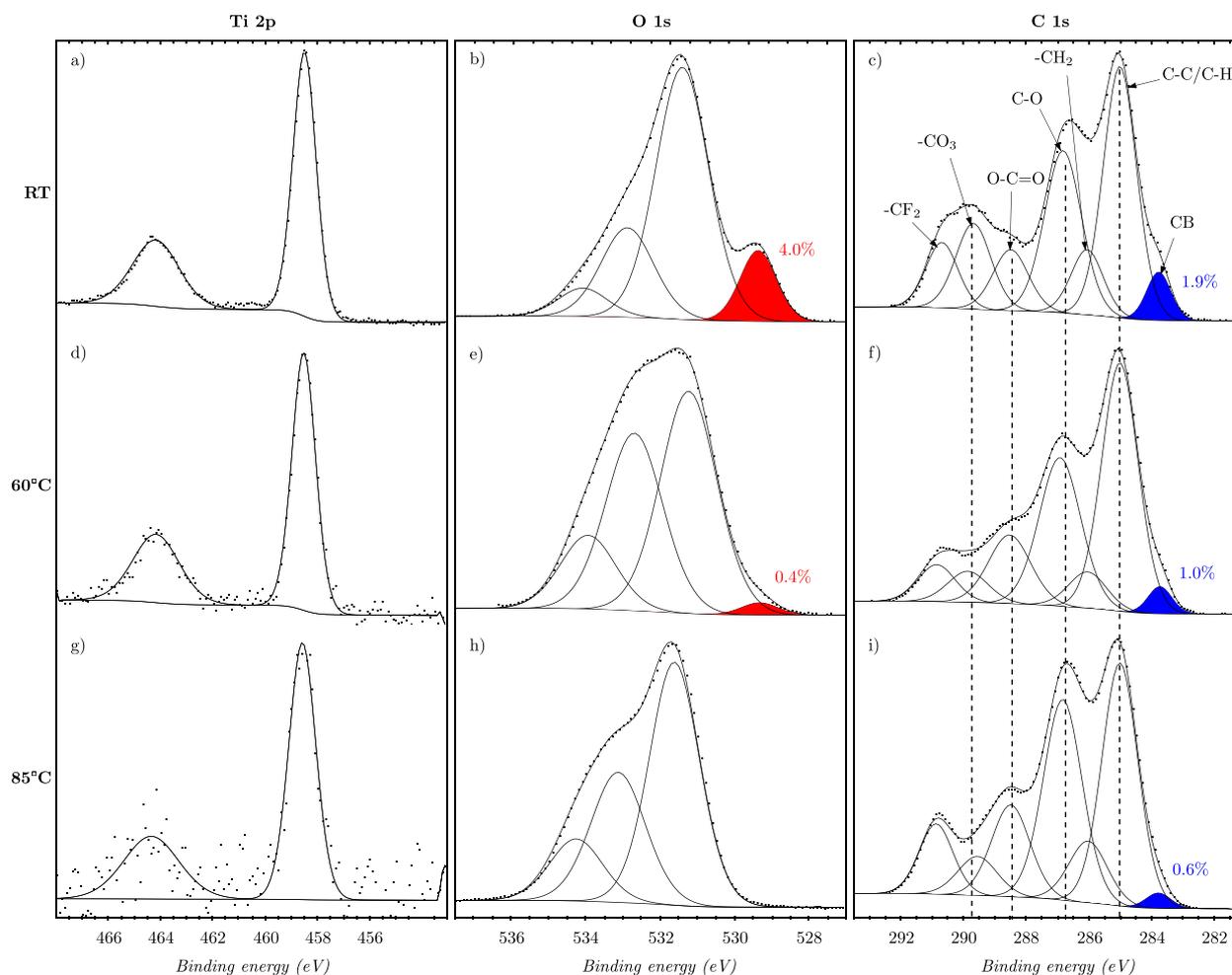


Fig. 6. a) SEM image and SAM mappings of b) oxygen, c) titanium, d) fluorine and e) carbon of the electrodes cycled until the end of discharge at I. RT, II. 60 °C and III. 85 °C.

compared to the one of  $\text{CO}_3$ . F 1s core peaks (not shown) at RT, reveals an increase of LiF compared to mid-plateau (see Table 4). At 60 °C and at 85 °C, the increase is more pronounced. The analysis of O 1s and C 1s spectra, reveals a continuous SEI formation at the LTO electrode surface throughout discharge. The thickness of the deposited layer increases with the temperature, but is similar at 60 °C and at 85 °C. The XPS quantitative analysis (see Table 4) shows that organic compounds are the main species detected at the electrode surface at RT, while LiF only represents 3.2 at.%. At 60 °C and 85 °C, organic compounds are still in high concentration but the amount of LiF is much more important (26.2 at.% at 60 °C and 27.8 at.% at 85 °C). Meanwhile, the amount of phosphates, fluoro-phosphates and  $\text{LiPF}_6$  do not present any significant change. Those chemical compositions are consistent with the ones obtained at room temperature by Nordh *et al.* [10]. Therefore, depending on the temperature, different compositions of the SEI layer are observed; it seems that high temperatures promote LiF formation. Moreover, as mentioned in the experimental part (Fig. 1a), the number of electrons exchanged per unit formula ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ), increases with the temperature and exceeds the number of  $\text{Li}^+$  ions which can be inserted within the LTO structure. Therefore, the

increase of exceeding  $\text{Li}^+$  ions with the temperature can be explained by an increase of  $\text{Li}^+$  consumption by parasitic reactions, leading to the formation of a thicker SEI, as evidenced by XPS analysis.

SEM images and SAM mappings of the electrodes cycled until the end of discharge are presented on Fig. 6-I (RT), 6-II (60 °C) and 6-III (85 °C). For the three temperatures, similar SEM images (Fig. 6-Ia, 6-IIa and 6-IIIa) are obtained, where carbon black rich and LTO rich areas can be distinguished. The presence of the SEI cannot be evidenced by SEM, since the images are similar to the pristine electrode one. Concerning SAM images, it is possible to map the titanium at the surface of the electrode cycled at RT until the end of discharge (Fig. 6-Ic). The titanium rich areas match with oxygen rich zones (Fig. 6-Ib) corresponding to LTO particles. However, the oxygen concentration around LTO particles is higher than for the pristine electrode, which confirms the formation of a SEI layer with oxygenated species at the end of discharge. As for carbon mapping (Fig. 6-Ie), the carbon rich areas match with carbon black zones, like for the pristine electrode but no carbon seems to be detected elsewhere. The fluorine mapping (Fig. 6-I d) seems to indicate that LiF may be deposited preferentially on top of carbon black particles.



**Fig. 7.** XPS analysis: Ti 2p core peaks of the electrodes cycled until the end of charge at a) RT, d) 60 °C and g) 85 °C; O 1s core peaks of the electrodes cycled until the end of charge at b) RT, e) 60 °C and h) 85 °C; C 1s core peaks of the electrodes cycled until the end of charge at c) RT, f) 60 °C and i) 85 °C.

**Table 3**

Binding energies (eV) and atomic percentages (at.%) of the elements at the surface of LTO electrodes cycled until mid-plateau.

Orbital	Mid-plateau						Assignment
	RT		60 °C		85 °C		
	BE (eV)	at.%	BE (eV)	at.%	BE (eV)	at.%	
<b>Li 1s</b>	54.5	0.6					Li (LTO)
	55.3	9.7	55.5	14.1	55.4	13.0	
<b>P 2p</b>	133.8	0.2	133.5	0.1	133.6	0.5	<b>P-O<sub>x</sub></b> <b>O<sub>x</sub>-P-F<sub>y</sub></b> <b>P-F<sub>x</sub></b>
			134.5	0.1	134.5	0.2	
	136.6	0.2	136.7	0.1	136.6	0.2	
<b>C 1s</b>	283.6	4.5	283.7	0.7	283.6	0.6	Carbon black <b>C-C/C-H</b> <b>H-C-H (PVdF)</b> <b>C-O</b> <b>O-C=O</b> <b>CO<sub>3</sub></b> <b>F-C-F (PVdF)</b>
	285.0	21.4	285.0	16.1	285.0	18.5	
	286.1	4.1	286.0	2.5	286.1	2.4	
	286.9	8.1	286.8	11.1	286.8	12.4	
	288.7	4.7	288.6	4.8	288.6	5.7	
	290.0	4.0	289.8	6.4	289.9	5.0	
	290.8	4.1	290.8	2.5	291.0	2.4	
<b>Ti 2p</b>	458.5	1.3	458.4	0.5	458.6	0.1	Ti <sup>4+</sup> (LTO)
<b>O 1s</b>	529.8	3.0	529.6	0.9	529.8	0.4	O (LTO) <b>Li-O-C</b> <b>C-O-C</b> <b>O-P</b>
	531.7	16.9	531.7	21.2	531.6	20.2	
	533.3	5.1	533.2	6.5	533.2	6.9	
	534.5	2.1	534.3	2.5	534.3	2.8	
<b>F 1s</b>	684.8	1.2	684.8	5.2	684.7	2.7	Li-F <b>F-P</b> <b>F-C (PVdF)</b>
	686.7	1.0	686.7	0.7	686.9	1.6	
	687.8	7.8	687.7	4.2	687.9	4.3	

**Table 4**

Binding energies (eV) and atomic percentages (at.%) of the elements at the surface of the electrodes cycled until the end of discharge.

Orbital	End of discharge						Assignment
	RT		60 °C		85 °C		
	BE (eV)	at.%	BE (eV)	at.%	BE (eV)	at.%	
<b>Li 1s</b>	54.5	0.6					Li (LTO)
	55.3	12.8	55.6	20.6	55.6	17.3	
<b>P 2p</b>	133.4	0.1	133.3	0.5	133.5	0.7	<b>P-O<sub>x</sub></b> <b>O<sub>x</sub>-P-F<sub>y</sub></b> <b>P-F<sub>x</sub></b>
	134.7	0.1	134.2	0.2	134.5	0.2	
	136.6	0.1	136.4	0.1	136.6	0.2	
<b>C 1s</b>	283.4	1.9	283.5	0.4	283.6	0.3	Carbon black <b>C-C/C-H</b> <b>H-C-H (PVdF)</b> <b>C-O</b> <b>O-C=O</b> <b>CO<sub>3</sub></b> <b>F-C-F (PVdF)</b>
	285.0	18.0	285.0	14.3	285.0	11.7	
	286.1	3.2	286.0	1.1	286.0	2.9	
	286.9	9.2	286.7	8.7	286.8	11.7	
	288.6	5.0	288.5	3.2	288.7	5.2	
	290.0	5.9	289.7	5.2	289.9	2.1	
	290.9	3.1	290.8	1.1	290.9	2.9	
<b>Ti 2p</b>	456.1	0.3	456.1	<0.1			Ti <sup>3+</sup> (LTO) Ti <sup>4+</sup> (LTO)
	458.2	0.5	458.2	<0.1			
<b>O 1s</b>	529.7	2.0	529.5	0.2			O (LTO) <b>Li-O-C</b> <b>C-O-C</b> <b>O-P</b>
	531.7	20.1	531.6	17.7	531.7	14.4	
	533.2	5.3	533.0	7.6	533.1	7.4	
	534.4	3.0	534.3	1.5	534.3	2.1	
<b>F 1s</b>	684.8	1.6	685.0	13.1	685.0	13.9	Li-F <b>F-P</b> <b>F-C (PVdF)</b>
	686.9	0.8	687.3	2.0	686.8	2.0	
	687.8	6.3	688.8	2.8	687.9	5.1	

**Table 5**  
Binding energies (eV) and atomic percentages (at.%) of the elements at the surface of LTO electrodes cycled until the end of charge.

Orbital	End of charge						Assignment
	RT		60 °C		85 °C		
	BE (eV)	at.%	BE (eV)	at.%	BE (eV)	at.%	
<b>Li 1s</b>	54.6	1.4	54.6	1.3			Li (LTO)
	55.6	8.8	55.7	18.3	55.6	15.5	
<b>P 2p</b>	133.6	0.1	133.3	0.8	133.6	0.9	<b>P-O<sub>x</sub></b> <b>O<sub>x</sub>-P-F<sub>y</sub></b> <b>P-F<sub>x</sub></b>
			134.3	0.4	134.5	0.4	
	136.9	0.1	136.3	0.1	136.5	0.2	
<b>C 1s</b>	283.8	1.9	283.7	1.0	283.8	0.6	Carbon black <b>C-C/C-H</b> <b>H-C-H (PVdF)</b> <b>C-O</b> <b>O-C=O</b> <b>CO<sub>3</sub></b> <b>F-C-F (PVdF)</b>
	285.0	13.6	285.0	12.2	285.0	13.1	
	286.0	3.4	286.1	1.8	286.0	3.6	
	286.8	9.7	286.8	10.9	286.8	11.6	
	288.5	3.5	288.6	4.3	288.5	5.3	
	289.7	4.9	289.8	1.1	289.6	2.3	
	290.7	3.4	290.7	1.8	290.9	3.5	
<b>Ti 2p</b>	458.5	2.0	458.5	0.2	458.6	<0.1	Ti <sup>4+</sup> (LTO)
<b>O 1s</b>	529.8	4.0	529.7	0.4			O (LTO) Li-O-C C-O-C O-P
	531.7	20.7	531.5	10.4	531.6	13.5	
	533.1	7.4	532.9	8.4	533.1	7.8	
	534.2	2.2	534.1	3.4	534.3	3.6	
<b>F 1s</b>	685.0	6.3	685.0	19.6	684.9	11.1	Li-F F-P F-C (PVdF)
	686.7	0.4	686.7	0.8	686.8	1.5	
	687.5	6.3	687.6	2.9	687.9	5.6	

Regarding the electrode cycled at 60 °C, less titanium is detected by SAM mapping at the end of discharge (Fig. 6-IIc), which is in agreement with the very low XPS Ti 2p signal. Therefore, the signal of oxygen (Fig. 6-IIb) can be attributed essentially to species from the SEI, homogeneously deposited on the electrode surface. The carbon mapping (Fig. 6-IIe) reveals the presence of deposited species at the electrode surface, in majority concentrated on carbon black particles. The fluorine rich areas, observed on SAM mapping (Fig. 6-IIId) can be attributed to LiF as detected by XPS. At the end of discharge at 85 °C, no titanium is detected (Fig. 6-IIIc) thus, the quite homogeneous oxygen and carbon signals (Fig. 6-IIIb and 6-IIIe) come only from the SEI species. Regarding the fluorine mapping, a more homogeneous repartition is observed (Fig. 6-IIId) compared to RT and 60 °C, which confirms the possible migration of PVdF binder at the surface of the electrode, in addition to the presence of LiF from the SEI.

### 3.2.3. End of the first charge

Fig. 7 presents the XPS spectra (Ti 2p, O 1s and C 1s) of the cycled electrodes, stopped at the end of first charge.

XPS Ti 2p core peaks display again only one component doublet, at ~458.5 eV and ~464.3 eV due to spin-orbit coupling, which are attributed to Ti<sup>4+</sup> ions (Fig. 7a, 7d and 7g). Therefore, the insertion/extraction of Li<sup>+</sup> ions within LTO electrode appears reversible. Note that the signal to noise ratio at 85 °C is very low. Concerning O 1s peaks at RT, the LTO component, at 529.9 eV, increases (4.0 at.%, Fig. 7b) compared to the end of discharge, while the component at 531.7 eV decreases, in comparison to the components at higher binding energy. At 60 °C a similar phenomenon occurs, the intensity of the LTO component slightly increases (0.4 at.%, Fig. 7e) compared to the end of discharge, while the component at 531.5 eV decreases, in comparison to the components at higher binding energies. However, at 85 °C (Fig. 7h), the spectrum does not present clear differences, compared to the end of discharge. Concerning C 1s core peaks at RT, the intensity of the carbon black component, at 283.8 eV, together with the components attributed to PVdF

binder, at 286.0 eV and 290.7 eV, slightly increases compared to the end of discharge (Fig. 7c). Moreover, the intensity of the component attributed to C-O chemical environment increases with respect to the one attributed to O-C=O and CO<sub>3</sub>. At 60 °C, a similar behavior is observed even if the increase of carbon black and PVdF components intensities is lower. In addition, the intensity of the component attributed to CO<sub>3</sub> chemical environment decreases. However, at 85 °C the spectrum is similar at the end of discharge and at the end of charge (Fig. 7i). F 1s spectra (not shown) at the end of charge at RT, reveals an increase of LiF (12.6 at.%, see Table 5) compared to the end of discharge (3.2 at.%). At 60 °C, a similar increase is observed (39.2 at.% vs 26.2 at.%), whereas at 85 °C, the detected quantity of LiF decreases (22.2 at.% vs 27.8 at.%). The analysis of O 1s and C 1s spectra indicates that, at RT and 60 °C, the SEI is thinner at the end of charge compared to the end of discharge. This thinning, which appears similar on top of carbon black and LTO particles, is mainly due to partial dissolution of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. However, at 85 °C this dissolution phenomenon can not be clearly evidenced. Several hypothesis could be proposed: the dissolution process is less pronounced at high temperature and/or higher temperatures contribute to the degradation of electrolyte species even during charge. The SEI composition at the end of charge varies with the temperature (see Table 5). At RT, the amount of organic species decreases, while the LiF part slightly increases. At 60 °C, a similar phenomenon is observed with a more important amount of LiF. However at 85 °C, the composition remains similar to the end of discharge.

SEM pictures and SAM mappings of the electrodes cycled until the end of charge are presented in Fig. 8-I (RT), 8-II (60 °C) and 8-III (85 °C). For the three temperatures, similar SEM images (Fig. 8-Ia, 8-IIa and 8-IIIa) are obtained, where carbon black rich and LTO rich areas can be observed. The presence of the SEI cannot be evidenced by SEM, since the images are similar to the pristine electrode one.

At RT, oxygen and titanium mappings (Fig. 8-Ib and 8-Ic) are similar to those obtained for the pristine electrode. This allows to evidence the SEI thinning down, by displaying large areas with less oxygen outside of LTO particles, compared to the end of discharge. Concerning carbon mapping, the highest concentrations detected match with carbon black particles areas. At 60 °C, titanium signal is more important compared to the end of discharge (Fig. 8-IIc), in agreement with XPS analysis. However, the oxygen and carbon mappings (Fig. 8-IIb and 8-IIe) reveal a homogeneous repartition, showing that organic species are still present at the end of charge. Fluorine is also detected by SAM analysis, which comes from PVdF binder and LiF of the SEI (Fig. 8-IIId). At 85 °C, titanium is slightly detected (Fig. 8-IIIc), which is consistent with the low Ti 2p signal. Oxygen and carbon mappings (Fig. 8-IIIb and 8-IIIe) reveal a homogeneous repartition at the electrode surface. Concerning fluorine mapping (Fig. 8-IIId) the repartition appears as homogeneous as at the end of discharge, supporting the hypothesis of a binder migration with the high temperature.

## 4. Conclusions

For the first time, a detailed study of the cycling temperature effect (until 85 °C) upon LTO electrode/electrolyte interfaces has been performed by XPS and SAM. The systems have then been analysed at two different spatial resolutions (more than 100 μm for XPS and few nm for SAM), which allows us to obtain complementary results. First, the continuous formation of the SEI at the electrode surface has been evidenced since the mid-plateau during the first discharge, while the lithium insertion within the LTO particles is observed at the extreme surface only at the end of the first discharge. The thickness of this SEI increases with high temperatures, which can explain the batteries irreversible capacity

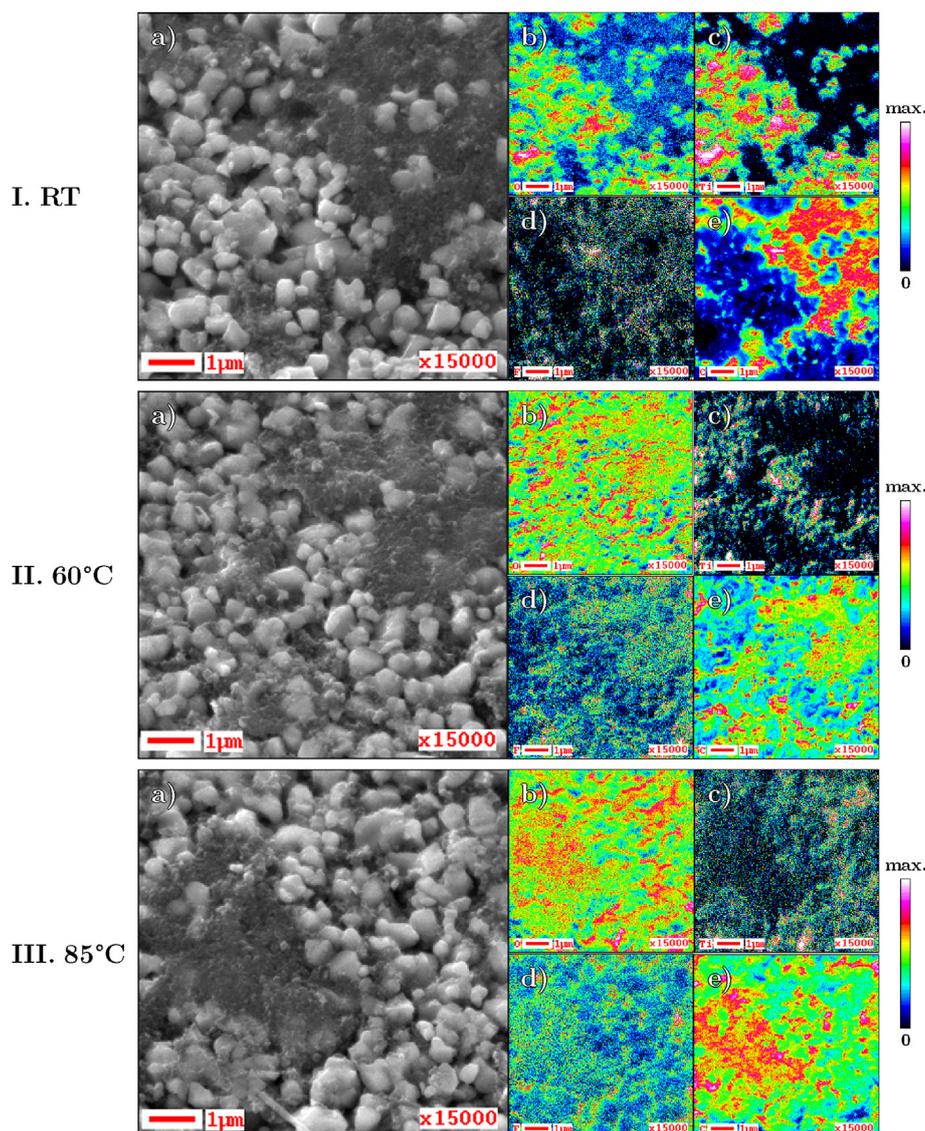


Fig. 8. a) SEM image and SAM mappings of b) oxygen, c) titanium, d) fluorine and e) carbon of the electrodes cycled until the end of charge at I. RT, II. 60 °C and III. 85 °C.

increase with the temperature at the first cycle. Furthermore, SAM mappings have revealed a homogeneous deposition of this interface layer at the electrodes surfaces regardless the cycling temperature. Concerning the SEI chemical composition, organic species are the main components while LiF, phosphates and fluorphosphates are present in a lesser extent; however, high temperatures (60 °C and 85 °C) promote LiF deposition during the first discharge. At the end of the first charge, a partial dissolution of the SEI has been evidenced by XPS and SAM at RT; this phenomenon is less pronounced at 60 °C and barely observed at 85 °C. The thicker SEI obtained at high temperatures and slightly dissolved during charge, could gradually passivate the LTO electrodes after several cycles, preventing further degradation reactions at the electrode/electrolyte interface. This hypothesis needs to be confirmed after long cycling which will be the subject of our next work.

#### Acknowledgments

The authors would like to thank Région Aquitaine and SAFT company for funding this work.

#### References

- [1] J.B. Goodenough, K.-S. Park, The li-ion rechargeable battery: a perspective, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (4) (2013) 1167–1176.
- [2] K. Zaghib, M. Dontigny, A. Guerfi, P. Charest, I. Rodrigues, A. Mauger, C. Julien, Safe and fast-charging li-ion battery with long shelf life for power applications, *J. Power Sources* 196 (8) (2011) 3949–3954.
- [3] T. Ohzuku, A. Ueda, Why transition metal (di)oxides are the most attractive materials for batteries, *Solid State Ion.* 69 (3–4) (1994) 201–211.
- [4] K. Xu, Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, *Chem. Rev.* 104 (10) (2004) 4303–4418.
- [5] J.B. Goodenough, Y. Kim, Challenges for rechargeable li batteries, *Chem. Mater.* 22 (3) (2010) 587–603.
- [6] L. El Ouatani, R. Dedryvère, C. Siret, P. Biensan, D. Gonbeau, Effect of vinylene carbonate additive in li-ion batteries: comparison of LiCoO<sub>2</sub>/c, LiFePO<sub>4</sub>/c, and LiCoO<sub>2</sub>/Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> systems, *J. Electrochem. Soc.* 156 (6) (2009) A468.
- [7] Y.-B. He, B. Li, M. Liu, C. Zhang, W. Lv, C. Yang, J. Li, H. Du, B. Zhang, Q.-H. Yang, J.-K. Kim, F. Kang, Gassing in Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-based Batteries and its Remedy, *Scientific Reports* 2.
- [8] J. Shu, Study of the interface between Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> electrodes and standard electrolyte solutions in 0.0–5.0 v, *Electrochem. Solid-State Lett.* 11 (12) (2008) A238.
- [9] Y.-B. He, M. Liu, Z.-D. Huang, B. Zhang, Y. Yu, B. Li, F. Kang, J.-K. Kim, Effect of solid electrolyte interface (sei) film on cyclic performance of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> anodes for li ion batteries, *J. Power Sources* 239 (2013) 269–276.
- [10] T. Nordh, R. Younesi, D. Brandell, K. Edström, Depth profiling the solid

- electrolyte interphase on lithium titanate ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) using synchrotron-based photoelectron spectroscopy, *J. Power Sources* 294 (2015) 173–179.
- [11] F. Fischer, D. Germond, J.-P. Peres, C. Tessier, Li-ion electrochemistry able to work in a large temperature range, in: Meeting Abstracts, the Electrochemical Society, 2011, 1422–1422.
- [12] L. Bodenes, Étude du vieillissement de batteries lithium-ion fonctionnant à haute température par spectroscopie photoélectronique à rayonnement x (xps), Ph.D. thesis, in: H. Martinez (Ed.), IPREM, UMR 5254 Université de Pau et des Pays de l'Adour/CNRS, 2012.
- [13] E. Markevich, E. Pollak, G. Salitra, D. Aurbach, On the performance of graphitized meso carbon microbeads (mcmb)–meso carbon fibers (mcf) and synthetic graphite electrodes at elevated temperatures, *J. Power Sources* 174 (2) (2007) 1263–1269, 13th International Meeting on Lithium Batteries.
- [14] J. Jiang, J. Chen, J.R. Dahn, Comparison of the reactions between  $\text{Li}_{7/3}\text{Ti}_5\text{O}_4$  or  $\text{LiC}_6$  and nonaqueous solvents or electrolytes using accelerating rate calorimetry, *J. Electrochem. Soc.* 151 (12) (2004) A2082.
- [15] X. Yao, S. Xie, C. Chen, Q. Wang, J. Sun, Y. Li, S. Lu, Comparisons of graphite and spinel  $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$  as anode materials for rechargeable lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta* 50 (20) (2005) 4076–4081.
- [16] N. Takami, H. Inagaki, T. Kishi, Y. Harada, Y. Fujita, K. Hoshina, Electrochemical kinetics and safety of 2-volt class li-ion battery system using lithium titanium oxide anode, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2) (2009) A128–A132.
- [17] T.-F. Yi, L.-J. Jiang, J. Shu, C.-B. Yue, R.-S. Zhu, H.-B. Qiao, Recent development and application of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as anode material of lithium ion battery, *J. Phys. Chem. Solids* 71 (9) (2010) 1236–1242.
- [18] J. Wang, H. Zhao, Y. Wen, J. Xie, Q. Xia, T. Zhang, Z. Zeng, X. Du, High performance  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  material as anode for lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta* 113 (2013) 679–685.
- [19] T.-F. Yi, S.-Y. Yang, Y. Xie, Recent advances of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as a promising next generation anode material for high power lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 5750–5777.
- [20] H. Ge, Y. Song, H. Song, H. Tian, X.-M. Song, N. Li, S. Wu, D. Liu, X. Gao, X. Shi, Advanced charge performance of pristine  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  spinel for power lithium-ion battery, *Ceram. Int.* 41 (3, Part A) (2015) 3869–3874.
- [21] J. Liu, P. Bian, J. Li, W. Ji, H. Hao, A. Yu, Gassing behavior of lithium titanate based lithium ion batteries with different types of electrolytes, *J. Power Sources* 286 (2015) 380–387.
- [22] M. He, E. Castel, A. Laumann, G. Nuspl, P. Novák, E.J. Berg, In situ gas analysis of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  based electrodes at elevated temperatures, *J. Electrochem. Soc.* 162 (6) (2015) A870–A876.
- [23] I. Belharouak, G.M. Koenig, T. Tan, H. Yumoto, N. Ota, K. Amine, Performance degradation and gassing of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  lithium-ion cells, *J. Electrochem. Soc.* 159 (8) (2012) A1165–A1170.
- [24] M. Guo, S. Wang, L.-X. Ding, C. Huang, H. Wang, Tantalum-doped lithium titanate with enhanced performance for lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 283 (2015) 372–380.
- [25] K. Wu, J. Yang, Y. Liu, Y. Zhang, C. Wang, J. Xu, F. Ning, D. Wang, Investigation on gas generation of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cells at elevated temperature, *J. Power Sources* 237 (2013) 285–290.
- [26] M.-S. Song, A. Benayad, Y.-M. Choi, K.-S. Park, Does  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  need carbon in lithium ion batteries? carbon-free electrode with exceptionally high electrode capacity, *Chem. Commun.* 48 (4) (2012) 516–518.
- [27] M.-S. Song, R.-H. Kim, S.-W. Baek, K.-S. Lee, K. Park, A. Benayad, Is  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  a solid-electrolyte-interphase-free electrode material in li-ion batteries? reactivity between the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  electrode and electrolyte, *J. Mater. Chem. A* 2 (3) (2014) 631–636.
- [28] A.M. Andersson, K. Edstrom, N. Rao, Wendsjo, temperature dependence of the passivation layer on graphite, *J. Power Sources* 81–82 (1999) 286–290.
- [29] C. Wang, A.J. Appleby, F.E. Little, Charge-discharge stability of graphite anodes for lithium-ion batteries, *J. Electroanal. Chem.* 497 (1) (2001) 33–46.
- [30] A.M. Andersson, K. Edström, Chemical composition and morphology of the elevated temperature sei on graphite, *J. Electrochem. Soc.* 148 (10) (2001) A1100.
- [31] L. Bodenes, R. Dedryvère, H. Martinez, F. Fischer, C. Tessier, J.-P. Pèrès, Lithium-ion batteries working at 85°C: aging phenomena and electrode/electrolyte interfaces studied by xps, *J. Electrochem. Soc.* 159 (10) (2012) A1739–A1746.
- [32] L. Bodenes, R. Naturel, H. Martinez, R. Dedryvère, M. Menetrier, L. Croguennec, J.-P. Pèrès, C. Tessier, F. Fischer, Lithium secondary batteries working at very high temperature: capacity fade and understanding of aging mechanisms, *J. Power Sources* 236 (2013) 265–275.
- [33] D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, Y. Gofer, M. Schmidt, U. Heider, On the use of vinylene carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries, *Electrochimica Acta* 47 (9) (2002) 1423–1439.
- [34] L. El Ouatani, R. Dedryvère, C. Siret, P. Biensan, S. Reynaud, P. Iratgabal, D. Gonbeau, The effect of vinylene carbonate additive on surface film formation on both electrodes in Li-Ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2) (2009) A103.
- [35] J.C. Burns, R. Petibon, K.J. Nelson, N.N. Sinha, A. Kassam, B.M. Way, J.R. Dahn, Studies of the effect of varying vinylene carbonate (VC) content in lithium ion cells on cycling performance and cell impedance, *J. Electrochem. Soc.* 160 (10) (2013) A1668–A1674.
- [36] G. Zampardi, F. La Mantia, W. Schuhmann, In-operando evaluation of the effect of vinylene carbonate on the insulating character of the solid electrolyte interphase, *Electrochem. Commun.* 58 (2015) 1–5.
- [37] M.G. Faba, D. Gonbeau, G. Pfister-Guillouzo, Core and valence spectra of titanium dichalcogenides  $\text{TiX}_2$  (where x is o,s), Experimental and theoretical studies, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 73 (1) (1995) 65–80.
- [38] R. Dedryvère, D. Foix, S. Franger, S. Patoux, L. Daniel, D. Gonbeau, Electrode/electrolyte interface reactivity in high-voltage spinel  $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  lithium-ion battery, *J. Phys. Chem. C* 114 (24) (2010) 10999–11008.
- [39] L. El Ouatani, Compréhension des mécanismes aux interfaces électrode/électrolyte dans des accumulateurs lithium-ion, Ph.D. thesis, in: D. Gonbeau (Ed.), IPREM, UMR 5254 Université de Pau et des Pays de l'Adour/CNRS, 2009.

## 3.2 Conclusions

Une étude précise de l'effet de la température de cyclage (température ambiante, 60°C, 85°C) sur les propriétés de la SEI formée sur des électrodes LTO cyclées face au lithium a été réalisée par XPS et SAM. Les résultats mettent en évidence la formation d'une SEI dès le milieu de plateau au cours de la première lithiation. L'épaisseur de la SEI formée augmente avec la température de cyclage, augmentant par conséquent la capacité irréversible au premier cycle.

Les cartographies élémentaires obtenues par SAM mettent en évidence l'homogénéité de la SEI formée en surface des électrodes, quelle que soit la température de cyclage. Par ailleurs, la SEI est composée en majorité d'espèces provenant de la dégradation des solvants de l'électrolyte (espèces de type oxydes de polyéthylène, oxalates, carbonates et alkyles carbonates de lithium), d'espèces provenant de la dégradation du sel de lithium dans une moindre mesure (phosphates, fluorophosphates, LiF) et de résidus du sel à l'état de traces. Toutefois, l'élévation de la température de cyclage favorise la part de LiF dans la SEI.

Au cours de la délithiation, une dissolution partielle de la SEI survient à température ambiante et dans une moindre mesure à 60°C. En revanche, ce phénomène est difficilement observable à 85°C du fait de l'épaisseur plus importante de la SEI. Ces épaisseurs de SEI plus importantes obtenues à plus haute température devraient permettre de mieux passiver les électrodes et ainsi limiter les pertes de capacité en cyclage prolongé. Néanmoins, une SEI plus épaisse peut aussi ralentir la diffusion des ions  $\text{Li}^+$  et induire une polarisation pour des régimes de cyclages plus rapides.

## Bibliographie

- [1] Florent Fischer, David Germond, Jean-Paul Peres, and Cecile Tessier. Li-ion electrochemistry able to work in a large temperature range. In *Meeting Abstracts*, pages 1422–1422. The Electrochemical Society, 2011.
- [2] Lucille Bodenes. *Étude du vieillissement de batteries lithium-ion fonctionnant à haute température par Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X (XPS)*. Thèse de doctorat, Supervisée par H. Martinez, IPREM, UMR 5254 Université de Pau et des Pays de l'Adour/CNRS, 2012.
- [3] Lucille Bodenes, Romain Naturel, Hervé Martinez, Rémi Dedryvère, Michel Menetrier, Laurence Croguennec, Jean-Paul Pérès, Cécile Tessier, and Florent Fischer. Lithium secondary batteries working at very high temperature : Capacity fade and understanding of aging mechanisms. *Journal of Power Sources*, 236 :265–275, 2013.
- [4] Junwei Jiang, Jun Chen, and J. R. Dahn. Comparison of the reactions between  $\text{Li}_{7/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  or  $\text{LiC}_6$  and nonaqueous solvents or electrolytes using accelerating rate calorimetry. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(12) :A2082, 2004.
- [5] X.L. Yao, S. Xie, C.H. Chen, Q.S. Wang, J.H. Sun, Y.L. Li, and S.X. Lu. Comparisons of graphite and spinel  $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$  as anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 50(20) :4076–4081, 2005.
- [6] Norio Takami, Hiroki Inagaki, Takashi Kishi, Yasuhiro Harada, Yumi Fujita, and Keigo Hoshina. Electrochemical kinetics and safety of 2-volt class li-ion battery system using lithium titanium oxide anode. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(2) :A128–A132, 2009.
- [7] Ting-Feng Yi, Li-Juan Jiang, J. Shu, Cai-Bo Yue, Rong-Sun Zhu, and Hong-Bin Qiao. Recent development and application of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as anode material of lithium ion battery. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71(9) :1236 – 1242, 2010.
- [8] Jie Wang, Hailei Zhao, Yeting Wen, Jingying Xie, Qing Xia, Tianhou Zhang, Zhipeng Zeng, and Xuefei Du. High performance  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  material as anode for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 113 :679 – 685, 2013.
- [9] Ting-Feng Yi, Shuang-Yuan Yang, and Ying Xie. Recent advances of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as a promising next generation anode material for high power lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3 :5750–5777, 2015.
- [10] Hao Ge, Ying Song, Hua Song, Hui Tian, Xi-Ming Song, Ning Li, Shuyao Wu, Daliang Liu, Xiaoqiang Gao, and Xicheng Shi. Advanced charge performance of pristine  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  spinel for power lithium-ion battery. *Ceramics International*, 41(3, Part A) :3869 – 3874, 2015.
- [11] Jiali Liu, Peiwen Bian, Jia Li, Wenjiao Ji, Hao Hao, and Aishui Yu. Gassing behavior of lithium titanate based lithium ion batteries with different types of electrolytes. *Journal of Power Sources*, 286 :380 – 387, 2015.
- [12] Minglong He, Elias Castel, Andreas Laumann, Gerhard Nuspl, Petr Novák, and Erik J. Berg. In situ gas analysis of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  based electrodes at elevated temperatures. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(6) :A870–A876, 2015.

- [13] I. Belharouak, G. M. Koenig, T. Tan, H. Yumoto, N. Ota, and K. Amine. Performance degradation and gassing of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  lithium-ion cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 159(8) :A1165–A1170, 2012.
- [14] Min Guo, Suqing Wang, Liang-Xin Ding, Chunsen Huang, and Haihui Wang. Tantalum-doped lithium titanate with enhanced performance for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 283 :372–380, 2015.
- [15] Kai Wu, Jun Yang, Yang Liu, Yao Zhang, Chenyun Wang, Jinmei Xu, Feng Ning, and Deyu Wang. Investigation on gas generation of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cells at elevated temperature. *Journal of Power Sources*, 237 :285 – 290, 2013.
- [16] Yan-Bing He, Ming Liu, Zhen-Dong Huang, Biao Zhang, Yang Yu, Baohua Li, Feiyu Kang, and Jang-Kyo Kim. Effect of solid electrolyte interface (sei) film on cyclic performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anodes for li ion batteries. *Journal of Power Sources*, 239 :269–276, 2013.
- [17] Tim Nordh, Reza Younesi, Daniel Brandell, and Kristina Edström. Depth profiling the solid electrolyte interphase on lithium titanate ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) using synchrotron-based photoelectron spectroscopy. *Journal of Power Sources*, 294 :173–179, 2015.
- [18] J.-B. Gieu, C. Courrèges, L. El Ouatani, C. Tessier, and H. Martinez. Temperature effects on  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  electrode/electrolyte interfaces at the first cycle : A X-ray Photoelectron Spectroscopy and Scanning Auger Microscopy study. *Journal of Power Sources*, 318 :291–301, 2016.

## Chapitre 4

# Effet de la formulation de l'électrolyte et de la nature de l'additif carboné sur les propriétés de la SEI formée en demi-pile LTO/Li

Ce chapitre a pour objectif d'étudier l'influence de différents paramètres relatifs à l'accumulateur sur la nature de la SEI formée en demi-pile LTO/Li.

Tout d'abord, l'ajout d'un additif (carbonate de vinylène) dans la formulation de l'électrolyte, puis la nature du sel de lithium et des solvants ont été considérés afin d'évaluer leurs influences respectives sur la SEI, en lien avec les résultats électrochimiques.

Ensuite, l'influence de la surface spécifique de l'additif carboné entrant dans la composition des électrodes, pouvant éventuellement conduire à des réactivités différentes aux interfaces électrode/électrolyte, a été étudiée et fait l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

### 4.1 Effet de la formulation de l'électrolyte sur les propriétés de la SEI

#### 4.1.1 Effet de l'additif Carbonate de Vinylène

Parmi les solutions envisagées pour former une SEI répondant aux critères de performance électrochimique (passivation, diffusion des ions  $\text{Li}^+$ ), l'ajout d'additifs dans la formulation de l'électrolyte est généralement privilégié par les industriels<sup>1</sup>. L'additif carbonate de vinylène (VC), proposé pour la première fois par Saft<sup>2</sup>, a permis d'améliorer la stabilité de la SEI formée sur des électrodes carbonées<sup>3-6</sup> et sur des électrodes à base de silicium<sup>7,8</sup>. Cette stabilisation de la SEI a été attribuée à la polymérisation du VC, survenant à bas potentiel<sup>9</sup>. En revanche, à notre connaissance, peu de travaux ont été consacrés à l'étude d'un possible rôle bénéfique de l'additif VC sur la stabilité des interfaces électrode LTO/électrolyte<sup>10</sup>, ce qui fait donc l'objet de cette partie.

Pour cela, des piles boutons LTO/Li ont été cyclées à 60°C. Puis, des analyses XPS ont été réalisées en fin de lithiation et en fin de délithiation au premier et au dixième cycles, afin de relier les propriétés de la SEI aux performances électrochimiques relevées pour les trente premiers cycles. Des analyses SAM complémentaires ont permis d'obtenir des cartographies élémentaires de la surface des électrode cyclées, renseignant sur la distribution spatiale des espèces de la SEI. Les résultats de ce travail sont publiés dans le périodique *Journal of The Electrochemical Society* d'avril 2017 :

Jean-Baptiste Gieu, Cécile Courrèges, Loubna El Ouatani, Cécile Tessier, and Hervé Martinez. Influence of vinylene carbonate additive on the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  electrode/electrolyte interface for lithium-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(6) :A1314–A1320, 2017

#### 4.1.1.1 Publication n° 2



## Influence of Vinylene Carbonate Additive on the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Electrode/Electrolyte Interface for Lithium-Ion Batteries

Jean-Baptiste Gieu,<sup>a</sup> Cécile Courrèges,<sup>a</sup> Loubna El Ouatani,<sup>b</sup> Cécile Tessier,<sup>b,\*</sup> and Hervé Martinez<sup>a,z</sup>

<sup>a</sup>IPREM, Équipe Chimie Physique, UMR 5254 UPPA/CNRS, Technopôle Hélioparc, 64000 Pau, France  
<sup>b</sup>Saft, 33000 Bordeaux, France

The effect of Vinylene Carbonate (VC) additive upon the properties of the Solid Electrolyte Interphase (SEI) formed on top of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) electrodes at 60°C, in relation with electrochemical data has been studied. Half cells LTO/Li were cycled at 60°C with VC-free and VC-containing electrolytes over 30 cycles and electrodes were analyzed by XPS after the first and tenth cycles. Scanning Auger Microscopy (SAM) analysis have also been performed after the first lithiation. XPS results show that for both electrolytes, a SEI is formed during lithiation of LTO electrodes and partially dissolved during delithiation. The use of VC promotes the formation of a thicker SEI since the first cycle, more stable toward dissolution and enhances the amount of organic compounds at the expense of LiF. SAM chemical mappings confirm the formation of a thicker and homogeneously distributed SEI at the first cycle for a VC-containing electrolyte. The dissolution process observed during delithiation mainly involves LiF without VC and  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  with VC. The formation of a thicker SEI implies higher capacity losses, which is consistent with electrochemical data showing higher capacity losses for a VC-containing electrolyte. VC additive is nonetheless expected to enhance the passivation of LTO electrodes over long cycling.

© 2017 The Electrochemical Society. [DOI: 10.1149/2.011707jes] All rights reserved.

Manuscript submitted February 20, 2017; revised manuscript received April 12, 2017. Published April 26, 2017.

Secondary Lithium-ion batteries have become an inescapable solution for a whole segment of energy storage needs, from load leveling applications to microelectronics. Spinel (LTO) is a relevant alternative to the well-established graphite, for use as a negative electrode material, thanks to its “zero-strain” capability upon insertion/extraction of lithium ions.<sup>1,2</sup> This feature provides a better capacity retention which compensates for its low theoretical capacity (175  $\text{mAh.g}^{-1}$  vs 372  $\text{mAh.g}^{-1}$  for graphite).<sup>3</sup> Additionally, the high potential of lithium ions insertion into/extraction from LTO (1.55 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ ) prevents the deposition of metallic lithium, thus improving the safety of the cell, even if it reduces its energy density.

The covering of LTO electrodes by a Solid Electrolyte Interphase (SEI) has been gradually evidenced.<sup>4-9</sup> Its formation occurs since the first LTO lithiation and consists of an accumulation of organic and inorganic compounds, resulting from the degradation of electrolyte species (solvents and lithium salt). The SEI plays a critical role in Li-ion batteries operation: ideally passivating the negative electrode and ensuring the diffusion of lithium ions for a good functioning of the battery. The passivation of the surface is necessary to prevent the continuous degradation of electrolyte species which consumes  $\text{Li}^+$  ions, inducing capacity losses.<sup>10</sup> The passivating feature arises from the formation of a barrier, preventing the transfer of electrons from the electrode to the electrolyte.<sup>11</sup> Species forming the SEI are electronic insulators, thus it should electronically isolate the electrode from the electrolyte. Nevertheless, electrons can still reach the electrolyte through thin layers. Peled et al.<sup>12</sup> have estimated that a thickness of several nanometers is needed to circumvent this phenomenon and thus efficiently passivate the electrode.

Therefore, the stability of the SEI, namely its low dissolution during delithiation of LTO electrodes, is of prime importance for maintaining a layer thick enough to passivate the surface.<sup>13-15</sup> The use of electrolyte additives is usually considered to be a suitable solution to improve the SEI stability.<sup>16-18</sup> Vinylene carbonate (VC), firstly proposed by Saft,<sup>19</sup> has been successfully used to enhance the stability of the SEI formed on carbonaceous electrodes<sup>16,18,20,21</sup> and silicon-based ones.<sup>22,23</sup> This feature has been attributed to a radical polymerization process.<sup>4</sup> However, only few studies have been dedicated to the possible beneficial effect of vinylene carbonate upon LTO electrode/electrolyte interfaces. He et al.<sup>6</sup> reported a better capacity retention for LTO/Li cells assembled with a VC-containing electrolyte over 500 cycles at room temperature, compared to cells

assembled with a VC-free electrolyte. They attributed this difference to the formation of a denser SEI, based on SEM images observations.

In a first work,<sup>9</sup> we studied the influence of cycling temperature (room temperature, 60°C and 85°C) upon the solid electrolyte interphase formed on LTO electrodes during the first cycle in half-cells (vs lithium metal) with a VC-containing electrolyte. Our X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) analysis evidenced that higher temperatures promote the formation of a thicker SEI, thus explaining the increase of irreversible capacity loss with temperature. We also showed through Scanning Auger Microscopy (SAM) elemental mappings that this SEI homogeneously covers the electrode surface, regardless of the cycling temperature. The SEI is partially dissolved during the first delithiation at room temperature. However, this phenomenon is hardly observed at 60°C and cannot be evidenced at 85°C. The SEI chemical composition consists in a majority of organic species and an increasing proportion of LiF with the temperature.

The present work aims to understand the influence of vinylene carbonate upon the evolution of LTO electrode/electrolyte interface, in particular upon SEI features, between the first and the tenth cycle at 60°C. Half-cells  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}$  were cycled at 60°C and the extreme surface of LTO electrodes was then analyzed by XPS after the first and tenth cycles (at the end of the LTO lithiation and delithiation), in order to relate surface analysis results to electrochemical performances. In addition, SAM analysis was performed after the first lithiation in order to have an overview of SEI species spatial distribution at the LTO electrode surface.

### Experimental

**Coin cells composition and assembly.**—Electrodes were provided by Saft company. They were composed of a mixture of LTO (85% in weight (w.%)), carbon black (CB) as carbonaceous additive (10 w.%) and poly(vinylidene fluoride) (PVdF) as a binder (5 w.%). The liquid electrolyte was a mixture of ethylene carbonate (EC) and dimethyl carbonate (DMC) (1:1 in weight), containing  $\text{LiPF}_6$  as lithium salt (1  $\text{mol.L}^{-1}$ ); for the VC-containing electrolyte, vinylene carbonate (1 w.%) was added to the solution. A metallic lithium foil was used as a negative electrode. Coin cells were assembled in a glove box under argon atmosphere with low  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$  level (< 2 ppm).

**Galvanostatic cycling.**—Obtained half-cells were then cycled at 60°C (in a thermostatic oven) under galvanostatic mode at C/10 rate from open circuit voltage, with a Biologic MPG2 apparatus, between 1.0 V and 2.0 V. Cycling experiments were stopped after the first lithiation, after the first delithiation (first cycle), after the tenth

\*Electrochemical Society Member.

<sup>z</sup>E-mail: herve.martinez@univ-pau.fr

lithiation and after the tenth delithiation (tenth cycle). Coin cells were then opened in a glove box (with low  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$  level ( $< 2$  ppm)) and LTO electrodes carefully separated from the rest of the cell components. LTO electrodes were rinsed in a large excess of DMC in order to remove remaining traces of electrolyte.

**Surface analysis—XPS analysis.**—Electrode surfaces were analyzed by X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). XPS analyses were conducted with a Kratos Axis Ultra DLD spectrometer (Kratos Analytical Ltd, Manchester, UK) using focused monochromatized Al-K $\alpha$  radiation ( $h\nu = 1486.6$  eV). To prevent any moisture or air exposure, samples were transferred in the XPS spectrometer using a transfer vessel, through an argon dry box ( $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 < 10$  ppm) directly connected to the fast load chamber. Analysis chamber conditions were held constant under ultra-high vacuum (pressure  $< 2.10^{-7}$  Pa). Survey spectra (wide energy range from  $-5.0$  eV to  $1200.0$  eV binding energy) were recorded at a constant pass energy (PE) of  $160$  eV and core ionization peaks were recorded at a constant PE of  $20$  eV, both in large area mode analysis (ellipsoidal area of  $300 \times 700$  mm $^2$ ) at a power of  $100$  W ( $10$  mA/ $10$  kV). The peak fitting was processed with a non-linear Shirley-type background and mathematical components were optimized by a weighted least-squares fitting method using  $70\%$  Gaussian and  $30\%$  Lorentzian line shapes. The spectral calibration was done by re-scaling experimental profiles based on the  $\text{CF}_2$  component ( $290.7$  eV) originated from the PVdF binder in C  $1s$  core peaks. The quantification was performed with CasaXPS processing software (CasaXPS Ltd, Teignmouth, UK) using Kratos relative sensitivity factors.

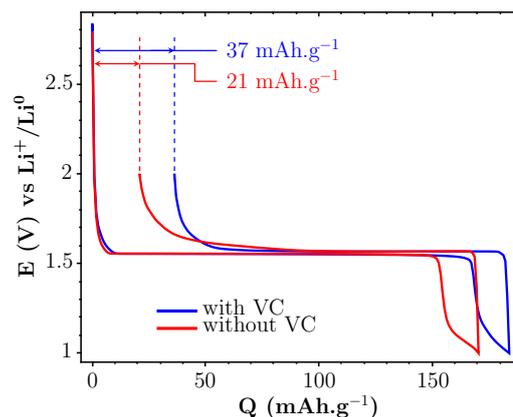
**SEM and SAM analysis.**—Auger analyses were carried out with a JEOL JAMP 9500F Auger spectrometer (JEOL Ltd, Tokyo, Japan) working under UHV conditions (pressure  $< 2.10^{-7}$  Pa). SEM images were recorded using  $\times 15000$  magnification and following probe conditions:  $10$  kV of acceleration voltage and a current of  $5$  nA, which allowed to prevent any sample degradation. Scanning Auger acquisitions were performed in constant analyzer energy (CAE) mode to enable defining the useful energy width needed to obtain a significant peak/background-intensity ratio with respect to the Auger transition and the background shape. The sample holder configuration was fixed at  $30^\circ$  and multi-detection conditions were used ( $7$  Channeltrons on duty). An “auto probe tracking” correction was used to control and compensate the drift. SAM and SEM images were recorded after each frame sequence and compared with an initial reference image to evaluate the total drift. Elemental mappings were processed with the software provided by JEOL. The concentration of each element was materialized by scale of colors (ranging from black for no signal to white for the maximum of signal) independent for each element.

## Results and Discussion

**Electrochemical analysis.**—Galvanostatic curves obtained at the first cycle are presented on Figure 1 for a VC-free and a VC-containing electrolyte. The capacity loss at the first cycle is more important with VC ( $37$  mAh.g $^{-1}$ ) than without VC ( $21$  mAh.g $^{-1}$ ).

This capacity loss is due to  $\text{Li}^+$  ions consumption by side reactions (namely electrolyte solvents and additive, if any, reduction) resulting in the SEI formation.<sup>24</sup> LTO electrodes being cycled between  $1.0$  V and  $2.0$  V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ , no reduction should occur at such high potentials. Nevertheless, as mentioned in the introduction, a SEI formation on LTO electrodes has been reported by several groups and a catalytic effect, arising from the presence of titanium, has been proposed to explain it.<sup>25</sup>

Cumulative capacity losses measured over  $30$  cycles are presented on Figure 2 for VC-free and VC-containing electrolytes. It appears that for both electrolytes, cumulative capacity losses increase over cycling, indicating successive capacity losses, resulting from the reactivity of the electrolyte toward LTO-based electrodes, which induces the formation of a SEI. The capacity loss at the first cycle is higher for the VC-containing than for the VC-free electrolyte. This phe-

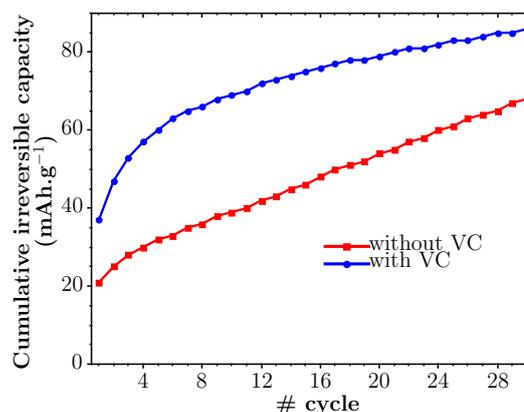


**Figure 1.** Galvanostatic cycling curves at the first cycle, for VC-free (red) and VC-containing (blue) electrolytes, of LTO/Li half cells at  $60^\circ\text{C}$ .

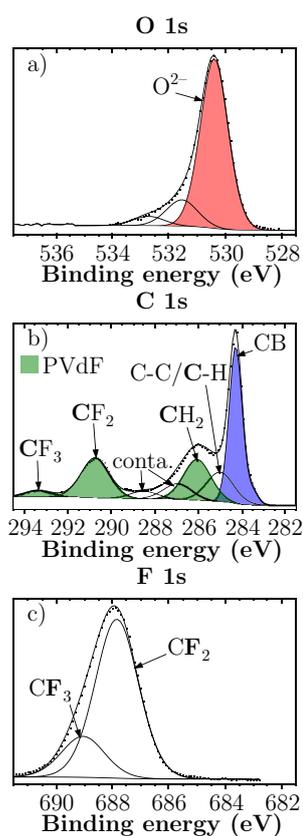
nomenon can be related to the formation of a thicker SEI during the first LTO lithiation. However, it seems that for longer cycling ( $> 30$  cycles), cumulative capacity losses for the VC-containing electrolyte will continuously increase, but more slowly than for the VC-free electrolyte, possibly leading to a crossing of the two curves. Therefore, at long-term cycling, the use of VC additive is likely to promote a better passivation of LTO electrodes, expected to enhance the capacity retention.

**XPS and SAM analysis.**—As mentioned in the introduction, the VC additive passivation feature has been attributed to its polymerization ability which enhances the SEI stability. Hence, the study of the SEI evolution during the first cycles should provide more information about the precise role of the VC additive upon the electrochemical performances. In this purpose, the surface analysis of cycled LTO electrodes has been performed by XPS after the first and the tenth lithiations and delithiations; results are presented in the following. In addition, SAM chemical mappings were performed after the first lithiation in order to analyze the elemental spatial distribution.

**Pristine electrode.**—O  $1s$ , C  $1s$  and F  $1s$  XPS spectra of the pristine electrode are presented respectively on Figures 3a, 3b and 3c. Corresponding binding energies and atomic percentages are reported in Table I. The O  $1s$  spectrum (Figure 3a) displays three components: the main one (in red, corresponding to  $5.2$  atomic percent (at.)) at  $530.4$  eV is specific of  $\text{O}^{2-}$  anions of the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  material and the two other minor ones at higher binding energies,  $531.5$  eV ( $0.9$  at.%) and  $532.7$  eV ( $0.3$  at.%) are attributed to a slight superficial contamination.<sup>9,20,26</sup> Ratios at.%( $\text{O}^{2-}$ )/at.%( $\text{Ti}^{4+}$ ) =  $2.4$  on one hand,



**Figure 2.** Cumulative capacity losses over the first  $30$  cycles, for VC-free (red) and VC-containing (blue) electrolytes, of LTO/Li half cells at  $60^\circ\text{C}$ .



**Figure 3.** a) O 1s, b) C 1s and c) F 1s XPS spectra of the LTO pristine electrode. (conta. = contamination; CB= carbon black).

and  $\text{at.}\%[\text{Ti}^{4+}]/\text{at.}\%[\text{Li}^+] = 1.2$  on the other hand, confirm the stoichiometry of the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  material at the extreme surface of the pristine electrode. The C 1s spectrum (Figure 3b) displays several components. The main one (in blue) at 284.3 eV (22.9 at.%) is attributed to the carbon black, the one at 285.0 eV (8.6 at.%) is assigned to adventitious hydrocarbon, commonly detected by XPS analysis and the three peaks at 286.1 eV (12.0 at.%), 290.7 eV (12.0 at.%) and 293.4 eV (1.9 at.%) are respectively characteristics of  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CF}_2$  and  $\text{CF}_3$  (end-groups) chemical environments from the PVdF binder.<sup>27</sup> Other low intensity peaks at 286.9 eV (4.7 at.%) and 288.5 eV (2.3 at.%) are attributed to adsorbed contaminants species, in agreement with O 1s peaks. The F 1s spectrum (Figure 3c) displays two components at 687.9 eV (20.0 at.%) attributed to  $\text{CF}_2$  environment and at 689.0 eV (5.2 at.%) characteristic of  $\text{CF}_3$  environment, both originated from the PVdF binder. The ratio  $\text{at.}\%[\text{CF}_2]/\text{at.}\%[\text{CF}_3] = 1.7$  and  $\text{at.}\%[\text{CF}_3]/\text{at.}\%[\text{CF}_2] = 2.7$  confirm the assignment.

**First cycle.**—O 1s XPS spectra of cycled electrodes are presented on Figure 4. During the first lithiation using the VC-free electrolyte (Figure 4a), the intensity of the component at lower binding energy, characteristic of the LTO material, decreases compared to the pristine electrode (Figure 3a), leading to a decrease of the corresponding atomic concentration, from 5.2 at.% to 1.5 at.% (Tables I and II). Using VC additive, the same component is not detected anymore (Figure 4b) meaning that the SEI is thicker than the XPS depth of analysis (10 nm). In this case, the chemical composition obtained by XPS is characteristic of the top part of the SEI while the area located closer to the electrode, not probed, could present a different chemistry. In parallel, the intensity of components located at higher binding energies increases in both cases, leading to atomic concentrations reaching 10.6 at.%, 2.3 at.%, 1.4 at.% (without VC) and 24.3 at.%, 4.3 at.%, 1.9 at.% (with VC) respectively for the components located at 531.7 eV

(attributed to O-C or C-O-Li environments), 533.1 eV (C-O-C) and 534.0 eV (O-P or C-O-C).<sup>28</sup> Those observations indicate that, after the first lithiation, LTO electrodes are covered by oxygenated species forming the SEI, this one being thicker when VC additive is used. After the first delithiation without VC (Figure 4c) the intensity of the LTO component increases compared to the end of lithiation (Figure 4a), leading to an increase of atomic concentrations from 1.5 at.% to 5.7 at.%, whereas the intensity of other components does not present significant change. By contrast, when VC additive is used (Figure 4d), the LTO component is only slightly detected (0.4 at.%), while the intensity of the component located at 531.7 eV decreases significantly. Therefore, the SEI is partially dissolved during delithiation of LTO electrodes but the use of VC additive allows maintaining a thicker SEI at the end of the first cycle. Moreover, the dissolution process does not involve the same species whether VC additive is used or not.

SEM images and SAM chemical mappings of LTO electrodes after the first lithiation are presented on Figure 7 for the two electrolytes. SEM images (Figures 7a and 7c), where LTO and carbon black particles are clearly identified, are similar whether VC additive is used or not; consequently the SEI is not detected by SEM. The SAM oxygen elemental mapping of the electrode cycled without VC (Figure 7b) displays areas with high oxygen content, matching with the LTO particles location and other with lower oxygen content, corresponding to carbon black particles. The presence of oxygen on top of carbon black particles evidences that a SEI is formed. By contrast, the oxygen mapping of the electrode cycled with VC (Figure 7f) reveals a more homogeneous distribution of oxygen, where it is not possible to distinguish LTO particles from carbon black ones, indicating the presence of a thicker SEI with VC. This oxygen chemical mapping by SAM is in agreement with the O 1s XPS spectrum of the electrode cycled with VC, where only the signal from the SEI is detected.

C 1s XPS spectra of cycled electrodes are presented on Figure 5. After the first lithiation, the intensity of the carbon black component at lower binding energy decreases (Figures 5a and 5b) compared to the pristine electrode (Figure 3b), leading to a decrease of the corresponding atomic concentration, from 22.9 at.% to 6.3 at.% without VC and 0.3 at.% with VC (Tables I and II). Note that the intensity decrease is more important when VC is used, indicating a thicker SEI, supporting the analysis of O 1s spectra. In the meantime, three new components appear at 286.7 eV (5.4 at.% without VC and 6.6 at.% with VC), 288.6 eV (1.9 at.% without VC and 3.2 at.% with VC)

**Table I. Binding energies (BE) and atomic percentages (at.%) associated to the chemical environments of the LTO pristine electrode, identified by XPS.**

pristine electrode			
orbital	BE (eV)	at.%	Assignment
Li 1s	55.0	1.8	Li (LTO)
C 1s	284.3	22.9	Carbon black
	285.0	8.6	C-C/C-H
	286.1	12.0	$\text{CH}_2$ (PVdF)
	286.9	4.7	C-O
	288.5	2.3	O-C=O
	290.7	12.0	$\text{CF}_2$ (PVdF)
	293.4	1.9	$\text{CF}_3$ (PVdF)
		64.4	
Ti 2p	459.0	2.2	Ti (LTO)
O 1s	530.4	5.2	O (LTO)
	531.5	0.9	O=C
	532.7	0.3	C-O-C
		6.5	
F 1s	687.9	20.0	$\text{CF}_2$ (PVdF)
	689.0	5.2	$\text{CF}_3$ (PVdF)
		25.2	

**Table II. Binding energies (BE) and atomic percentages (at.%) associated to the chemical environments of the cycled LTO electrodes, identified by XPS.**

orbital	1 <sup>st</sup> lithiation				1 <sup>st</sup> delithiation				10 <sup>th</sup> lithiation				10 <sup>th</sup> delithiation				assignment		
	VC-free		VC		VC-free		VC		VC-free		VC		VC-free		VC				
	BE (eV)	at. %	BE (eV)	at. %	BE (eV)	at. %	BE (eV)	at. %	BE (eV)	at. %	BE (eV)	at. %	BE (eV)	at. %	BE (eV)	at. %			
Li 1s	55.8	18.5	55.5	21.3	54.6	2.2	55.7	7.8	55.6	18.8	56.4	16.9	56.0	23.6	55.7	13.1	55.7	13.3	Li <sup>+</sup> (LTO) lithiated species
		18.5		21.3		10.0		18.8		16.9		23.6		13.1		13.3			
P 2p	133.7	0.6	133.0	0.3	133.3	0.2	133.7	0.3	133.8	0.1	133.6	0.1			132.8	0.1			Phosphates
	135.0	0.4	134.0	0.4	134.3	0.2	135.1	1.3	135.0	0.2	134.5	0.1	134.2	0.3	133.9	0.2			Fluorophosphates
	136.6	0.1	136.6	0.1	136.8	0.1	136.7	0.1	137.4	0.2	138.0	0.1	137.2	0.1	136.8	0.3			LiPF <sub>6</sub>
		1.1		0.8		0.5		1.7		0.5		0.3		0.4		0.6			
C 1s	283.4	6.3	283.1	0.3	283.9	12.2	283.5	1.0					284.0	8.6	283.3	0.4			carbon black
	285.0	12.6	285.0	14.6	285.0	12.1	284.9	15.4	285.0	29.4	285.0	20.7	285.3	12.5	285.0	25.5			C-C/C-H
	286.1	5.0	286.2	1.0	286.1	7.0	286.2	3.1	286.2	0.2	286.2	0.3	286.3	3.9	286.2	1.1			CH <sub>2</sub> (PVdF)
	286.8	5.4	286.7	6.6	286.8	5.7	287.1	9.1	286.5	6.1	286.5	2.1	287.1	4.9	286.7	11.1			C-O
	288.4	1.9	288.6	3.2	288.3	1.9	288.7	4.1	288.8	6.4	288.8	3.0	288.7	1.9	288.5	4.1			O-C=O
	289.7	3.5	289.8	7.1	289.6	3.6	290.1	1.2	289.9	2.3	290.0	8.1	290.1	7.9	289.9	4.3			CO <sub>3</sub>
	290.9	5.0	290.6	1.0	290.7	7.0	290.7	3.1	290.7	0.2	290.7	0.3	290.7	3.9	290.8	1.1			CF <sub>2</sub> (PVdF) CF <sub>3</sub> (PVdF)
		39.6		33.5		50.0		37.1		44.6		34.4		43.7		47.7			
Ti 2p	456.5	0.1	456.1	<0.1															Ti <sup>3+</sup> (LTO)
	458.3	0.4	458.1	<0.1	458.7	2.4	458.4	0.2					458.9	0.9					Ti <sup>4+</sup> (LTO)
		0.5		<0.1		2.4		0.2						0.9					
O 1s	529.7	1.5			530.0	5.7	529.7	0.4					530.2	2.1	530.1	0.7			O <sup>2-</sup> (LTO)
	531.8	10.6	531.7	24.3	531.6	11.1	531.8	8.3	531.7	18.8	531.7	38.4	531.9	24.5	531.6	19.5			O=C/C-O-Li
	533.1	2.3	533.0	4.3	533.1	1.8	532.8	6.7	533.0	4.6	533.6	1.3	533.3	3.3	532.8	6.1			C-O-C
	534.0	1.4	533.9	1.9	534.1	0.7	534.2	4.4					534.2	1.6	534.0	2.4			O-P/C-O-C
		15.8		30.4		19.3		19.7		23.3		39.7		31.4		28.7			
F 1s	685.2	12.5	685.0	10.9	685.1	3.6	684.8	15.3	685.0	13.1	685.0	1.5	685.3	2.6	685.4	6.2			LiF
	686.7	1.1	686.5	1.0	686.7	0.7	686.4	1.1	686.6	1.2			687.8	7.9	687.0	1.5			F-P
	688.0	9.9	687.8	2.0	687.7	13.0	687.8	6.1	687.8	0.5	687.5	0.5			687.8	2.3			CF <sub>2</sub> (PVdF)
	689.5	0.8			689.1	0.7					689.1	0.1							CF <sub>3</sub> (PVdF)
		24.4		14.0		17.9		22.5		14.7		2.1		10.5		9.9			

and 289.8 eV (3.5 at.% without VC and 7.1 at.% with VC) for both electrolytes, attributed respectively to C-O, O-C=O and CO<sub>3</sub> chemical environments.<sup>28</sup> These components attest the presence of oxalates and polyethylene oxide (PEO) forming the SEI, in agreement with O 1s spectra. It appears that the use of VC promotes the deposition of organic species, in particular carbonates. After the first delithiation, the intensity increase of the carbon black component (leading to an increase of the corresponding atomic concentration from 6.3 at.% to 12.2 at.% without VC and from 0.3 at.% to 1.0 at.% with VC) evidences that the SEI is partially dissolved, for both electrolytes, but to a greater extent if no additive is used (Figures 5c and 5d). Moreover, for the VC-free electrolyte, the relative intensity of the SEI components (C-O, O-C=O and CO<sub>3</sub>) does not present relevant evolution between the first lithiation and the first delithiation (Figures 5a and 5c).

This observation, together with the one concerning O 1s spectra, indicates that the dissolution process involves species free of carbon and oxygen for the VC-free electrolyte. However, for the VC-containing electrolyte, the intensity of the CO<sub>3</sub> component clearly decreases during the first delithiation, compared to the other SEI components (C-O and O-C=O) (Figures 5b and 5d). This observation, together with the one regarding O 1s spectra, reveals the dissolution of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, which explains, at least partially, the SEI thinning down.

Concerning the SAM carbon spatial distribution, without VC (Figure 7c) the electrode surface displays areas with higher amounts of carbon, matching the carbon black location and others with lower amounts, corresponding to LTO particles. The presence of carbon on top of LTO indicates the presence of carbon-containing species and thus the formation of the SEI. By contrast, with VC (Figure 7g), the distribution of carbon appears homogeneous on the electrode surface,

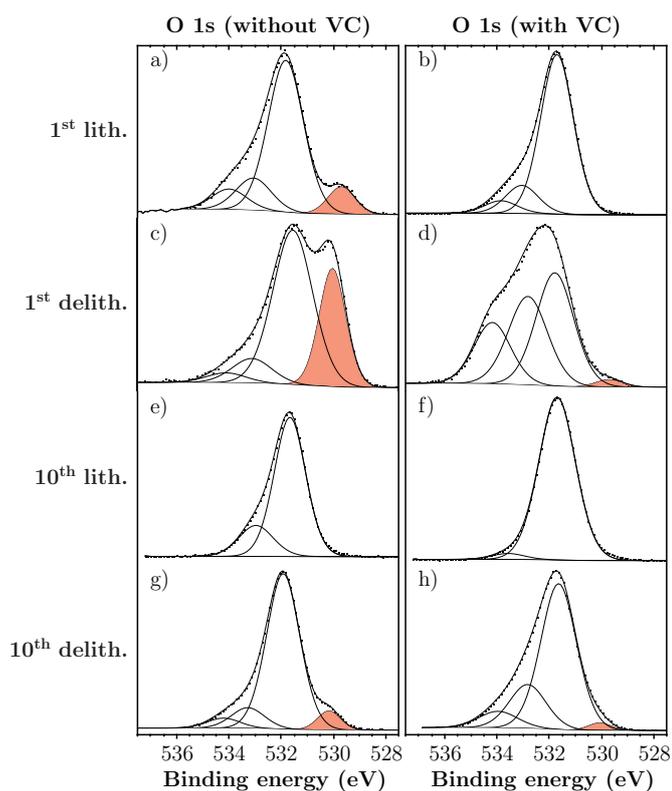
which evidences the formation of a thicker SEI, preventing the detection of the carbon black signal.

F 1s XPS spectra of cycled electrodes are presented on Figure 6. At the end of the first lithiation, two new components appear in F 1s spectra (Figures 6a and 6b) attributed to LiF and Li<sub>x</sub>PO<sub>y</sub>F<sub>z</sub> chemical environments. The total amount of LiF (at.%(LiF) × 2) deposited at the end of the first lithiation is similar whether VC is used (21.8 at.%) or not (25.0 at.%) (Table II).

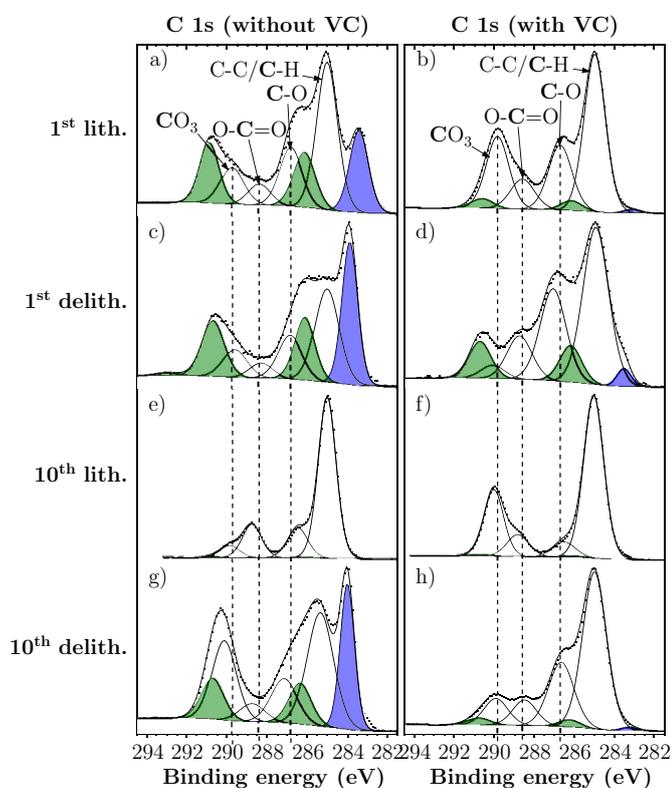
However, it is worth noting that with VC, as the SEI is only characterized over the analysis depth (10 nm), the total amount of LiF in the SEI can be higher. At the end of the first delithiation, for the VC-free electrolyte, the amount of LiF decreases (from 25.0 at.% to 7.2 at.%). LiF is actually the main dissolved specie, explaining the uncovering of the LTO and carbon black particles. By contrast, when VC is used, the amount of LiF detected increases (from 21.8 at.% to 30.6 at.%). This can be attributed to the dissolution of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> which partially uncovers LiF, located more deeply in the SEI formed on LTO particles.

Concerning the fluorine spatial distribution, without VC, fluorine rich areas (Figure 7d), attributed to the presence of LiF, appear to be located preferentially on top of carbon black particles, whereas the distribution is more homogeneous on the LTO electrode with VC (Figure 7h), which confirms one more time a thicker SEI with VC.

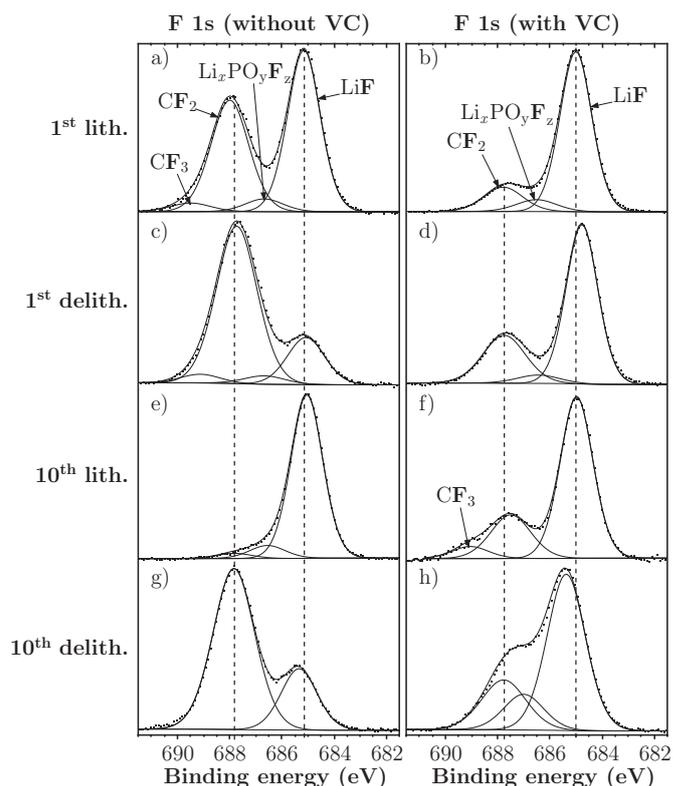
P 2p XPS spectra (not shown) evidence the presence of lithium salt residues at the electrodes surface with and without VC, in particular phosphates, Li<sub>x</sub>PO<sub>y</sub>F<sub>z</sub> species and LiPF<sub>6</sub> remaining traces, despite the rinsing step (Table II). The amounts are low and do not seem to be influenced by the successive lithiations and delithiations.



**Figure 4.** O 1s XPS spectra of the cycled LTO electrodes, after the first lithiation a) and b), after the first delithiation c) and d), after the tenth lithiation e) and f), after the tenth delithiation g) and h); for VC-free (on the left) and VC-containing (on the right) electrolytes.



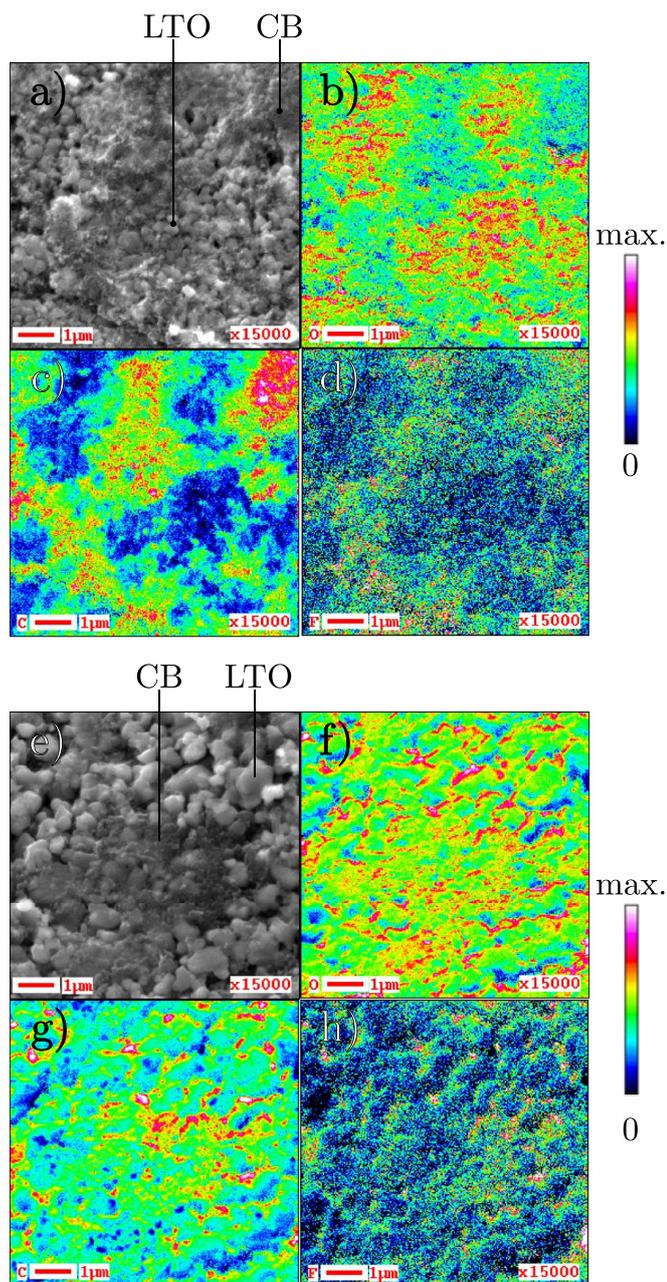
**Figure 5.** C 1s XPS spectra of the cycled LTO electrodes, after the first lithiation a) and b), after the first delithiation c) and d), after the tenth lithiation e) and f), after the tenth delithiation g) and h); for VC-free (on the left) and VC-containing (on the right) electrolytes.



**Figure 6.** F 1s XPS spectra of the cycled LTO electrodes, after the first lithiation a) and b), after the first delithiation c) and d), after the tenth lithiation e) and f), after the tenth delithiation g) and h); for VC-free (on the left) and VC-containing (on the right) electrolytes.

Those results evidence that for both electrolytes, the SEI formed on top of LTO electrodes mainly contains LiF, organic species and phosphorus species to a lesser extent. Using a VC-containing electrolyte promotes the formation of a thicker SEI during the first lithiation and enhances the organic species content in the SEI. This result is consistent with the higher capacity loss observed at the first cycle with VC. After the first delithiation, the SEI thickness decreases for both electrolytes, due to a partial dissolution, but the SEI remains thicker with VC. In the case of the VC-free electrolyte, the dissolution process mainly concerns LiF, while  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  is the main dissolved compound when the VC-containing electrolyte is used.

*Tenth cycle.*—After the tenth lithiation, the active material  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  is not detected in O 1s spectra, for both electrolytes (Figures 4e and 4f), indicating that the SEI thickness increases throughout cycling. Concerning the VC-containing electrolyte, since the active material was not detected even after the first lithiation, it is not possible, at this stage, to state whether the SEI is thicker or not after the tenth lithiation. Furthermore, the spectra are dominated by the component located at 531.7 eV, attributed to C-O-Li and O-C chemical environments (18.8 at.% without VC and 38.4 at.% with VC) while a smaller component is also detected around 533.0 eV (4.6 at.%) without VC and 533.6 eV (1.3 at.%) with VC, attributed to C-O-C chemical environments. At the end of the tenth delithiation (Figures 4g and 4h), the LTO component is slightly detected in both cases (2.1 at.% without VC and 0.7 at.% with VC) indicating that the SEI is also partially dissolved at the tenth cycle. Note that, in comparison with the first cycle, the difference of SEI thickness between the VC-free and the VC-containing electrolyte appears to be less pronounced. In parallel, the intensity of the main component (at 531.7 eV) increases for the VC-free electrolyte (from 18.8 at.% for the tenth lithiation to 24.5 at.% for the tenth delithiation), which can be attributed to the dissolution of inorganic species which uncovers organic species,



**Figure 7.** SEM images a) and e), SAM chemical mappings of oxygen b) and f), carbon c) and g), fluorine d) and h) of LTO electrodes after the first lithiation for VC-free (at the top) and VC-containing (at the bottom) electrolytes. (CB = carbon black).

whereas it decreases with VC (from 38.4 at.% for the tenth lithiation to 19.5 at.% for the tenth delithiation) which can be explained by the dissolution of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

Concerning C 1s spectra, the carbon black component is not detected anymore and the PVdF components are hardly observed for both electrolytes after the tenth lithiation (Figures 5e and 5f). This result confirms the growing of the SEI thickness during cycling, which is consistent with O 1s spectra interpretation.

The intensity of the component at 285.0 eV, usually attributed to hydrocarbon contamination, increases significantly in comparison to the first lithiation (from 12.6 at.% to 29.4 at.% without VC and from 14.6 at.% to 20.7 at.% with VC) indicating the deposition of species containing  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  environments. In addition, the three same components observed at the first cycle are present, at 286.5 eV (6.1 at.% without VC and 4.9 at.% with VC), 288.8 eV (6.4 at.% without

VC and 3.0 at.% with VC) and 290.0 eV (2.3 at.% without VC and 8.1 at.% with VC). Taking into account the contribution of oxygen, carbon and lithium (at.%[Li 1s] - at.%[LiF] for the latter), organic species represent 71.7 at.% without VC and 96.2 at.% with VC. Therefore, it appears that the use of VC additive enhances the proportion of organic species in the SEI, which is consistent with the conclusions obtained at the first cycle. C 1s spectra at the end of the tenth delithiation (Figures 5g and 5h), display again the carbon black component (8.6 at.% without VC and 0.4 at.% with VC) and the intensity of the PVdF components increases compared to the end of the tenth lithiation (from 0.2 at.% to 3.9 at.% without VC and from 0.3 at.% to 1.1 at.% with VC), evidencing the SEI partial dissolution even after ten cycles.

More precisely, for the VC-free electrolyte, the dissolution process seems to mainly affect species with O-C=O (from 6.4 at.% to 1.9 at.%) and C-O (from 6.1 at.% to 4.9 at.%) environments, whereas for the VC-containing electrolyte, it appears to essentially concern species with  $\text{CO}_3$  environments (from 8.1 at.% to 4.3 at.%). However, the SEI thickness remains higher after the tenth cycle compared to the first one for both electrolytes.

Regarding fluorinated species, after the tenth lithiation, the quantitative analysis reveals 26.2 at.% of LiF without VC and 3.0 at.% with VC whereas at the end of the tenth delithiation, 5.2 at.% of LiF are detected without VC and 12.4 at.% with VC (Table II). It appears once again that LiF is dissolved during the tenth delithiation when no VC is used, while with VC, the dissolution of organic species increases the amount of LiF detected. However, since the LiF amount after the tenth delithiation decreases compared to the first cycle (from 21.8 at.% to 12.4 at.%), a partial dissolution of LiF also occurs with VC along cycling.

To summarize, the overall SEI thickness increases for both electrolytes, between the first and the tenth cycle even if a dissolution process still occurs during the tenth delithiation, meaning that the passivation of the electrodes is not total after ten cycles. The difference in SEI thickness, whether VC is used or not, is less pronounced after ten cycles than after one; however, the SEI remains thicker for the VC-containing electrolyte. The SEI chemical composition after the tenth lithiation, seems similar for both electrolytes but the proportion of LiF is more important for the VC-free electrolyte. Furthermore, the dissolution process occurring during delithiation involves LiF in majority for a VC-free electrolyte, whereas organic species, especially  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , are mainly concerned with a VC-containing electrolyte. The different proportions of organic and inorganic compounds in the SEI, whether VC is used or not, could explain these different dissolution processes, thus inducing different SEI thickness after delithiation.

## Conclusions

This study has evidenced the effect of the VC additive upon the SEI formation on top of LTO-based electrodes cycled at 60°C. XPS analysis together with complementary SAM mappings allow a thorough description of the SEI chemical composition over 10 nm, after the first and the tenth lithiations and delithiations for both electrolytes.

The use of VC additive induces the formation of a thicker SEI since the first cycle. Species involved in the SEI are the same for both electrolytes but the use of VC additive increases the proportion of organic species at the expense of LiF. SAM data are in agreement with XPS analysis and confirm the more homogeneous spatial distribution of oxygen, carbon and fluorine elements on the LTO electrode surface after the first lithiation with VC, which is related to the formation of a thicker SEI.

Furthermore, the SEI formed with VC is less prone to dissolution during delithiation. This enhanced stability is expected to be responsible for a better passivation of LTO electrodes and thus for better electrochemical performances over cycling. For the first 30 cycles, the cumulative capacity losses are higher for a VC-containing electrolyte. However, the slope is lower for the VC-containing electrolyte than for the VC-free electrolyte, inducing a probable crossing of the two curves at a higher number of cycles. Such behavior would indicate

that the use of VC additive contributes to a better passivation of LTO electrodes. This hypothesis needs to be validated after long cycling and in a full cell configuration so that the use of VC additive can be considered as a good option for the applications of LTO electrodes at high temperatures.

### Acknowledgment

The authors thank the Région Aquitaine and Saft company for funding this work.

### References

1. John B. Goodenough and Kyu-Sung Park, The Li-ion rechargeable battery: A perspective. *Journal of the American Chemical Society*, **135**(4), 1167 (2013).
2. K. Zaghib, M. Dontigny, A. Guerfi, P. Charest, I. Rodrigues, A. Mauger, and C. M. Julien, Safe and fast-charging Li-ion battery with long shelf life for power applications. *Journal of Power Sources*, **196**(8), 3949 (2011).
3. Tsutomu Ohzuku, Zero-strain insertion material of  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$  for rechargeable lithium cells. *Journal of The Electrochemical Society*, **142**(5), 1431 (1995).
4. L. El Ouatani, R. Dedryvère, C. Siret, P. Biensan, and D. Gonbeau, Effect of vinylene carbonate additive in Li-ion batteries: Comparison of  $\text{LiCoO}_2/\text{C}$ ,  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ , and  $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  systems. *Journal of The Electrochemical Society*, **156**(6), A468 (2009).
5. Jie Shu, Study of the interface between  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  electrodes and standard electrolyte solutions in 0.0-0.5 v. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **11**(12), A238 (2008).
6. Yan-Bing He, Ming Liu, Zhen-Dong Huang, Biao Zhang, Yang Yu, Baohua Li, Feiyu Kang, and Jang-Kyo Kim, Effect of solid electrolyte interface (sei) film on cyclic performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anodes for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, **239**, 269 (2013).
7. Min-Sang Song, Anass Benayad, Young-Min Choi, and Kyu-Sung Park, Does  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  need carbon in lithium ion batteries? Carbon-free electrode with exceptionally high electrode capacity. *Chemical Communications*, **48**(4), 516 (2012).
8. Tim Nordh, Reza Younesi, Daniel Brandell, and Kristina Edström, Depth profiling the solid electrolyte interphase on lithium titanate ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) using synchrotron-based photoelectron spectroscopy. *Journal of Power Sources*, **294**, 173 (2015).
9. J.-B. Gieu, C. Courrèges, L. El Ouatani, C. Tessier, and H. Martinez, Temperature effects on  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  electrode/electrolyte interfaces at the first cycle: A X-ray Photoelectron Spectroscopy and Scanning Auger Microscopy study. *Journal of Power Sources*, **318**, 291 (2016).
10. D. Aurbach, B. Markovsky, A. Shechter, Y. Ein-Eli, and H. Cohen, A comparative study of synthetic graphite and Li electrodes in electrolyte solutions based on ethylene carbonate-dimethyl carbonate mixtures. *Journal of The Electrochemical Society*, **143**(12), 3809 (1996).
11. Pallavi Verma, Pascal Maire, and Petr Novák, A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, **55**(22), 6332 (2010).
12. E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, and V. Eshkenazy, The SEI model application to lithium-polymer electrolyte batteries. *Electrochimica Acta*, **40**(13), 2197 (1995).
13. E. Peled, Film forming reaction at the lithium/electrolyte interface. *Journal of Power Sources*, **9**(3), 253 (1983).
14. Emanuel Peled, The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems - the solid electrolyte interphase model. *Journal of The Electrochemical Society*, **126**(12), 2047 (1979).
15. Fernando A. Soto, Yuguang Ma, Julibeth M. Martínez de la Hoz, Jorge M. Seminario, and Perla B. Balbuena, Formation and growth mechanisms of solid-electrolyte interphase layers in rechargeable batteries. *Chemistry of Materials*, **27**(23), 7990 (2015).
16. D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, Y. Gofer, M. Schmidt, and U. Heider, On the use of Vinylene Carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, **47**(9), 1423 (2002).
17. Sheng Shui Zhang, A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, **162**(2), 1379 (2006).
18. Hitoshi Ota, Yuuichi Sakata, Atsuyoshi Inoue, and Shoji Yamaguchi, Analysis of vinylene carbonate derived SEI layers on graphite anode. *Journal of The Electrochemical Society*, **151**(10), A1659 (2004).
19. B. Simon and J. P. Boeue, Rechargeable lithium electrochemical cell, 1997. US Pat. 5,626,981.
20. L. El Ouatani, R. Dedryvère, C. Siret, P. Biensan, S. Reynaud, P. Iratçabal, and D. Gonbeau, The effect of vinylene carbonate additive on surface film formation on both electrodes in Li-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, **156**(2), A103 (2009).
21. Giorgia Zampardi, Fabio La Mantia, and Wolfgang Schuhmann, In operando evaluation of the effect of vinylene carbonate on the insulating character of the solid electrolyte interphase. *Electrochemistry Communications*, **58**, 1 (2015).
22. Libao Chen, Ke Wang, Xiaohua Xie, and Jingying Xie, Effect of Vinylene Carbonate (VC) as electrolyte additive on electrochemical performance of Si film anode for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, **174**(2), 538 (2007).
23. L. Martin, H. Martinez, M. Ulldemolins, B. Pecquenard, and F. Le Cras, Evolution of the si electrode/electrolyte interface in lithium batteries characterized by XPS and AFM techniques: The influence of vinylene carbonate additive. *Solid State Ionics*, **215**, 36 (2012).
24. Karim Zaghib, Gabrielle Nadeau, and Kimio Kinoshita, Graphite particle size on irreversible capacity loss. *Effect of Journal of the Electrochemical Society*, **147**(6), 2110 (2000).
25. Jiali Liu, Peiwen Bian, Jia Li, Wenjiao Ji, Hao Hao, and Aishui Yu, Gassing behavior of lithium titanate based lithium ion batteries with different types of electrolytes. *Journal of Power Sources*, **286**, 380 (2015).
26. R. Dedryvère, D. Foix, S. Franger, S. Patoux, L. Daniel, and D. Gonbeau, Electrode/electrolyte interface reactivity in high-voltage spinel  $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  lithium-ion battery. *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**(24), 10999 (2010).
27. Lucille Bodenes, Étude du vieillissement de batteries lithium-ion fonctionnant à haute température par Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X (XPS). PhD thesis, IPREM, UMR 5254, Université de Pau et des Pays de l'Adour/CNRS, 2012. under supervision of Prof. H. Martinez.
28. R. Dedryvère, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Gireaud, J.-M. Tarascon, and D. Gonbeau, XPS identification of the organic and inorganic components of the electrode/electrolyte interface formed on a metallic cathode. *Journal of The Electrochemical Society*, **152**(4), A689 (2005).

#### 4.1.1.2 Conclusion

Cette étude a montré le rôle bénéfique de l'utilisation du VC comme additif d'électrolyte. Celui-ci permet d'améliorer les performances électrochimiques d'électrodes LTO cyclées face au lithium à 60°C, en limitant les pertes de capacité successives survenant à chaque cycle de lithiation/délithiation. Plus précisément, l'additif VC permet la formation d'une SEI plus épaisse, dès le premier cycle et plus stable vis-à-vis de la dissolution observée lors de la délithiation. Les analyses XPS montrent que les espèces composant la SEI sont du même type, quel que soit l'électrolyte (sans ou avec VC). Toutefois, l'additif VC augmente la part d'espèces organiques dans la SEI au détriment du LiF. Les cartographies élémentaires, obtenues par des analyses SAM, mettent en évidence une distribution spatiale plus homogène de l'oxygène, du carbone et du fluor en surface de l'électrode cyclée avec l'additif VC, ce qui est attribué à l'épaisseur plus importante de la SEI. L'additif VC contribue ainsi à une passivation plus efficace des électrodes LTO et par conséquent, induit de meilleures performances électrochimiques au cours du cyclage. Cependant, la SEI plus épaisse formée avec l'additif VC peut aussi ralentir la diffusion des ions Li<sup>+</sup> et induire une polarisation pour des régimes de cyclages plus rapides.

#### 4.1.2 Effet du sel de lithium

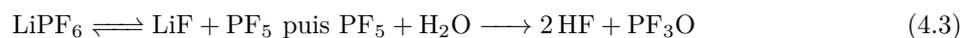
Le sel bis(trifluorométhane-sulfonimide) de lithium (LiTFSI) est plus stable thermiquement que le sel LiPF<sub>6</sub>. De plus, il présente une bonne dissociation, même dans des solvants avec une faible constante diélectrique. Cependant, la taille importante de l'anion TFSI<sup>-</sup> induit une viscosité plus importante de l'électrolyte, ce qui entraîne une conductivité ionique plus faible. En outre, il peut conduire à la corrosion des collecteurs de courant en aluminium<sup>12</sup>, un problème pouvant toutefois être contourné par l'ajout de de 1% de LiPF<sub>6</sub><sup>13</sup>.

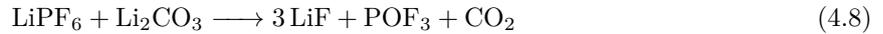
Un nouvel électrolyte a donc été préparé, consistant en un mélange équimolaire de carbonate d'éthyle (EC) et de carbonate de diméthyle (DMC), avec le sel de lithium LiTFSI (1M) et 1% en masse d'additif VC. Des piles boutons LTO/Li ont été préparées et cyclées à 60°C entre 1.2 V et 2.0 V à C/10. Les cyclages ont été arrêtés après la première lithiation et après la première délithiation. Les électrodes cyclées avec le sel LiTFSI ont ensuite été analysées par XPS et les résultats comparés à ceux obtenus avec le sel LiPF<sub>6</sub>, présentés dans la première publication.

Les réactions de dégradation du sel LiTFSI susceptibles de survenir dans les batteries Li-ion sont les suivantes<sup>14</sup> :



Les réactions de dégradation du sel de lithium LiPF<sub>6</sub> susceptibles de survenir dans les batteries Li-ion sont les suivantes<sup>15,16</sup> :





#### 4.1.2.1 Électrochimie

Les courbes de cyclage galvanostatique au premier cycle, pour les électrodes LTO cyclées face au lithium avec un électrolyte EC:DMC-1M LiPF<sub>6</sub>-1 m.% VC d'une part et EC:DMC-1M LiTFSI-1 m.% VC d'autre part sont présentées sur la Figure 4.1.

La capacité mesurée lors de la première lithiation est plus importante lorsque le sel LiPF<sub>6</sub> est utilisé (195 mAh.g<sup>-1</sup> vs 179 mAh.g<sup>-1</sup>), ce qui signifie que davantage d'ions Li<sup>+</sup> sont échangés pour atteindre le même niveau de lithiation du matériau. De plus, une capacité irréversible est observée à la fin du premier cycle, pour les deux sels. Des ions Li<sup>+</sup> sont donc consommés au cours de la lithiation par des réactions parasites non réversibles qui sont à l'origine de la formation de la SEI. La capacité irréversible est plus importante avec le sel LiPF<sub>6</sub> (34 mAh.g<sup>-1</sup>) qu'avec le sel LiTFSI (20 mAh.g<sup>-1</sup>). Davantage d'ions Li<sup>+</sup> sont donc consommés irréversiblement au cours du premier cycle avec le sel LiPF<sub>6</sub>, ce qui devrait induire la formation d'une SEI plus épaisse. Des analyses XPS ont alors été réalisées dans le but de comparer les propriétés de la SEI formée avec le sel LiTFSI à celles de la SEI obtenue avec le sel LiPF<sub>6</sub>, dont les caractéristiques ont déjà été présentées dans la première publication.

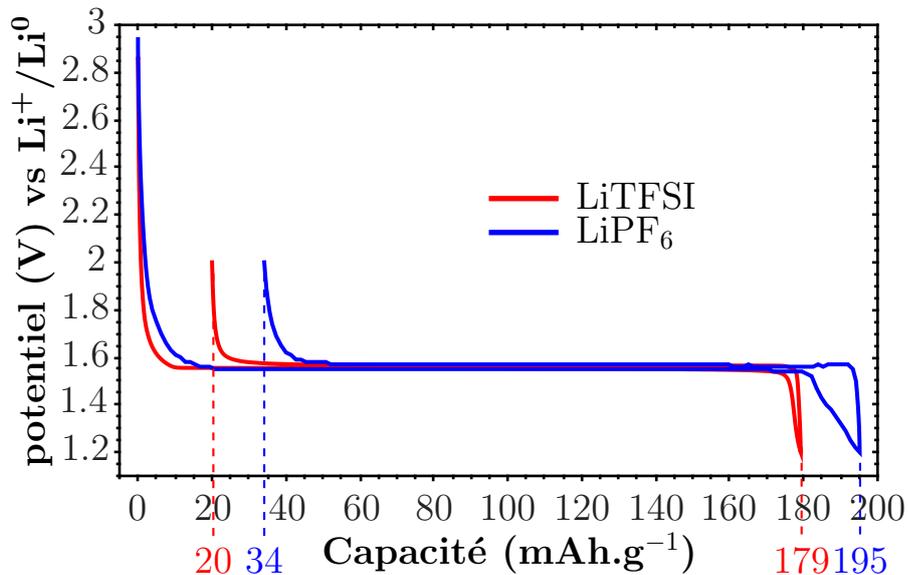


FIGURE 4.1 – Courbes de cyclage galvanostatique au premier cycle, pour les électrodes LTO cyclées face au lithium avec un électrolyte EC:DMC-1M LiPF<sub>6</sub>-1 m.% VC (en bleu) et EC:DMC-1M LiTFSI-1 m.% VC (en rouge)

#### 4.1.2.2 Analyses XPS

Dans un premier temps, le sel de lithium LiTFSI (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NLiSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) seul a été analysé par XPS afin d'identifier les énergies de liaison des environnements chimiques qui lui sont caractéristiques (Figure 4.2 et Tableau 4.1). Les atomes C, O, F, N, S et Li sont détectés par XPS et l'analyse de leurs pics de

cœur respectifs révèle un environnement chimique  $\text{CF}_3$  pour les atomes de carbone, dont la composante (C 1s) est localisée à 293.0 eV ; un environnement  $\text{O}=\text{S}$  pour l'oxygène, dont la composante (O 1s) est détectée à 533.0 eV ; un environnement  $\text{F}-\text{C}$  pour le fluor, dont la composante (F 1s) est située à 688.6 eV ; un environnement  $\text{S}_2-\text{N}-\text{Li}$  pour l'azote, dont la composante (N 1s) est localisée à 399.6 eV ; un environnement  $\text{O}_2\text{NSC}$ , dont la composante (S 2p<sub>3/2</sub>) est située à 169.4 eV ; un environnement  $\text{Li}-\text{N}$  pour le lithium, dont la composante (Li 1s) est localisée à 56.6 eV.

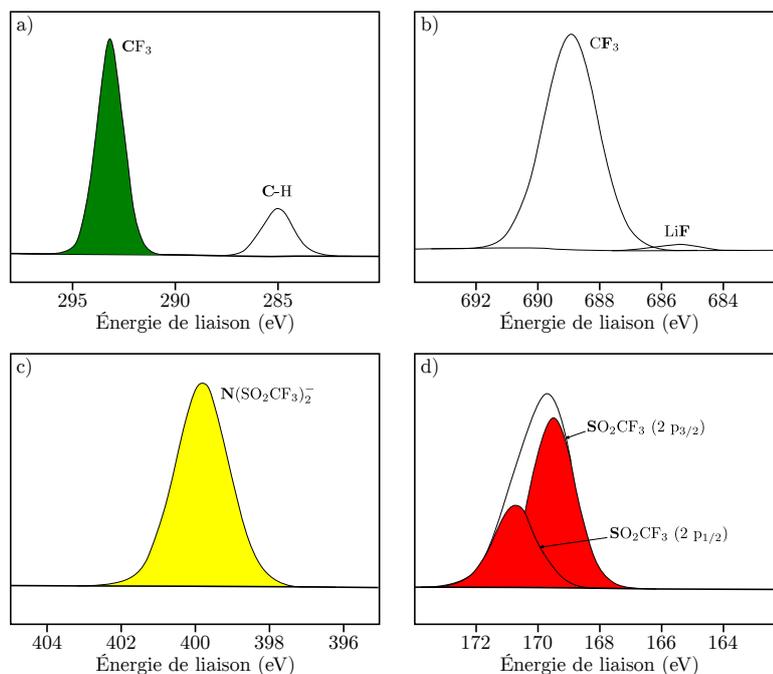


FIGURE 4.2 – Spectres XPS du sel de lithium LiTFSI a) C 1s, b) F 1s, c) N 1s et d) S 2p (issus de la thèse de Wanjie Zhang<sup>14</sup>)

TABLEAU 4.1 – Énergies de liaison (EL) caractéristiques des environnements chimiques du sel LiTFSI obtenus par XPS (seule l'énergie de liaison de la composante S 2p<sub>3/2</sub> est indiquée) (issu de la publication de Leroy *et al.*<sup>17</sup>)

orbitale	EL (eV)	attribution
<b>C 1s</b>	293.0	<b>CF<sub>3</sub></b>
<b>O 1s</b>	533.0	<b>O=S</b>
<b>F 1s</b>	688.6	<b>CF<sub>3</sub></b>
<b>N 1s</b>	399.6	S <sub>2</sub> -N-Li
<b>S 2p</b>	169.4	O <sub>2</sub> NSC
<b>Li 1s</b>	56.6	<b>Li-N</b>

**Analyse XPS en fin de première lithiation** La Figure 4.3 présente les spectres XPS Ti 2p, O 1s et C 1s des électrodes LTO cyclées à 60°C, en fin de première lithiation utilisant un électrolyte contenant d'une part le sel de lithium LiPF<sub>6</sub> et d'autre part le sel de lithium LiTFSI.

Quel que soit le sel de lithium utilisé, le rapport signal sur bruit des spectres Ti 2p du titane en fin de première lithiation (Figures 4.3a et 4.3d) est faible. Cette observation met en évidence le recouvrement des électrodes par la SEI dès la première lithiation.

Les pics O 1s (Figures 4.3b et 4.3e) sont similaires pour les deux sels et comportent une composante caractéristique du matériau actif LTO, localisée à 529.4 eV. Sa faible intensité par rapport à l'électrode non cyclée (Figure 2.15b), confirme le recouvrement du matériau actif contenu dans les électrodes lors de la première lithiation. Les composantes à plus hautes énergies de liaison sont caractéristiques des environnements C-O-Li et O=C (531.7 eV), C-O-C (533.0 eV), O-P et C-O-C (534.1 eV) provenant des espèces de la SEI.

Concernant les pics de cœur C 1s (Figures 4.3c et 4.3f), l'intensité de la composante caractéristique du noir de carbone (en bleu) diminue par rapport à l'électrode de départ (Figure 2.15c), confirmant une fois de plus la formation de la SEI à la surface de l'électrode au cours de la lithiation. Notons que dans le cas du sel LiTFSI, la diminution d'intensité de cette composante est moins importante que pour le sel LiPF<sub>6</sub> (1.7 at.% vs 0.4 at.%, 22.9 at.% pour l'électrode non cyclée, Tableau 4.2), dénotant une SEI moins épaisse. De même, la composante CF<sub>3</sub> du PVdF, située à 293.2 eV, est détectée avec le LiTFSI alors qu'elle ne l'est pas avec le LiPF<sub>6</sub>. Ces deux observations prouvent que la SEI est plus épaisse avec le sel LiPF<sub>6</sub> qu'avec le sel LiTFSI. Les autres composantes, localisées à 286.7 eV (environnement chimique de type C-O), 288.4 eV (O-C=O), et 289.8 eV (CO<sub>3</sub>) indiquent la présence d'oxydes de polyéthylène, d'oxalates, de carbonates et d'alkyles carbonates de lithium dans la SEI, en accord avec le pic O 1s.

La présence, en surface des électrodes LTO, de phosphore dans le cas du sel LiPF<sub>6</sub> et de soufre dans le cas du sel LiTFSI est également détectée (Figure 4.4).

Pour l'électrolyte formulé avec le LiPF<sub>6</sub>, trois doublets de composantes sont détectés dans le pic P 2p (du fait du couplage spin-orbite, Figure 4.4d), localisés à 133.1 eV, 134.0 eV et 136.6 eV, respectivement

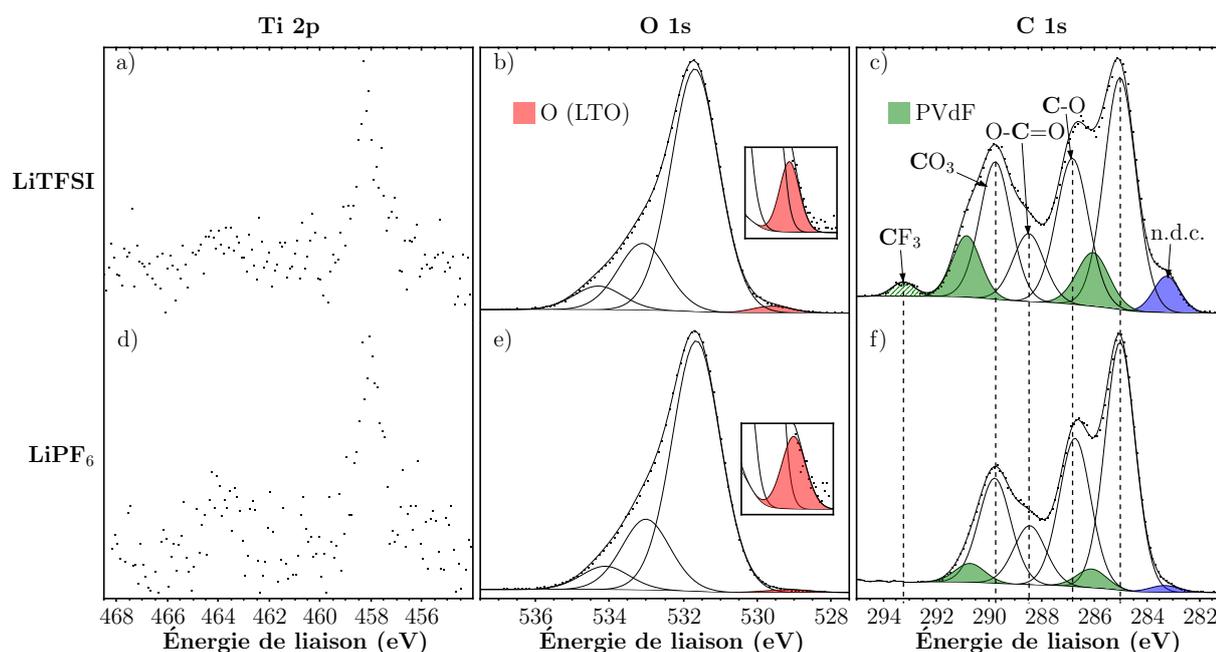


FIGURE 4.3 – Spectres XPS Ti 2p a) et d), O 1s b) et e) et C 1s c) et f) des électrodes LTO cyclées jusqu'en fin de première lithiation avec le sel de lithium LiTFSI (ligne supérieure) et LiPF<sub>6</sub> (ligne inférieure); un agrandissement du pic O 1s est proposé dans la plage d'énergie de liaison 527 eV-532 eV (n.d.c. = noir de carbone)

révélateurs de la présence de phosphates, fluorophosphates (résultant de la dégradation du sel) et de résidus du sel LiPF<sub>6</sub>. Par ailleurs, en plus de la composante CF<sub>2</sub> caractéristiques du PVdF, le pic F 1s (Figure 4.4b) présente une composante située à 685.0 eV qui indique la présence de LiF, représentant 28.4 at.% des espèces détectées ( $2 \times \text{at.}\% [\text{LiF}]$ , Tableau 4.2). Une autre composante minoritaire, détectée à 686.9 eV, est attribuée à l'environnement chimique F–P des fluorophosphates.

Pour l'électrolyte formulé avec le LiTFSI, la déconvolution du pic S 2p fait intervenir deux doublets de composantes (du fait du couplage spin-orbite, Figure 4.4c), localisés à 167.0 eV et 169.3 eV qui révèlent respectivement la présence de traces de l'anion TFSI<sup>-</sup> (0.5 at.%) et d'espèces comportant un groupement de type  $-\text{SO}_x$ <sup>18</sup> (0.1 at.%) provenant probablement de la dégradation du sel. Le pic N 1s (non présenté) ne présente qu'un seul environnement dont la composante est située à 399.8 eV, confirmant la présence de traces du sel LiTFSI ou de produits de sa dégradation. Par ailleurs, en plus des composantes CF<sub>2</sub> et CF<sub>3</sub> caractéristiques du PVdF, le pic F 1s (Figure 4.4a) présente une composante située à 685.0 eV caractéristique du LiF dont l'intensité est moins importante que dans le cas du sel LiPF<sub>6</sub> (représentant alors uniquement 1.4 at.% des espèces détectées).

Au regard des spectres O 1s et C 1s en fin de première lithiation, les différentes composantes attribuées aux espèces de la SEI présentent des intensités relatives similaires quel que soit le sel de lithium utilisé. Il semble donc que les SEI formées ne diffèrent l'une de l'autre que par la quantité de LiF déposée (28.4 at.% avec le LiPF<sub>6</sub> contre 1.4 at.% avec le LiTFSI). De plus, l'intensité plus importante des composantes du PVdF et du noir de carbone dans le pic de cœur C 1s de l'électrode cyclée avec le LiTFSI met en évidence une épaisseur de SEI moins importante qu'avec le sel LiPF<sub>6</sub>.

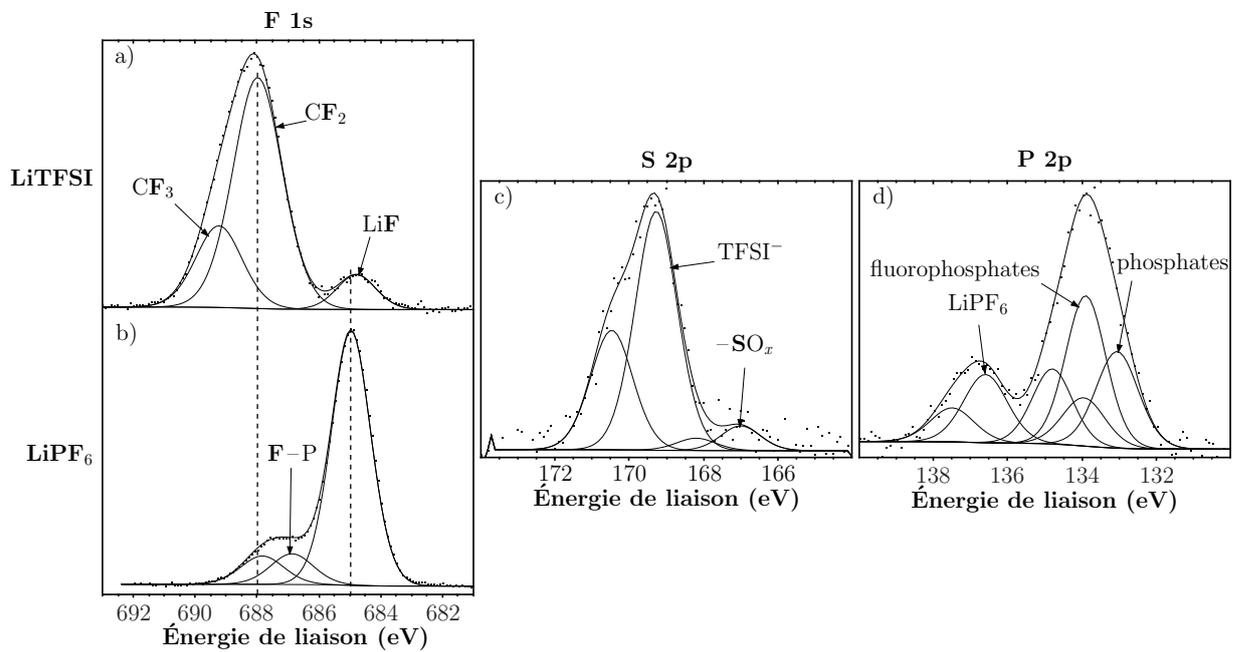


FIGURE 4.4 – Spectres XPS F 1s a) et b), S 2p c) et P 2p d) des électrodes LTO cyclées jusqu'en fin de première lithiation avec le sel de lithium LiTFSI a) et c) et LiPF<sub>6</sub> b) et d)

TABLEAU 4.2 – Pourcentages atomiques (at.%) et énergies de liaison (EL) associés aux environnements chimiques identifiés par XPS en surface des électrodes LTO cyclées face au lithium jusqu'en fin de première lithiation et de première délithiation, avec un électrolyte EC:DMC-1M LiPF<sub>6</sub>-1 m.% d'une part et un électrolyte EC:DMC-1M LiTFSI-1 m.% d'autre part (seules les énergies de liaison des composantes Ti 2p<sub>3/2</sub>, P 2p<sub>3/2</sub> et S 2p<sub>3/2</sub> sont indiquées)

orbitale	Fin de première lithiation				Fin de première délithiation				attribution
	LiPF <sub>6</sub>		LiTFSI		LiPF <sub>6</sub>		LiTFSI		
	EL (eV)	at.%	EL (eV)	at.%	EL (eV)	at.%	EL (eV)	at.%	
<b>Li 1s</b>	55.5	20.7	55.4	17.7	54.6	1.3	55.4	12.3	Li <sup>+</sup> (LTO)
		20.7		17.7	55.7	18.2		12.3	lithiated species
						19.5		12.3	
<b>P 2p</b>	133.1	0.5			133.3	0.8			phosphates
	134.0	0.2			134.3	0.4			fluorophosphates
	136.6	0.2			136.3	0.1			LiPF <sub>6</sub>
		0.9				1.3			
<b>S 2p</b>			167.0	0.1			167.3	0.1	-SO <sub>x</sub>
			169.3	0.5			169.2	0.4	TFSI <sup>-</sup>
				0.6				0.5	
<b>C 1s</b>	283.3	0.4	283.2	1.7	283.8	1.0	283.8	6.1	noir de carbone
	285.0	12.7	285.0	13.2	285.0	12.2	285.0	13.2	C-C/C-H
	286.1	1.0	286.0	3.1	286.1	2.0	286.0	5.6	CH <sub>2</sub> (PVdF)
	286.7	7.9	286.8	8.5	286.9	10.8	286.8	9.2	C-O
	288.4	3.2	288.5	3.8	288.6	4.3	288.4	3.8	O-C=O
	289.8	5.7	289.7	7.6	289.6	0.9	289.6	4.8	CO <sub>3</sub>
	290.7	1.0	290.8	3.1	290.7	2.0	290.8	5.6	CF <sub>2</sub> (PVdF)
			293.2	0.6			293.2	0.8	CF <sub>3</sub> (PVdF et TFSI)
		31.9		41.6		33.1		49.1	
<b>N 1s</b>			399.8	0.5			399.9	0.5	TFSI <sup>-</sup>
<b>Ti 2p</b>	456.0	<0.1	457.2	<0.1					Ti <sup>3+</sup> (LTO)
	458.1	<0.1	458.2	0.1	458.5	0.2	458.6	0.8	Ti <sup>4+</sup> (LTO)
		<0.1		0.1		0.2		0.8	
<b>O 1s</b>	529.2	0.3	529.6	0.5	529.6	0.2	529.9	1.6	O <sup>2-</sup> (LTO)
	531.6	20.6	531.7	22.0	531.5	10.7	531.7	15.3	C-O-Li/O=C
	533.0	5.9	533.1	6.2	532.9	8.1	533.1	6.2	C-O-C
	534.1	1.9	534.3	2.2	534.1	3.5	534.3	2.1	O-P/C-O-C
		28.7		31.0		22.6		25.2	
<b>F 1s</b>	685.0	14.2	684.8	0.7	685.0	19.6	684.8	1.1	LiF
	686.9	1.9			686.7	0.8			F-P
	687.8	1.7	688.0	5.9	687.6	2.8	687.9	8.2	CF <sub>2</sub> (PVdF)
			689.2	2.0			689.2	2.3	CF <sub>3</sub> (PVdF et TFSI)
		17.8		8.6		23.2		11.6	

**Analyse XPS en fin de première délithiation** La Figure 4.5 présente les spectres XPS Ti 2p, O 1s et C 1s des électrodes LTO cyclées jusqu'en fin de première délithiation avec un électrolyte contenant soit le sel de lithium LiPF<sub>6</sub>, soit le sel de lithium LiTFSI.

Les pics Ti 2p (Figures 4.5a et 4.5d) présentent un rapport signal sur bruit plus important qu'en fin de première lithiation, permettant l'identification d'un seul environnement chimique caractéristique du matériau actif LTO délithié et indiquant une SEI moins épaisse (car partiellement dissoute), quel que soit le sel utilisé.

La déconvolution des spectres O 1s (Figures 4.5b et 4.5e) fait intervenir les mêmes quatre composantes qu'en fin de lithiation. L'intensité de la composante caractéristique du composé Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> augmente dans le cas du sel LiTFSI (passant de 0.5 at.% à 1.6 at.%) alors qu'elle reste constante avec le sel LiPF<sub>6</sub>. Dans le même temps, l'intensité de la composante localisée à 531.7 eV (environnements O=C ou C-O-Li) diminue pour les deux sels (passant de 20.6 at.% à 10.7 at.% avec le LiPF<sub>6</sub> et de 22.0 at.% à 15.3 at.% avec le LiTFSI), tandis que les composantes situées à 533.0 eV et 534.0 eV ne présentent pas d'évolution significative.

L'intensité de la composante caractéristique du noir de carbone dans les pics de cœur C 1s (Figures 4.5c et 4.5f) est plus importante qu'en fin de première lithiation pour les deux sels (passant de 0.4 at.% à 1.0 at.% avec le LiPF<sub>6</sub> et de 1.7 at.% à 6.1 at.% avec le LiTFSI) avec une augmentation plus importante pour le sel LiTFSI. Cette observation indique que la SEI est moins épaisse avec le sel LiTFSI en fin de première délithiation. De plus, pour les deux électrolytes, la composante située à 289.6 eV (environnement CO<sub>3</sub>) diminue (passant de 5.7 at.% à 0.9 at.% avec le LiPF<sub>6</sub> et de 7.6 at.% à 4.8 at.% avec le LiTFSI) indiquant une dissolution partielle des espèces carbonatées, plus importante avec le sel LiPF<sub>6</sub>, en accord avec les observations effectuées sur le pic O 1s. En revanche, les composantes situées à 286.7 eV (environnement C-O) et 288.4 eV (environnement O-C=O) ne présentent pas d'évolution significative.

Concernant les espèces de la SEI provenant de la dégradation des sels de lithium, celles-ci demeurent à l'état de traces dans le cas du sel LiTFSI (Figure 4.6a et 4.6c, Tableau 4.2). En revanche, la quantité de LiF détectée augmente au cours de la délithiation dans le cas du sel LiPF<sub>6</sub>, passant de 28.4 at.% à 39.2 at.%. Ainsi, même si la dissolution des espèces carbonatées est plus importante dans le cas du sel LiPF<sub>6</sub>, cette augmentation de la quantité de LiF déposée en surface de l'électrode induit une épaisseur de la SEI plus importante qu'avec le sel LiTFSI, en fin de première délithiation.

Dans un électrolyte formulé avec le sel LiTFSI, le LiF provient de réactions de réduction du sel. En revanche, dans le cas du sel LiPF<sub>6</sub>, le LiF peut être formé par dégradation thermique du sel, par une réaction entre le sel et des traces d'eau résiduelles, par des réactions de réduction du sel ou encore par une réaction entre les carbonates et alkyles carbonates avec le HF, provenant de traces d'eau résiduelles<sup>15,16</sup>. La formation de LiF est donc favorisée lorsque le sel LiPF<sub>6</sub> est utilisé et d'autant plus que la température est élevée, ce qui explique les résultats précédents.

Chrétien *et al.*<sup>19</sup> ont publié des travaux consacrés à l'étude de l'influence de différents sels de lithium sur les performances électrochimiques des accumulateurs Li-ion. Ils ont notamment confirmé le rôle du LiF dans la perte de capacité, dont le comportement résistif vis-à-vis de la diffusion du lithium dans la SEI, avait déjà été reporté dans la littérature. De plus, la dégradation du sel LiPF<sub>6</sub> consomme des ions Li<sup>+</sup> ce qui entraîne une diminution de la conductivité ionique de l'électrolyte<sup>20</sup>. Il est donc possible que

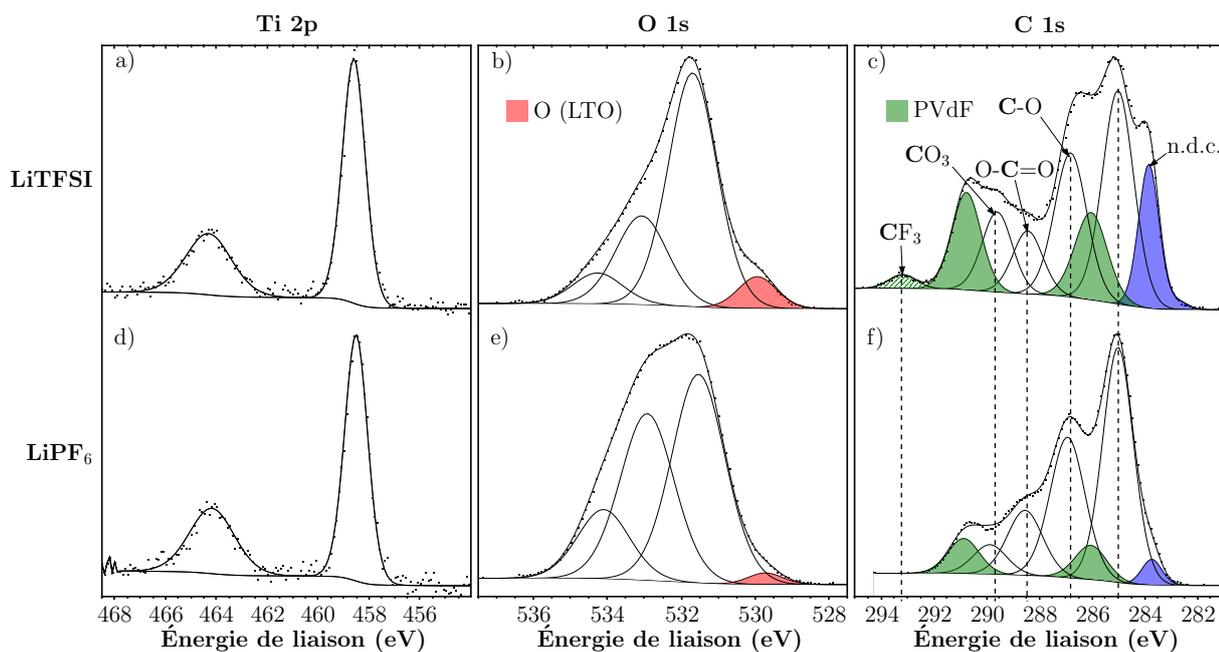


FIGURE 4.5 – Spectres XPS Ti 2p a) et d), O 1s b) et e) et C 1s c) et f) des électrodes LTO cyclées jusqu'en fin de première délithiation avec le sel de lithium LiTFSI (ligne supérieure) et LiPF<sub>6</sub> (ligne inférieure) (n.d.c. = noir de carbone)

l'utilisation du sel LiPF<sub>6</sub> occasionne des pertes de capacité plus importantes qu'avec le sel LiTFSI au cours de cyclages prolongés.

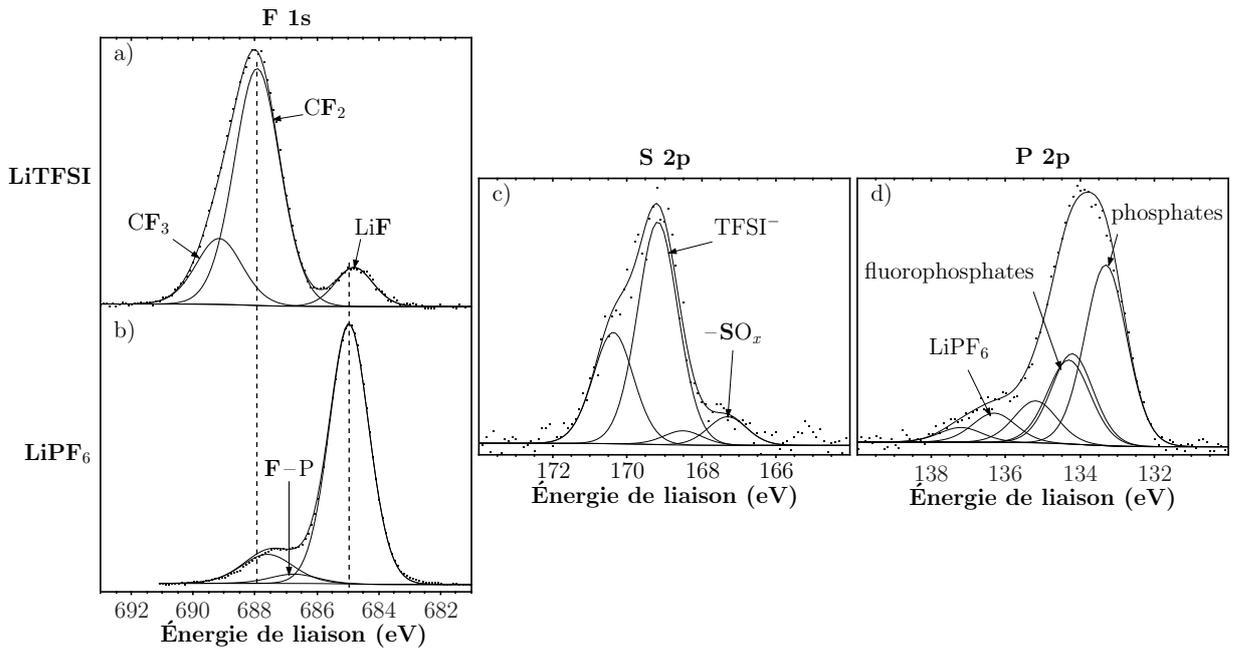


FIGURE 4.6 – Spectres XPS F 1s a) et b), S 2p c) et P 2p d) des électrodes LTO cyclées jusqu'en fin de première délithiation avec le sel de lithium LiTFSI a) et c) et LiPF<sub>6</sub> b) et d)

#### 4.1.2.3 Conclusions

La comparaison des SEI formées au premier cycle pour deux électrolytes différents, comprenant pour l'un le sel LiPF<sub>6</sub> et pour l'autre le sel LiTFSI, révèle une composition chimique similaire au niveau des espèces provenant de la dégradation des solvants.

En revanche, alors que la SEI comporte une quantité importante de LiF dans le cas du sel LiPF<sub>6</sub>, les résidus du sel LiTFSI sont détectés uniquement à l'état de trace, indiquant notamment une stabilité thermique plus importante du LiTFSI. Cette quantité importante de LiF, qui augmente au cours de la délithiation, induit une épaisseur de SEI plus importante en fin de lithiation et en fin de délithiation dans le cas de l'électrolyte formulé avec le sel LiPF<sub>6</sub>.

Une étude à plus long cyclage serait nécessaire afin de déterminer l'influence du sel et par conséquent l'effet d'une quantité importante de LiF dans la SEI, sur les performances électrochimiques des électrodes LTO.

#### 4.1.3 Effet des solvants

Le solvant carbonate de propylène (PC), bien qu'ayant été utilisé dès les débuts des accumulateurs au lithium, a été rapidement délaissé au profit du solvant carbonate d'éthylène (EC). En effet, le PC s'intercale entre les plans du graphite utilisé comme matériau d'électrode négative, provoquant son exfoliation et par conséquent la ruine de l'accumulateur<sup>12</sup>. En revanche, lorsque l'électrode négative est basée sur le composé Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, une telle intercalation n'est pas possible, ce qui relance l'intérêt pour ce solvant. De plus, le solvant PC est liquide à température ambiante, contrairement au solvant EC dont la température de fusion s'élève à 36°C. Néanmoins, la constante diélectrique du PC est moins élevée que celle du EC,

induisant une dissociation moins importante du sel de lithium et donc une conductivité ionique moins élevée. Les solvants carbonate de diméthyle et carbonate d'éthyle méthyle ont des propriétés similaires et sont utilisés comme co-solvants pour diminuer la viscosité de l'électrolyte et ainsi favoriser la conductivité ionique.

Les réactions de dégradation des solvants PC et EMC, susceptibles de survenir dans les batteries Li-ion, sont respectivement les mêmes que celles présentées pour les solvant EC et DMC dans le premier chapitre et induisant la formation de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , d'oxydes de polyéthylène, d'alkyles carbonates de lithium et d'éthylène (gaz).

Un nouvel électrolyte a donc été préparé, consistant en un mélange équimoléculaire de carbonate de propyle (PC) et de carbonate d'éthyle méthyle (EMC), avec le sel de lithium  $\text{LiPF}_6$  (1M) et 1% en masse d'additif VC. Des piles boutons LTO/Li ont été préparées et cyclées à 60°C entre 1.2 V et 2.0 V à C/10. Les cyclages ont été arrêtés après la première lithiation et après la première délithiation. Les électrodes cyclées avec le couple de solvants PC:EMC ont ensuite été analysées par XPS et les résultats comparés à ceux obtenus avec le couple de solvants EC:DMC, présentés dans la première publication.

#### 4.1.3.1 Électrochimie

Les courbes de cyclage galvanostatique au premier cycle, pour les électrodes LTO cyclées face au lithium avec un électrolyte EC:DMC-1M  $\text{LiPF}_6$ -1 m.% VC d'une part et PC:EMC-1M  $\text{LiPF}_6$ -1 m.% VC d'autre part sont présentées sur la Figure 4.7.

La capacité mesurée lors de la première lithiation avec le couple de solvants EC:DMC est plus importante qu'avec le couple PC:EMC (195  $\text{mAh.g}^{-1}$  vs 177  $\text{mAh.g}^{-1}$ ), ce qui signifie que davantage d'ions  $\text{Li}^+$  sont échangés pour atteindre le même niveau de lithiation du matériau. De plus, une capacité irréversible est observée à la fin du premier cycle pour les deux couples de solvants. Des ions  $\text{Li}^+$  sont donc consommés au cours de la lithiation par des réactions parasites non réversibles qui sont à l'origine de la formation de la SEI. Une capacité irréversible supérieure est observée à la fin du premier pour les solvants EC:DMC (34  $\text{mAh.g}^{-1}$ ) par rapport aux solvants PC:EMC (19  $\text{mAh.g}^{-1}$ ). Davantage d'ions  $\text{Li}^+$  sont donc consommés irréversiblement au cours du premier cycle lorsque les solvants EC:DMC sont utilisés, ce qui devrait induire la formation d'une SEI plus épaisse. Des analyses XPS ont donc été réalisées dans le but de comparer les propriétés de la SEI formée avec le couple de solvants PC:EMC à celles de la SEI obtenue avec le couple de solvants EC:DMC, dont les caractéristiques ont déjà été présentées dans la première publication.

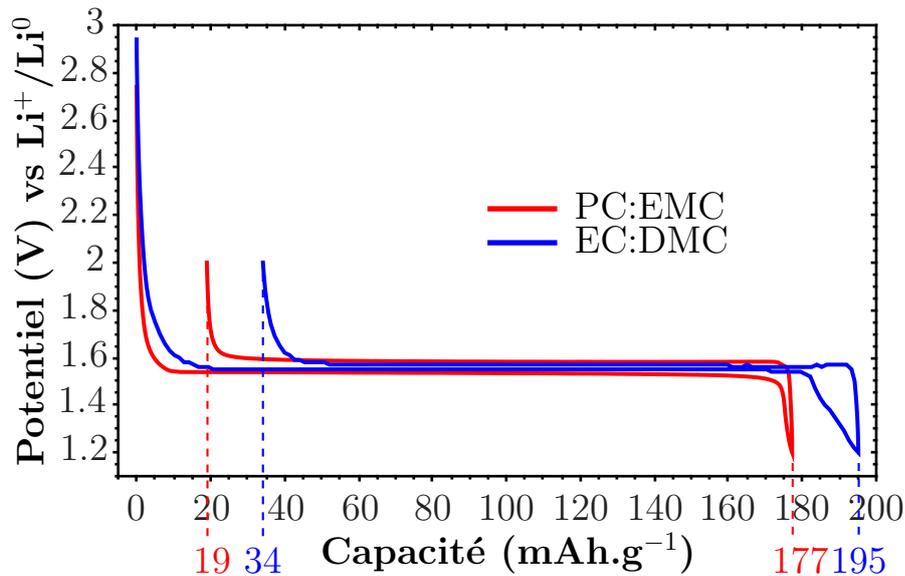


FIGURE 4.7 – Courbes de cyclage galvanostatique au premier cycle, pour les électrodes LTO cyclées face au lithium avec un électrolyte EC:DMC-1M LiPF<sub>6</sub>-1 m.% VC (en bleu) et PC:EMC-1M LiPF<sub>6</sub>-1 m.% VC (en rouge)

#### 4.1.3.2 Analyse XPS

**Fin de première lithiation** La Figure 4.8 présente les pics de cœur Ti 2p, O 1s et C 1s obtenus par XPS en fin de première lithiation pour les électrodes LTO, cyclées avec un électrolyte basé sur le couple de solvants EC:DMC d'une part et PC:EMC d'autre part.

Les pics de cœur Ti 2p (Figures 4.8a et 4.8d) présentent un faible rapport signal sur bruit attribué au recouvrement des électrodes par la SEI au cours de la première lithiation.

Les pics de cœur O 1s (Figures 4.8b et 4.8e) comportent les mêmes composantes pour les deux couples de solvants, celle localisée à 529.4 eV caractéristique du composé Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> et celles provenant des espèces de la SEI détectées à 531.6 eV (environnements chimiques de type O=C et C-O-Li), 533.0 eV (C-O-C) et 534.1 eV (O-P, C-O-C). La composante caractéristique du LTO est à peine détectée par rapport à l'électrode non cyclée (Figure 2.15b), confirmant la formation de la SEI, dès la première lithiation.

L'intensité de la composante caractéristique du noir de carbone (en bleu), détectée dans les pics de cœur C 1s (Figures 4.8c et 4.8f), diminue au cours de la première lithiation pour les deux couples de solvants, par rapport à l'électrode non cyclée (Figure 2.15c). Cependant, son intensité demeure légèrement plus importante avec les solvants PC:EMC qu'avec les solvants EC:DMC (1.5 at.% vs 0.4 at.%, Tableau 4.3). De manière similaire, l'intensité des composantes du PVdF (en vert) est moins importante dans le cas des solvants EC:DMC, ce qui rend impossible la détection de la composante CF<sub>3</sub>, contrairement au cas des solvants PC:EMC. Ces observations sont en accord avec l'interprétation des pics O 1s et révèlent un recouvrement des électrodes par la SEI au cours de la première lithiation. Néanmoins, ce recouvrement est plus important lorsque l'électrolyte basé sur les solvants EC:DMC est utilisé. Par ailleurs, l'intensité des composantes localisées à 286.7 eV (caractéristique de l'environnement chimique C-O), 288.5 eV (O-C=O) et 289.8 eV (CO<sub>3</sub>) est similaire quels que soient les solvants utilisés. Ces com-

posantes proviennent d'espèces de type oxydes de polyéthylène, oxalates, carbonates et alkyles carbonates de lithium, constituants de la SEI.

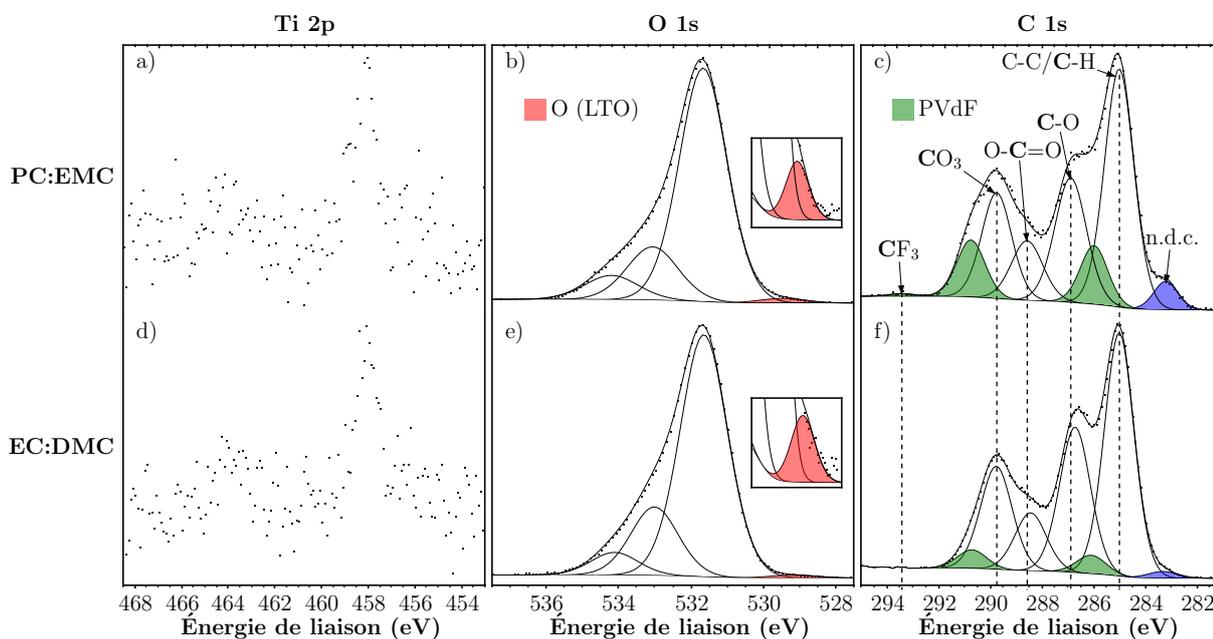


FIGURE 4.8 – Spectres XPS Ti 2p a) et d), O 1s b) et e) et C 1s c) et f) des électrodes LTO cyclées jusqu'en fin de première lithiation avec les solvants PC:EMC (ligne supérieure) et EC:DMC (ligne inférieure) ; un agrandissement du pic O 1s est proposé dans la plage d'énergie de liaison 527 eV-532 eV (n.d.c. = noir de carbone)

Les spectres F 1s du fluor (non présentés) comportent une composante localisée à 685.0 eV, indiquant la présence de LiF. La quantité de LiF ( $2 \times \text{at.} [\text{LiF}]$ ) détectée dans le cas du couple de solvants EC:DMC est plus importante que dans le cas des solvants PC:EMC (28.4 at.% contre 4.2 at.%). Cette observation permet d'expliquer l'épaisseur de SEI plus importante remarquée dans le cas des solvants EC:DMC. Cette différence de quantité de LiF produite peut être expliquée par la dissociation moins importante du sel  $\text{LiPF}_6$  dans le cas du couple de solvants PC:EMC, induisant une quantité moins importante d'ions  $\text{Li}^+$  disponibles pour réagir et former le LiF.

Les SEI formées avec des électrolytes basés sur les couples de solvants EC:DMC ou PC:EMC ont donc une composition proche. Les espèces qui composent ces SEI, proviennent d'une part de réactions de dégradation des solvants et d'autre part de réactions de dégradation du sel de lithium  $\text{LiPF}_6$ . Ces deux SEI diffèrent uniquement par la quantité de LiF, moins importante dans le cas des solvants PC:EMC, qui est responsable de la différence d'épaisseur de SEI observée en fonction des solvants utilisés.

TABLEAU 4.3 – Pourcentages atomiques (at.%) et énergies de liaison (EL) associés aux environnements chimiques identifiés par XPS en surface des électrodes LTO cyclées face au lithium, jusqu'en fin de première lithiation et de première délithiation, avec un électrolyte EC:DMC-1M LiPF<sub>6</sub>-1 m.% VC d'une part et un électrolyte PC:EMC-1M LiPF<sub>6</sub>-1 m.% VC d'autre part (seules les énergies de liaison des composantes Ti 2p<sub>3/2</sub> et P 2p<sub>3/2</sub> sont indiquées)

orbitale	Fin de première lithiation				Fin de première délithiation				attribution
	EC:DMC		PC:EMC		EC:DMC		PC:EMC		
	EL (eV)	at.%	EL (eV)	at.%	EL (eV)	at.%	EL (eV)	at.%	
<b>Li 1s</b>					54.6	1.3	54.8	2.1	Li <sup>+</sup> (LTO)
	55.5	20.7	55.4	17.7	55.7	18.2	55.5	12.7	lithiated species
		20.7		17.7		19.5		14.8	
<b>P 2p</b>	133.1	0.5	133.1	0.2	133.3	0.8	133.2	0.3	phosphates
	134.0	0.2	134.1	0.2	134.3	0.4	134.2	0.5	fluorophosphates
	136.6	0.2	136.7	0.2	136.3	0.1	136.7	0.2	LiPF <sub>6</sub>
		0.9		0.6		1.3		1.0	
<b>C 1s</b>	283.3	0.4	283.2	1.5	283.8	1.0	283.8	5.3	noir de carbone
	285.0	12.7	285.0	14.8	285.0	12.2	285.0	11.3	C-C/C-H
	286.1	1.0	286.0	3.4	568.8	2.0	286.1	5.6	CH <sub>2</sub> (PVdF)
	286.7	7.9	286.9	8.3	286.9	10.8	286.9	8.5	C-O
	288.4	3.2	288.6	4.0	288.6	4.3	288.5	4.1	O-C=O
	289.8	5.7	289.8	6.7	289.6	0.9	289.7	2.8	CO <sub>3</sub>
	290.7	1.0	290.7	3.4	290.7	2.0	290.7	5.6	CF <sub>2</sub> (PVdF)
			293.4	0.2			293.4	0.3	CF <sub>3</sub> (PVdF)
	31.9		42.2		33.1		43.5		
<b>Ti 2p</b>	456.0	<0.1	456.3	<0.1					Ti <sup>3+</sup> (LTO)
	458.1	<0.1	458.2	0.1	458.5	0.2	458.6	0.7	Ti <sup>4+</sup> (LTO)
		<0.1		0.1		0.2		0.7	
<b>O 1s</b>	529.2	0.3	529.5	0.4	529.6	0.2	529.9	1.4	O <sup>2-</sup> (LTO)
	531.6	20.6	531.7	21.6	531.5	10.7	531.7	11.8	C-O-Li/O=C
	533.0	5.9	533.1	5.3	532.9	8.1	533.2	5.4	C-O-C
	534.1	1.9	534.2	2.5	534.1	3.5	534.4	2.5	O-P/C-O-C
	28.7		29.8		22.6		21.0		
<b>F 1s</b>	685.0	14.2	684.8	2.1	685.0	19.6	684.9	6.5	LiF
	686.9	1.9	687.0	1.3	686.7	0.8	686.6	1.2	F-P
	687.8	1.7	687.8	5.9	687.6	2.8	687.8	10.1	CF <sub>2</sub> (PVdF)
			689.3	0.4			689.2	1.2	CF <sub>3</sub> (PVdF)
	17.8		9.7		23.2		19.0		

**Fin de première délithiation** La Figure 4.9 présente les pics de cœur Ti 2p, O 1s et C 1s obtenus par XPS en fin de première délithiation des électrodes LTO, cyclées avec un électrolyte basé sur le couple de solvants EC:DMC d'une part et PC:EMC d'autre part.

Les pics Ti 2p (Figures 4.5a et 4.5d) présentent un rapport signal sur bruit plus important qu'en fin de première lithiation, permettant l'identification d'un seul environnement chimique caractéristique du matériau actif LTO délithié et indiquant une SEI moins épaisse, quel que soit le couple de solvants utilisé.

Les mêmes quatre composantes qu'en fin de lithiation, sont détectées dans les spectres O 1s (Figures 4.5b et 4.5e) en fin de délithiation. Cependant, l'intensité de la composante caractéristique du composé  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  augmente dans le cas des solvants PC:EMC (passant de 0.4 at.% à 1.4 at.%) alors qu'elle ne présente pas de changement significatif avec les solvants EC:DMC. Cette observation met en évidence la diminution de l'épaisseur de la SEI au cours de la délithiation, dans le cas des solvants PC:EMC uniquement. Parallèlement, l'intensité de la composante localisée à 531.7 eV diminue (passant de 20.6 at.% à 10.7 at.% avec le couple de solvants EC:DMC et de 21.6 at.% à 11.8 at.% avec le couple PC:EMC), tandis que les composantes situées à 533.0 eV et 534.0 eV ne présentent pas d'évolution significative.

L'intensité de la composante caractéristique du noir de carbone dans les pics de cœur C 1s (Figures 4.9c et 4.9f) augmente par rapport à la fin de lithiation pour les deux couples de solvants (passant de 0.4 at.% à 1.0 at.% avec les solvants EC:DMC et de 1.5 at.% à 5.3 at.% avec les solvants PC:EMC). Un phénomène similaire est observé concernant l'intensité des composantes caractéristiques du PVdF qui augmente au cours de la délithiation, quels que soient les solvants utilisés. Ces observations mettent donc en évidence la diminution de l'épaisseur de la SEI au cours de la délithiation pour les deux couples de solvants. Cependant, l'intensité des composantes du PVdF et du noir de carbone dans le cas des solvants EC:DMC demeure moins importante que dans le cas des solvants PC:EMC. En fin de délithiation, la SEI formée avec les solvants PC:EMC est donc moins épaisse que celle formée avec les solvants EC:DMC. De plus, la composante située à 289.6 eV diminue (passant de 5.7 at.% à 0.9 at.% avec les solvants EC:DMC et de 6.7 at.% à 2.8 at.% avec PC:EMC) indiquant la dissolution partielle des espèces carbonatées, en accord avec les observations effectuées sur le pic O 1s, quelle que soit la formulation de l'électrolyte. Cette dissolution explique au moins partiellement la diminution d'épaisseur de la SEI. En revanche, les composantes situées à 286.7 eV et 288.4 eV ne présentent pas d'évolution significative.

Pour les deux électrolytes, la quantité de LiF en surface des électrodes augmente entre la fin de lithiation et la fin de délithiation (passant de 28.4 at.% à 38.2 at.% dans le cas des solvants EC:DMC et de 4.2 at.% à 13.0 at.% pour les solvants PC:EMC) mais reste inférieure dans le cas des solvants PC:EMC. Ainsi, bien que la dissolution des espèces carbonatées dans le cas des solvants EC:DMC apparaisse plus importante que dans le cas des solvants PC:EMC, la quantité plus importante de LiF induit une SEI plus épaisse en fin de délithiation. Comme décrit précédemment, cette quantité de LiF plus élevée entraîne une résistivité plus importante de la SEI vis-à-vis de la diffusion des ions  $\text{Li}^+$ , susceptible d'avoir un impact négatif sur les performances électrochimiques de l'accumulateur.

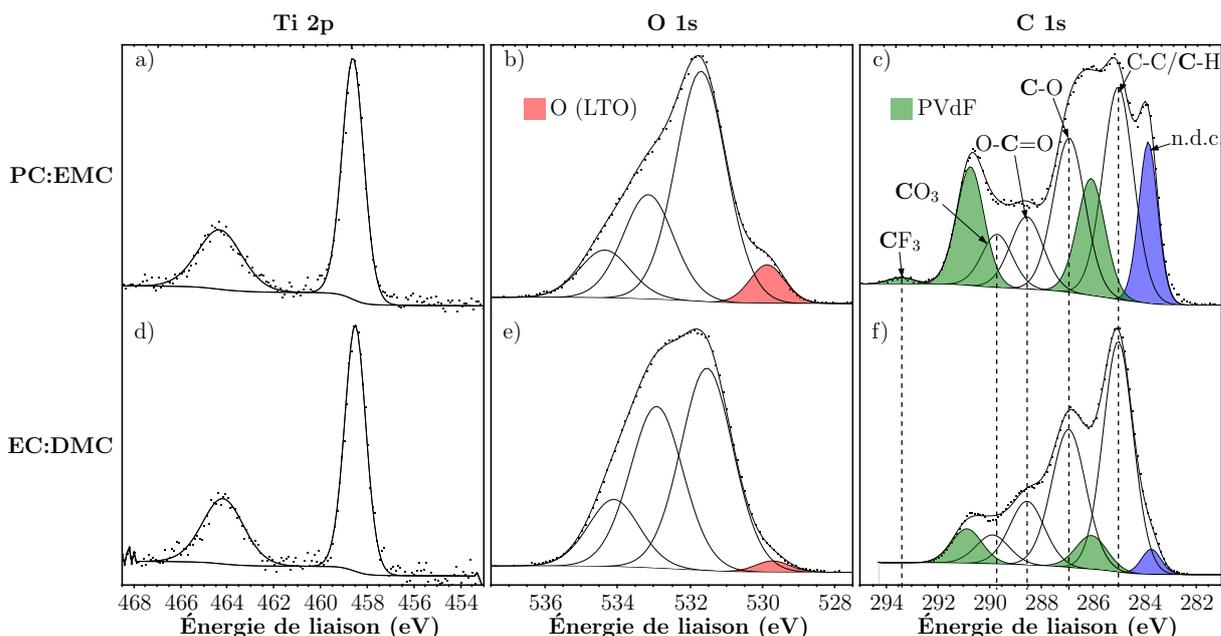


FIGURE 4.9 – Spectres XPS Ti 2p a) et d), O 1s b) et e) et C 1s c) et f) des électrodes LTO cyclées jusqu'en fin de première délithiation avec les solvants PC:EMC (ligne supérieure) et EC:DMC (ligne inférieure) (n.d.c. = noir de carbone)

#### 4.1.3.3 Conclusions

La comparaison des SEI formées au premier cycle pour deux électrolytes différant l'un de l'autre par le couple de solvants utilisés, EC:DMC pour l'un et PC:EMC pour l'autre, révèle une composition chimique similaire comprenant des espèces provenant à la fois de la dégradation des solvants et de la dégradation du sel de lithium.

Les espèces provenant de la dégradation des solvants sont similaires et détectées dans des quantités proches. En revanche, la quantité de LiF, provenant de la dégradation du sel  $\text{LiPF}_6$  est moins importante dans le cas des solvants PC:EMC ce qui se traduit par une épaisseur de SEI moindre à la fois en fin de première lithiation et en fin de première délithiation.

Ici aussi, une étude à plus long cyclage serait nécessaire afin de déterminer l'influence des solvants et par conséquent l'effet d'une quantité importante de LiF dans la SEI sur les performances électrochimiques des électrodes LTO.

## 4.2 Effet de la surface spécifique de l'additif carboné sur les propriétés de la SEI

Song *et al.*<sup>21</sup> ont étudié les performances électrochimiques d'électrodes LTO avec et sans noir de carbone, cyclées face au lithium à 25°C et 60°C. À température ambiante, l'efficacité coulombique n'est pas affectée par la présence/absence d'additif carboné. Cependant, à 60°C, la présence de noir de carbone accélère la perte de capacité à chaque cycle, un phénomène attribué à la formation d'une SEI bloquant

les pores de l'électrode, donc réduisant considérablement la diffusion des ions  $\text{Li}^+$  entre l'électrolyte et l'électrode. Par ailleurs, Nordh *et al.* ont mis en évidence un recouvrement plus important sur le noir de carbone que sur le matériau actif LTO par la SEI<sup>22</sup>.

Dans la continuité de ces études, il est proposé dans cette partie d'identifier une éventuelle influence de la surface spécifique de l'additif carboné sur les propriétés de la SEI. Trois électrodes références, dont les compositions sont présentées dans le Tableau 4.4, ont été utilisées, comportant chacune un additif carboné de surface spécifique différente :  $10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ,  $65 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et  $800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ .

TABLEAU 4.4 – Compositions des électrodes LTO utilisées pour étudier l'influence de la surface spécifique de l'additif carboné

désignation	m.% LTO	m.% additif carboné	m.% PVdF	surface spécifique de l'additif carboné ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )
SS10	93.5	3.0	3.5	10.0
SS65	89.5	7.5	3.0	65.0
SS800	92.5	4.0	3.5	800.0

L'électrolyte utilisé pour la fabrication des piles bouton est un mélange EC:DMC (1:1 en volume), 1M  $\text{LiPF}_6$  avec 1% VC (en masse). Les cyclages réalisés à  $60^\circ\text{C}$ , à un régime de C/20, sont arrêtés en fin de première lithiation à 1.2 V et en fin de première délithiation à 2.0 V et les électrodes analysées par XPS.

#### 4.2.1 Imagerie MEB de la surface des électrodes

Des clichés MEB de la surface de chacune des électrodes non cyclées sont présentés Figure 4.10. Sur chaque image, en plus des particules blanches du matériau actif, l'additif carboné est aisément identifiable. Pour l'électrode SS10, il se présente sous la forme de fibres alors que pour les électrodes SS65 et SS800, il s'agit de poudres. La répartition des particules du matériau actif et de l'additif carboné n'est pas homogène à la surface des électrodes. En effet, des agglomérats de particules LTO d'une part et de fibres ou de noir de carbone d'autre part sont observés. De plus, il semble que dans le cas des fibres de carbone, davantage de matériau actif LTO soit présent en surface de l'électrode, alors que pour les deux électrodes comprenant du noir de carbone, la part d'additif carboné est plus importante.

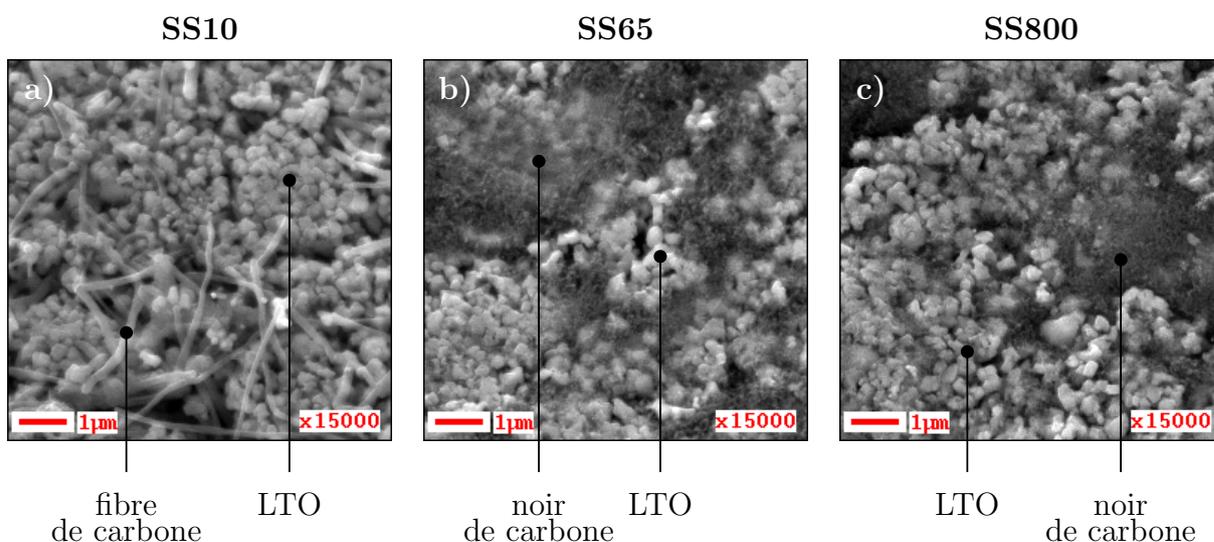


FIGURE 4.10 – Images en électrons secondaires de la surface des électrodes non cyclées a) SS10, b) SS65 et c) SS800

#### 4.2.2 Électrochimie

La Figure 4.11 présente les courbes de cyclage galvanostatique obtenues lors du premier cycle pour les trois électrodes SS10, SS65 et SS800.

La capacité mesurée lors de la première lithiation augmente avec la surface spécifique de l'additif carboné :  $SS10 \rightarrow 173 \text{ mAh.g}^{-1} < SS65 \rightarrow 179 \text{ mAh.g}^{-1} < SS800 \rightarrow 190 \text{ mAh.g}^{-1}$ . Cela signifie que davantage d'ions  $\text{Li}^+$  sont échangés pour atteindre le même niveau de lithiation du matériau, lorsque la surface spécifique de l'additif carboné est plus importante. De plus, une capacité irréversible est relevée à la fin du premier cycle, quel que soit l'additif carboné. Par conséquent, des ions  $\text{Li}^+$  sont consommés au cours de la lithiation par des réactions parasites non réversibles qui sont à l'origine de la formation de la SEI. De plus, cette capacité irréversible observée à la fin du premier cycle croît avec la surface spécifique de l'additif carboné :  $SS10 \rightarrow 10 \text{ mAh.g}^{-1} < SS65 \rightarrow 23 \text{ mAh.g}^{-1} < SS800 \rightarrow 35 \text{ mAh.g}^{-1}$ . Davantage d'ions  $\text{Li}^+$  sont consommés irréversiblement au cours du premier cycle, lorsque la surface spécifique de l'additif carboné augmente. L'épaisseur de la SEI formée devrait donc croître avec la surface spécifique de l'additif carboné. Des analyses XPS ont donc été réalisées dans le but de comparer les propriétés de la SEI formée avec les différents additifs carbonés.

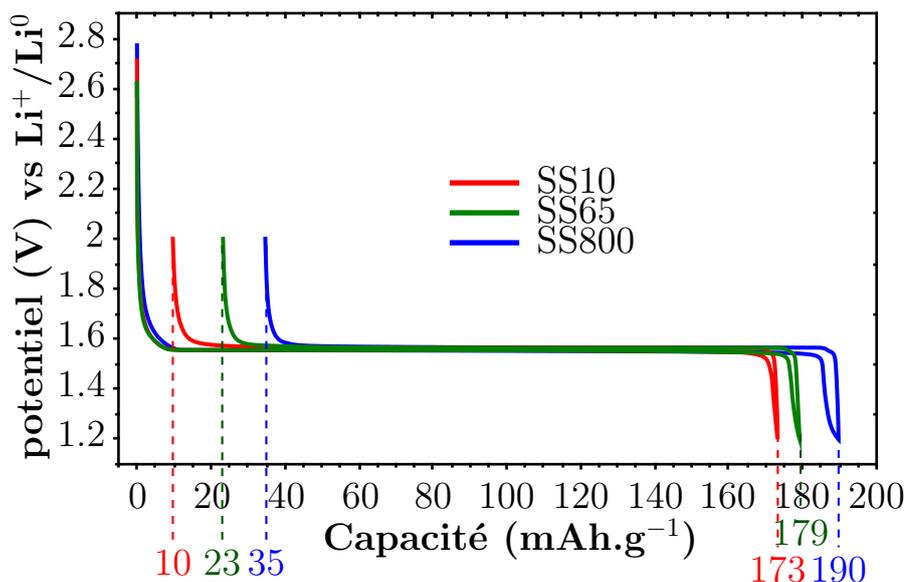


FIGURE 4.11 – Courbes de cyclage galvanostatique obtenues au premier cycle pour les électrodes SS10, SS65 et SS800, cyclées à un régime de C/20, à 60°C

### 4.2.3 Analyses XPS

#### 4.2.3.1 Électrodes non cyclées

Les Figures 4.12a, 4.12b et 4.12c présentent les spectres XPS O 1s des électrodes SS10, SS65 et SS800 non cyclées. Les trois spectres sont similaires : ils présentent une composante majoritaire (en rouge) située à 530.3 eV caractéristique des oxygènes de type  $O^{2-}$  du composé  $Li_4Ti_5O_{12}$ , ainsi que deux composantes de moindre intensité localisées à plus hautes énergies de liaison, résultant d'une faible contamination de surface.

Les Figure 4.13a, 4.13b et 4.13c présentent les spectres XPS C 1s des électrodes SS10, SS65 et SS800 non cyclées. La présence du liant PVdF se manifeste dans les spectres C 1s par trois composantes localisées à 286.4 eV (environnement chimique  $CH_2$ ), 290.7 eV ( $CF_2$ ) et 293.4 eV (environnement  $CF_3$ ). La composante détectée à 285.0 eV ainsi que les deux composantes situées à des énergies de liaison comprises entre 287.0 eV et 290.0 eV sont caractéristiques d'une contamination de surface, en accord avec l'analyse des pics O 1s. Par ailleurs, la composante plus fine (en bleu), située à environ 284.0 eV, est caractéristique de l'additif carboné de l'électrode. Dans le cas des électrodes SS65 et SS800 (Figure 4.13b et 4.13c) l'intensité de la composante relative à l'additif carboné est environ trois fois supérieure à celle des composantes du PVdF, alors que dans le spectre de l'électrode SS10 (Figure 4.13a) leurs intensités sont similaires. Les additifs carbonés avec une plus grande surface spécifique sont donc davantage présents en extrême surface des électrodes, ce qui est cohérent avec l'analyse des images MEB.

#### 4.2.3.2 Fin de première lithiation

Les Figures 4.12d, 4.12e et 4.12f présentent les spectres XPS O 1s des électrodes SS10, SS65 et SS800 cyclées jusqu'en fin de première lithiation. L'intensité de la composante relative aux particules de LTO est très faible pour les électrodes SS10 et SS65 (Figures 4.12d et 4.12e) et elle n'est plus détectée pour

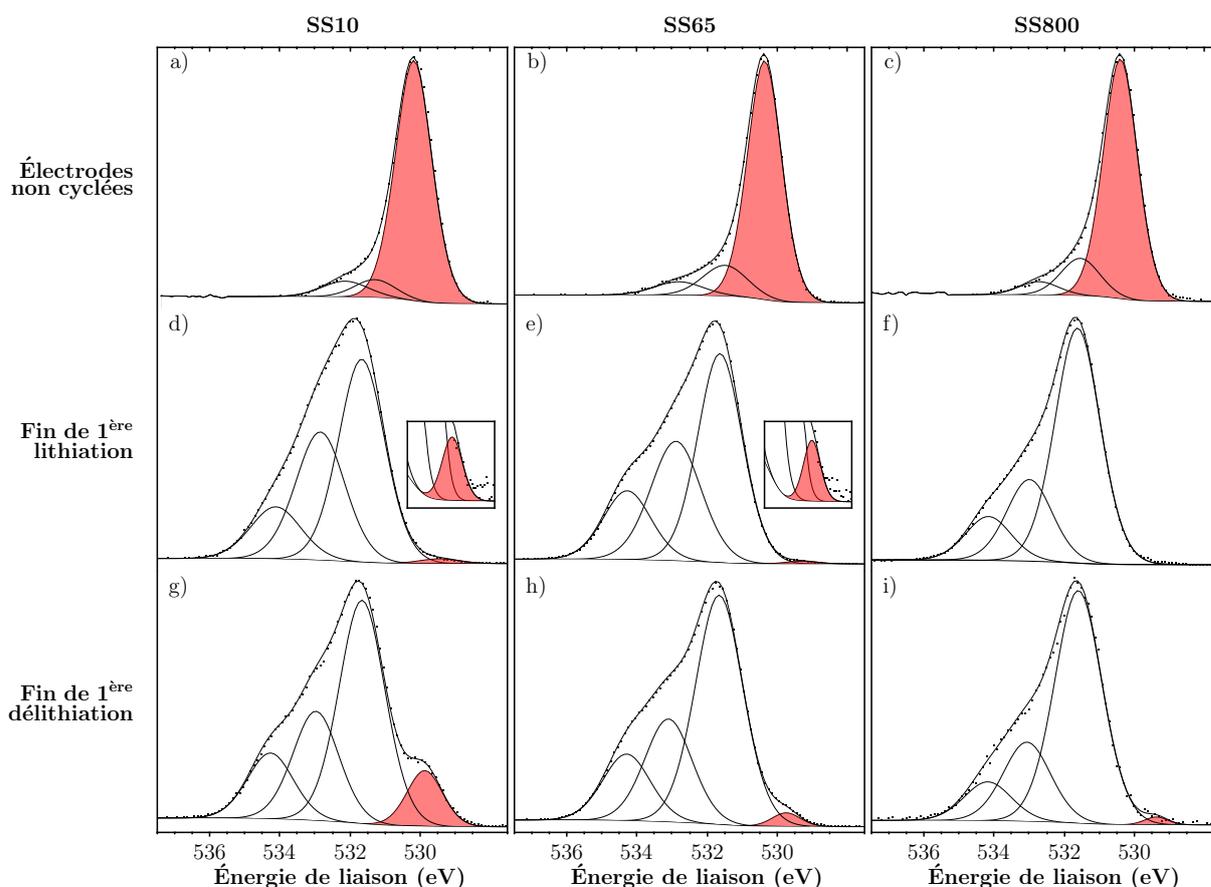


FIGURE 4.12 – Pics de cœur O 1s des électrodes non cyclées a), b), c), des électrodes en fin de première lithiation d), e), f) et des électrodes en fin de première délithiation g), h), i) ; électrode SS10 dans la colonne de gauche, SS65 dans la colonne du milieu et SS800 dans la colonne de droite ; un agrandissement du pic O 1s est proposé dans la plage d'énergie de liaison 527 eV-532 eV

l'électrode SS800 (Figure 4.12f). Cette observation est caractéristique du recouvrement des électrodes par une SEI formée au cours de la première lithiation. En effet, en parallèle, trois nouvelles composantes sont détectées sur les spectres O 1s, localisées à 531.7 eV (caractéristique d'un environnement chimique de type C–O–Li et O=C), 533.0 eV (C–O–C) et 534.1 eV (O–P et C–O–C). Ces composantes sont attribuées aux espèces de la SEI formée au cours de la première lithiation. Notons que les mêmes environnements sont détectés dans des proportions similaires pour les électrodes SS10 et SS65, tandis que pour l'électrode SS800, l'intensité des composantes situées à 533.0 eV et 534.3 eV est moins importante.

Les Figures 4.13d, 4.13e et 4.13f présentent les spectres XPS C 1s des électrodes SS10, SS65 et SS800 cyclées jusqu'en fin de première lithiation. L'intensité des composantes caractéristiques de l'additif carboné et du PVdF diminue dans les spectres C 1s par rapport aux électrodes non cyclées. Parallèlement, de nouvelles composantes sont détectées à 286.8 eV (environnement chimique de type C–O), 288.5 eV (O–C=O) et 289.8 eV (CO<sub>3</sub>), révélant la présence d'oxydes de polyéthylène, d'oxalates, de carbonates et d'alkyles carbonates de lithium. Toutefois, si ces composantes ont une intensité similaire pour les électrodes SS10 et SS65, l'intensité des composantes localisées à 286.7 eV et 289.8 eV est moins importante dans le cas de l'électrode SS800, ce qui est cohérent avec l'interprétation des pics O 1s et indique une

TABLEAU 4.5 – Pourcentages atomiques (at.%) et énergies de liaison (EL) associés aux environnements chimiques détectés par XPS en surface des électrodes LTO SS10, SS65 et SS800, avant cyclage, en fin de première lithiation et en fin de première délithiation (seules les énergies de liaison des composantes Ti 2p<sub>3/2</sub> et P 2p<sub>3/2</sub> sont indiquées)

orbitale	électrode non cyclées						fin de première lithiation						fin de première délithiation						
	SS10		SS65		SS800		SS10		SS65		SS800		SS10		SS65		SS800		
	BE (eV)	at. %	BE (eV)	at. %	BE (eV)	at. %	BE (eV)	at. %	BE (eV)	at. %	BE (eV)	at. %	BE (eV)	at. %	BE (eV)	at. %	BE (eV)	at. %	attribution
<b>Li 1s</b>	54.9	3.7	55.0	2.2	55.0	1.8	55.3	11.0	55.3	11.8	55.6	17.6	54.5	1.0	55.4	10.8	55.4	11.2	Li <sup>+</sup> (LTO) espèces lithiées
													55.4	8.4	55.4	10.8	55.4	11.2	
														9.5					
<b>P 2p</b>							133.5	0.1	133.7	0.1	133.4	0.2	133.6	0.2	133.5	0.3	133.6	0.2	phosphates fluorophosphates
							136.6	0.2	136.5	0.2	136.6	0.1	136.3	0.2	136.6	0.3	136.6	0.2	LiPF <sub>6</sub>
								0.3		0.3		0.5		0.4		0.8		0.4	
<b>C 1s</b>	283.9	6.9	284.2	25.4	284.3	22.9	283.5	0.4	283.1	0.5	283.3	0.4	283.6	0.9	283.5	0.9	283.7	1.7	additif carboné
	285.0	7.0	285.0	10.5	285.0	8.6	285.0	18.3	285.0	15.5	285.0	13.8	285.0	16.5	285.0	18.5	285.0	18.2	C-C/C-H
	286.6	15.0	286.4	10.7	286.1	12.0	286.3	3.2	286.0	1.3	286.1	1.5	286.2	5.8	286.1	2.5	286.1	3.1	CH <sub>2</sub> (PVdF)
	288.5	1.2	287.2	3.8	286.9	4.7	286.7	15.9	286.9	15.8	286.8	9.5	286.9	10.5	287.0	12.2	286.9	10.7	C-O
	289.7	1.5	289.0	2.2	288.5	2.3	288.3	4.6	288.4	4.6	288.5	5.1	288.6	4.8	288.6	5.8	288.5	5.0	O-C=O
							289.9	6.2	290.0	8.3	289.7	4.6	290.1	4.7	290.0	4.7	289.7	5.9	CO <sub>3</sub>
	291.0	13.2	291.0	10.7	290.7	12.0	290.8	3.2	291.1	1.3	290.8	1.5	290.8	5.8	290.9	2.5	290.8	3.1	CF <sub>2</sub> (PVdF)
	293.4	2.6	293.4	1.6	293.4	1.9	293.6	0.2					293.4	0.4			293.7	0.1	CF <sub>3</sub> (PVdF)
	296.0	0.6																	
		47.9		64.9		64.4		51.9		47.3		36.4		49.4		47.2		47.7	
<b>Ti 2p</b>	458.8	3.8	459.0	3.0	459.0	2.2	456.0	<0.1					458.5	1.1	458.6	0.4	458.5	0.2	Ti <sup>3+</sup> (LTO) Ti <sup>4+</sup> (LTO)
								0.1											
<b>O 1s</b>	530.2	9.1	530.4	7.3	530.4	5.2	529.4	0.3	529.3	0.2			529.9	2.3	529.7	0.6	529.4	0.3	O <sup>2-</sup> (LTO)
	531.3	0.8	531.5	1.2	531.5	0.9	531.7	14.8	531.6	17.9	531.6	18.1	531.7	11.8	531.7	17.7	531.6	20.2	C-O-Li/O=C
	532.1	0.8	532.8	0.6	532.7	0.3	532.8	9.9	532.9	11.6	533.0	6.4	533.0	5.8	533.1	8.0	533.1	6.9	C-O-C
							534.1	4.1	534.3	6.3	534.2	3.4	534.3	3.5	534.3	5.2	534.2	3.4	O-P/C-O-C
								29.1		36.0		27.9		23.4		31.4		30.8	
		10.6		9.1		6.5													
<b>F 1s</b>							684.7	0.8	684.8	1.5	685.0	14.7	684.7	2.0	684.7	3.3	684.7	2.2	LiF
							686.5	0.8	686.1	0.5	686.7	0.5	686.7	0.9	686.5	1.1	686.6	1.3	F-P
	688.2	13.0	688.1	20.3	687.9	20.0	687.8	5.6	687.3	2.4	687.7	2.6	687.8	11.7	687.6	5.0	687.8	5.6	CF <sub>2</sub> (PVdF)
	688.5	21.0	689.9	0.5	689.0	5.2	689.3	0.5					689.1	1.7			689.3	0.5	CF <sub>3</sub> (PVdF)
		33.9		20.8		25.2		7.7		4.5		17.7		16.3		9.4		9.6	

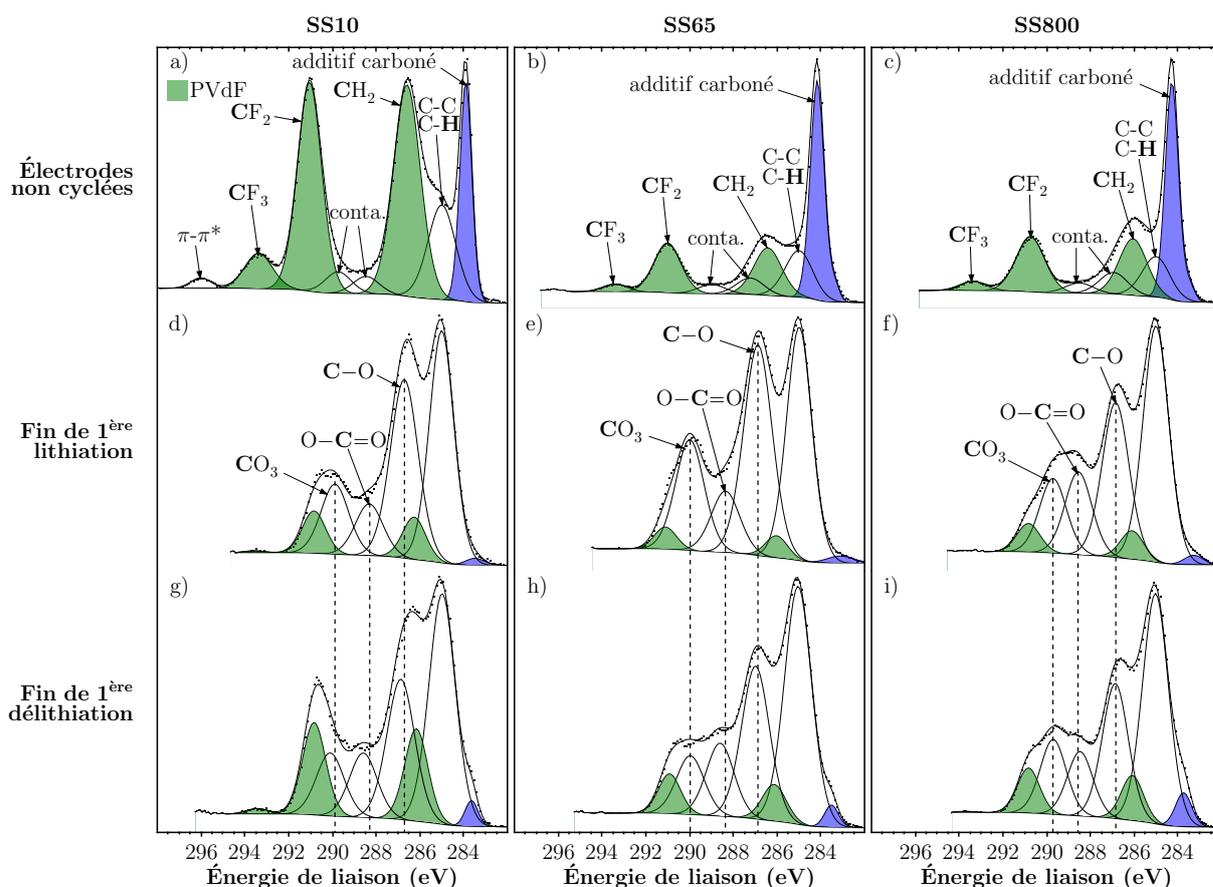


FIGURE 4.13 – Pics de cœur C 1s des électrodes non cyclées a), b), c), des électrodes en fin de première lithiation d), e), f) et des électrodes en fin de première délithiation g), h), i); électrode SS10 dans la colonne de gauche, SS65 dans la colonne du milieu et SS800 dans la colonne de droite

présence moins importante d'espèces carbonatées et de type oxydes de polyéthylène.

Les pics F 1s et P 2p (non présentés) permettent l'identification d'espèces provenant de la dégradation du sel  $\text{LiPF}_6$ . Les pics P 2p révèlent la présence de traces de résidus du sel, de phosphates et de fluorophosphates pour les trois électrodes. En revanche, le pic F 1s met en évidence la présence de LiF, particulièrement dans le cas de l'électrode SS800 (14.7 at.% contre 1.5 at.% pour l'électrode SS65 et 0.8 at.% pour l'électrode SS10). Cette observation peut être rapprochée de la cartographie chimique du fluor obtenue par analyse SAM et présentée dans la première publication, montrant le dépôt préférentiel du LiF sur le noir de carbone à 60°C.

Dans cette étude, la composition de l'électrolyte étant la même quelle que soit l'électrode utilisé, il est suprenant d'observer une telle différence concernant la quantité de LiF dans la SEI. Toutefois, plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce phénomène :

1. Malgré les précautions apportées à la préparations des électrodes, une surface spécifique plus élevée favorise la présence de contaminants en surface de l'électrode et en particulier de traces d'eau, pouvant entraîner la formation d'une quantité plus importante de LiF selon différents mécanismes réactionnels.

2. Une surface spécifique plus importante de l'additif carboné favorise la percolation des électrons au sein de l'électrode mais également vers l'interface électrode/électrolyte, ce qui peut favoriser les réactions de réduction des espèces de l'électrolyte.
3. Une surface spécifique plus élevée offre également une surface plus importante pour la précipitation des espèces de la SEI en surface de l'électrode.

#### 4.2.3.3 Fin de première délithiation

Les Figures 4.12g, 4.12h et 4.12i présentent les spectres XPS O 1s des électrodes SS10, SS65 et SS800 cyclées jusqu'en fin de première délithiation. L'intensité de la composante caractéristique des particules LTO dans les pics O 1s augmente pour les électrodes SS10 et SS65 (Figures 4.12g et 4.12h) par rapport à la fin de lithiation (passant respectivement de 0.3 at.% à 2.3 at.% et de 0.2 at.% à 0.6 at.%) et elle est de nouveau faiblement détectée (0.3 at.%) dans le cas de l'électrode SS800 (Figure 4.12i). Par conséquent, l'épaisseur de la SEI diminue au cours de la délithiation, ce qui est attribué à sa dissolution partielle. En effet, l'intensité des composantes situées à 531.7 eV et 533.0 eV diminue dans le cas de l'électrode SS10 (passant respectivement de 14.8 at.% à 11.8 at.% et de 9.9 at.% à 5.8 at.%) ; pour l'électrode SS65, l'intensité des composantes situées à 533.0 eV et 534.3 eV diminue (passant respectivement de 11.6 at.% à 8.0 at.% et de 6.3 at.% à 5.2 at.%) ; en revanche aucun changement significatif n'est observable pour l'électrode SS800. Ces dernières observations indiquent que dans le cas des électrodes SS10 et SS65, la dissolution d'espèces oxygénées explique au moins partiellement la diminution de l'épaisseur de la SEI au cours de la délithiation. En revanche, pour l'électrode SS800, d'autres espèces sont concernées.

Les Figures 4.13g, 4.13h et 4.13i présentent les spectres XPS C 1s des électrodes SS10, SS65 et SS800 cyclées jusqu'en fin de première délithiation. L'intensité de la composante caractéristique de l'additif carboné dans les pics C 1s (Figures 4.13g, 4.13h et 4.13i) augmente par rapport à la fin de lithiation, pour les trois électrodes (passant de 0.4 at.% à 0.9 at.% (SS10), de 0.5 at.% à 0.9 at.% (SS65) et de 0.4 at.% à 1.7 at.% (SS800)). Cette évolution est en accord avec l'évolution du pic O 1s et met en évidence la dissolution partielle de la SEI au cours de la délithiation. Concernant l'électrode SS10, l'intensité des composantes situées à 286.7 eV et 289.8 eV diminue (passant respectivement de 15.9 at.% à 10.5 at.% et de 6.2 at.% à 4.7 at.%) ; pour l'électrode SS65, l'intensité des composantes localisées à 286.9 eV et 289.8 eV diminue (passant respectivement de 15.8 at.% à 12.2 at.% et de 8.3 at.% à 4.7 at.%) tandis que celle de la composante située à 288.6 eV augmente (de 4.6 at.% à 5.8 at.%) ; en revanche, aucun changement significatif n'est observable pour l'électrode SS800. Ces observations sont en accord avec l'analyse des pics O 1s et mettent en évidence la dissolution partielle de PEO et de carbonates de lithium dans le cas des électrodes SS10 et SS65.

Les quantités de phosphates, fluorophosphates et de résidus du sel  $\text{LiPF}_6$  ne présentent pas d'évolution significative par rapport à la fin de délithiation, quelle que soit l'électrode. En revanche, alors que la quantité de LiF augmente légèrement pour les électrodes SS10 et SS65 (passant respectivement de 0.8 at.% à 2.0 at.% et de 1.5 at.% à 3.3 at.%), celle-ci diminue pour l'électrode SS800 (passant de 14.7 at.% à 2.2 at.%), ce qui est par conséquent l'espèce majoritairement dissoute lors de la délithiation.

En résumé, dans le cas des électrodes SS10 et SS65, le phénomène de dissolution de la SEI, induisant la réduction de son épaisseur, concerne principalement les espèces carbonatées et oxydes de polyéthylène tandis que dans le cas de l'électrode SS800, il s'agit plutôt du LiF.

#### 4.2.4 Conclusions

La surface spécifique de l'additif carboné n'a pas d'influence majeure sur l'épaisseur de la SEI formée au cours de la première lithiation. Quel que soit l'additif carboné, la SEI est composée d'espèces provenant de la dégradation des solvants de l'électrolyte (PEO, oxalates, carbonates et alkyles carbonates de lithium) et d'espèces provenant de la dégradation du sel de lithium (phosphates, fluorophosphates, résidus du sel, LiF). L'impact majeur de l'additif carboné concerne la part de LiF dans la SEI qui augmente avec la surface spécifique de ce dernier.

Au cours de la délithiation, la SEI est partiellement dissoute, quel que soit l'additif carboné. Toutefois, pour une surface spécifique de l'additif carboné moins élevée, ce sont principalement des espèces provenant de la dégradation des solvants qui sont dissoutes, alors que le LiF est la principale espèce dissoute lorsque la surface spécifique est la plus élevée.

Tout comme précédemment, une étude à plus long cyclage serait nécessaire afin de déterminer l'influence de la surface spécifique de l'additif carboné et par conséquent de la quantité de LiF dans la SEI, sur les performances électrochimiques des électrodes LTO.

### 4.3 Conclusions

Les principaux résultats concernant l'influence de la formulation de l'électrolyte sur la SEI formée en demi-pile LTO/Li sont les suivants :

- L'ajout de l'additif VC dans l'électrolyte accélère la formation de la SEI dès le premier cycle. Cette SEI est plus épaisse, plus stable vis-à-vis de la dissolution et présente un caractère davantage passivant, permettant ainsi une meilleure rétention de capacité en cyclages prolongés. Toutefois, il est possible que l'épaisseur plus importante de la SEI induise une polarisation pour des régimes de cyclages plus rapides.
- L'utilisation du sel de lithium LiTFSI à la place du sel LiPF<sub>6</sub> permet de réduire la quantité de LiF déposée en surface des électrodes cyclées. La SEI est alors plus fine, ce qui peut réduire le caractère passivant de la SEI. En revanche, cela contribue probablement à une meilleure cyclabilité car le LiF augmente la résistivité de la SEI vis-à-vis de la diffusion des ions Li<sup>+</sup>.
- Le couple de solvants PC:EMC conduit à la formation d'une SEI dont les composants sont les mêmes que ceux obtenus avec le couple de solvants EC:DMC. Cependant, la quantité de LiF formée est moins importante avec le couple de solvants PC:EMC. Les mêmes remarques que précédemment peuvent donc être formulées.

La surface spécifique de l'additif carboné influe principalement sur la part de LiF dans la SEI formée en surface de l'électrode cyclée. Cette part est d'autant plus importante que la surface spécifique de l'additif carboné est élevée. La vérification des différentes hypothèses proposées pour expliquer ce phénomène (voir pages 109 et 110) nécessite une étude plus poussée.

Concernant, l'influence du sel de lithium, des solvants et de la surface spécifique de l'additif carboné, les résultats présentés ici constituent seulement des études préliminaires. En effet, des études à plus long cyclage sont nécessaires afin de déterminer leurs influences respectives sur les performances électrochimiques des électrodes LTO, en relation avec la SEI formée, en particulier concernant la quantité de LiF.

## Bibliographie

- [1] Sheng Shui Zhang. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 162(2) :1379–1394, 2006.
- [2] B. Simon and J.P. Boeue. Rechargeable lithium electrochemical cell, 1997.
- [3] D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, Y. Gofer, M. Schmidt, and U. Heider. On the use of vinylene carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 47(9) :1423–1439, 2002.
- [4] Hitoshi Ota, Yuuichi Sakata, Atsuyoshi Inoue, and Shoji Yamaguchi. Analysis of vinylene carbonate derived sei layers on graphite anode. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(10) :A1659, 2004.
- [5] L. El Ouatani, R. Dedryvère, C. Siret, P. Biensan, S. Reynaud, P. Iratçabal, and D. Gonbeau. The effect of vinylene carbonate additive on surface film formation on both electrodes in li-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(2) :A103, 2009.
- [6] Giorgia Zampardi, Fabio La Mantia, and Wolfgang Schuhmann. In-operando evaluation of the effect of vinylene carbonate on the insulating character of the solid electrolyte interphase. *Electrochemistry Communications*, 58 :1–5, 2015.
- [7] Libao Chen, Ke Wang, Xiaohua Xie, and Jingying Xie. Effect of vinylene carbonate (vc) as electrolyte additive on electrochemical performance of si film anode for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 174(2) :538–543, 2007.
- [8] L. Martin, H. Martinez, M. Ulldemolins, B. Pecquenard, and F. Le Cras. Evolution of the Si electrode/electrolyte interface in lithium batteries characterized by XPS and AFM techniques : The influence of vinylene carbonate additive. *Solid State Ionics*, 215 :36–44, 2012.
- [9] Fernando A. Soto, Yuguang Ma, Julibeth M. Martinez de la Hoz, Jorge M. Seminario, and Perla B. Balbuena. Formation and growth mechanisms of solid-electrolyte interphase layers in rechargeable batteries. *Chemistry of Materials*, 27(23) :7990–8000, 2015.
- [10] Yan-Bing He, Ming Liu, Zhen-Dong Huang, Biao Zhang, Yang Yu, Baohua Li, Feiyu Kang, and Jang-Kyo Kim. Effect of solid electrolyte interface (SEI) film on cyclic performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anodes for Li ion batteries. *Journal of Power Sources*, 239 :269–276, 2013.
- [11] Jean-Baptiste Gieu, Cécile Courrèges, Loubna El Ouatani, Cécile Tessier, and Hervé Martinez. Influence of vinylene carbonate additive on the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  electrode/electrolyte interface for lithium-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(6) :A1314–A1320, 2017.
- [12] Kang Xu. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chemical Reviews*, 104(10) :4303–4418, 2004.
- [13] Mouad Dahbi, Fouad Ghamouss, François Tran-Van, Daniel Lemordant, and Mérièm Anouti. Comparative study of EC/DMC LiTFSI and  $\text{LiPF}_6$  electrolytes for electrochemical storage. *Journal of Power Sources*, 196(22) :9743–9750, 2011.

- 
- [14] Wanjie Zhang. *Etude des interfaces de batteries lithium-ion : application aux anodes de conversion*. Thèse de doctorat, Supervisée par H. Martinez, IPREM, UMR 5254 Université de Pau et des Pays de l'Adour/CNRS, 2014.
- [15] Doron Aurbach. Review of selected electrode–solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries. *Journal of Power Sources*, 89(2) :206–218, 2000.
- [16] R. Dedryvère, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Gireaud, J.-M. Tarascon, and D. Gonbeau. XPS Identification of the Organic and Inorganic Components of the Electrode/Electrolyte Interface Formed on a Metallic Cathode. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(4) :A689, 2005.
- [17] S. Leroy, H. Martinez, R. Dedryvère, D. Lemordant, and D. Gonbeau. Influence of the lithium salt nature over the surface film formation on a graphite electrode in Li-ion batteries : An XPS study. *Applied Surface Science*, 253(11) :4895–4905, 2007.
- [18] Camelia Matei Ghimbeu, Céline Decaux, Patrice Brender, Mouad Dahbi, Daniel Lemordant, Encarnacion Raymundo-Piñero, Mérièm Anouti, François Béguin, and Cathie Vix-Guterl. Influence of Graphite Characteristics on the Electrochemical Performance in Alkylcarbonate LiTFSI Electrolyte for Li-Ion Capacitors and Li-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(10) :A1907–A1915, 2013.
- [19] Fabien Chrétien, Jennifer Jones, Christine Damas, Daniel Lemordant, Patrick Willmann, and Mérièm Anouti. Impact of Solid Electrolyte Interphase lithium salts on cycling ability of Li-ion battery : Beneficial effect of glymes additives. *Journal of Power Sources*, 248 :969–977, 2014.
- [20] Fabien Chrétien. *Etude de l'effet des sels de lithium de la couche de passivation sur la cyclabilité d'un accumulateur lithium-ion*. Thèse de doctorat, 2015.
- [21] Min-Sang Song, Anass Benayad, Young-Min Choi, and Kyu-Sung Park. Does  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  need carbon in lithium ion batteries? Carbon-free electrode with exceptionally high electrode capacity. *Chem. Commun.*, 48(4) :516–518, 2012.
- [22] Tim Nordh, Reza Younesi, Daniel Brandell, and Kristina Edström. Depth profiling the solid electrolyte interphase on lithium titanate ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) using synchrotron-based photoelectron spectroscopy. *Journal of Power Sources*, 294 :173–179, 2015.



## Chapitre 5

# Étude en pile complète LMO/LTO

Un accumulateur lithium-ion constitué d'une électrode positive  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO) et d'une électrode négative  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) présente des avantages en termes de stabilité vis-à-vis des risques d'emballement thermique et de coûts de production<sup>1-3</sup> mais également des performances électrochimiques remarquables, même à courants élevés<sup>4</sup>.

Les électrodes LMO ont d'abord été associées à des électrodes de graphite. Cependant, un phénomène de dissolution du manganèse au niveau de l'électrode positive a été mis en évidence. Elle provient de la réaction de dismutation  $2\text{Mn}^{3+} \longrightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$  où les ions  $\text{Mn}^{2+}$  sont solubles dans l'électrolyte. Ce phénomène est accentué lorsque des températures de cyclage élevées sont appliquées<sup>5-7</sup>. Cette dissolution s'accompagne d'une migration à travers l'électrolyte puis d'un dépôt en surface de l'électrode de graphite<sup>8</sup>. Komaba *et al.*<sup>9</sup> ont ensuite montré que la présence d'ions  $\text{Mn}^{2+}$  dans l'électrolyte d'accumulateurs LMO/graphite favorise la perte de capacité au cours du cyclage. Ils suggèrent que la présence de manganèse métallique et de composés de manganèse en surface de l'électrode de graphite favorise respectivement la dégradation des espèces de l'électrolyte et une augmentation de l'impédance de l'électrode.

Afin de clarifier l'origine de ces pertes de capacité, plusieurs études ont été menées visant à caractériser précisément la SEI formée dans les accumulateurs  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /graphite. Ainsi, Xiao *et al.*<sup>10</sup> ont identifié la présence de nanoparticules de manganèse métallique, précisément à l'interface électrode de graphite/électrolyte, auxquelles ils attribuent la formation d'une SEI épaisse, responsable de la perte de capacité et d'une augmentation de la polarisation de la batterie. Contrairement à ces résultats, Zhan *et al.*<sup>11</sup> n'ont pas observé de manganèse à l'état métallique. Ils ont en revanche reporté que les ions  $\text{Mn}^{2+}$  présents dans l'électrolyte peuvent diffuser dans la SEI et par conséquent entraver la diffusion des ions  $\text{Li}^+$ , induisant une perte de capacité. Une autre description de la SEI a été donnée par Ochida *et al.*<sup>12</sup> qui ont montré la présence de particules de manganèse métallique en surface de l'électrode graphite. Ces particules qui sont partiellement oxydées en circuit ouvert, sont responsables de l'augmentation de la résistance de transfert des ions  $\text{Li}^+$ . Par ailleurs, Shin *et al.*<sup>13</sup> ont observé la possible co-intercalation du manganèse dans le graphite, pouvant provoquer son exfoliation et empêcher l'intercalation des ions  $\text{Li}^+$ .

Pour s'affranchir de ces limitations, plusieurs options ont été envisagées, telles que l'ajout de l'additif carbonate de vinylène (VC) dans la formulation de l'électrolyte ou la substitution du graphite par le matériau d'électrode négative  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Ainsi, Ochida *et al.*<sup>12</sup> ont mis en évidence le rôle bénéfique de

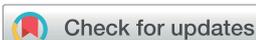
l'additif VC dans un accumulateur  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /graphite, favorisant la formation d'une SEI moins résistive vis-à-vis du transfert des ions  $\text{Li}^+$ . De plus, Zhan *et al.*<sup>11</sup> ont reporté une rétention de capacité plus importante dans le cas d'accumulateurs  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , par rapport au système  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /graphite. Cependant, signalons qu'à haute température ( $60^\circ\text{C}$ ), une génération de gaz importante a été reportée durant le cyclage d'accumulateurs LMO/LTO, s'accompagnant d'une perte progressive de capacité<sup>14</sup>. Notons par ailleurs l'étude récente de Nordh *et al.*<sup>15</sup> qui met en évidence la présence d'ions manganèse aux états d'oxydation +II et +III en surface de l'électrode LTO d'un accumulateur LMO/LTO cyclé à température ambiante. En conclusion, peu de travaux ont été menés concernant les interfaces électrode/électrolyte et leur impact sur les performances électrochimiques dans un accumulateur LMO/LTO cyclé à  $60^\circ\text{C}$ .

L'objectif de ce travail est donc d'étudier l'évolution des interfaces électrode/électrolyte au sein d'un accumulateur LMO/LTO cyclé à  $60^\circ\text{C}$ , en relation avec son comportement électrochimique. Des piles-boutons LMO/LTO, comportant un électrolyte formulé avec l'additif VC, ont été assemblées avec une troisième électrode de lithium comme référence. Celle-ci permet de suivre indépendamment l'évolution du potentiel de chaque électrode au cours du cyclage, réalisé au régime C/10. Les surfaces des électrodes ont été caractérisées par Spectroscopie à rayonnement X (XPS) au premier et au dixième cycle. Des analyses complémentaires ont été réalisées en microscopie Auger à balayage (SAM) et en spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS).

Les résultats de cette étude sont publiés dans le périodique *Journal of Materials Chemistry A* de juin 2017 :

Jean-Baptiste Gieu, Volker Winkler, Cécile Courreges, Loubna El Ouatani, Cécile Tessier, and Hervé Martinez. New insights into the characterization of the electrode/electrolyte interfaces within  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  cells, by x-ray photoelectron spectroscopy, scanning auger microscopy and time-of-flight secondary ion mass spectrometry. *Journal of Materials Chemistry A*, 5 :15315–15325, 2017

## 5.1 Publication n° 3

Cite this: *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5, 15315

## New insights into the characterization of the electrode/electrolyte interfaces within $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ cells, by X-ray photoelectron spectroscopy, scanning Auger microscopy and time-of-flight secondary ion mass spectrometry†

Jean-Baptiste Gieu,<sup>a</sup> Volker Winkler,<sup>a</sup> Cécile Courrèges,<sup>a</sup> Loubna El Ouatani,<sup>b</sup> Cécile Tessier<sup>b</sup> and Hervé Martinez<sup>\*a</sup>

This work aims to study the electrode/electrolyte interfaces in a  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO)/ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO) cell assembled with a VC-containing electrolyte and operating at 60 °C. LMO and LTO electrodes were mainly analyzed by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) after the first and tenth galvanostatic cycles. The XPS results indicate that both electrodes are covered by surface layers during the first charge, coming from the degradation of electrolyte species, inducing irreversible capacity losses. Although the compositions of both layers are similar, the one formed on LTO electrodes is thicker than the one formed on LMO electrodes and contains small amounts of  $\text{MnF}_2$ , homogeneously spread over the surface, as revealed by the fluorine elemental mapping obtained by a complementary scanning Auger microscopy experiment. An additional measurement by time-of-flight secondary ion mass spectrometry indicates that the  $\text{MnF}_2$  is located on top of the surface layer. XPS analysis also indicates that during the first discharge, the thickness of the LTO electrode surface layer slightly decreases, due to a partial dissolution, while no changes are observed on the LMO electrode. After the tenth charge, the layers do not present any noticeable changes compared to the first charge. Interfacial layers in the LMO/LTO cell are mainly formed during the first charge, inducing an irreversible capacity loss. During the following cycles, the surface layer on LMO electrodes is stable, while it is slightly dissolved and reformed in each cycle on LTO electrodes, as suggested by the electrochemical data showing smaller and decreasing capacity losses, characteristic of the gradual passivation of these electrodes.

Received 22nd March 2017  
Accepted 23rd June 2017

DOI: 10.1039/c7ta02529g

rsc.li/materials-a

## Introduction

Secondary lithium-ion (Li-ion) batteries have become the solution of choice for a whole segment of energy storage needs, from spatial applications to smart-grid facilities. This wide variety of applications results from the numerous suitable active materials for both negative and positive electrodes, allowing the design of Li-ion batteries with adjustable properties.<sup>1</sup> Among them,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO)/ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO) cells constitute a safe and relatively low cost lithium-ion battery system<sup>2–4</sup> with high rate capabilities.<sup>5</sup>

Generally, LMO positive electrodes have been paired with carbon based negative electrodes because of their low cost and high theoretical capacity ( $372 \text{ mA h g}^{-1}$ ).<sup>6</sup> However, detailed

analysis evidenced Mn dissolution in the electrolyte and deposition on the negative electrode surface, identified as a potential issue for battery cycle life.<sup>7</sup> Further work explained the dissolution of  $\text{Mn}^{2+}$  to be a result of the disproportionation reaction  $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$ , where  $\text{Mn}^{2+}$  ions are highly soluble in organic electrolytes, which causes the reaction to carry on. Moreover, it was shown that higher cycling temperatures enhance this dissolution process.<sup>8–10</sup> Subsequently, Komaba *et al.*<sup>11</sup> showed that the presence of  $\text{Mn}^{2+}$  cations, in the electrolyte of a  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /graphite cell, induces high capacity losses during cycling. They suggested that this could be due to the deposition of metallic manganese and manganese compounds on the graphite electrode surface, respectively promoting the electrolyte degradation and increasing the electrode impedance.

Therefore, in order to better understand the capacity losses, these first results were followed by several studies aiming at a more precise characterization of the surface layers (or Solid Electrolyte Interphase: SEI) formed at the graphite electrode/electrolyte interface, within  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /graphite cells. Xiao

<sup>a</sup>IPREM, Équipe Chimie Physique, UMR 5254 UPPA/CNRS, Technopôle Hélio parc, 2 avenue du Président Angot, 64000 Pau, France. E-mail: herve.martinez@univ-pau.fr

<sup>b</sup>SAFT, 111-113 Boulevard Alfred Daney, 33000 Bordeaux, France

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c7ta02529g

*et al.*<sup>12</sup> showed the presence of metallic manganese nanoparticles, precisely at the graphite electrode/electrolyte interface, to which they attributed the formation of a thick SEI, responsible for the capacity fade and an increase of the cell polarization. However, Zhan *et al.*<sup>13</sup> did not observe metallic manganese. By contrast, they explained that  $Mn^{2+}$  ions can directly diffuse into the SEI layer through metathesis reactions (ion exchange) with mobile  $Li^+$  ions and consequently hinder further  $Li^+$  diffusion, inducing capacity losses. Another description was reported by Ochida *et al.*<sup>14</sup> who showed the presence of metallic manganese particles on the graphite electrode surface, which are partially oxidized under open-circuit conditions and are responsible for an increase of the  $Li^+$  ion transfer resistance. In addition, Shin *et al.*<sup>15</sup> also detected the presence of manganese inside graphite, thus showing the possible co-intercalation of manganese cations, which could hinder  $Li^+$  ion diffusion and cause a surface disordering of graphite.

To get rid of these drawbacks, two complementary approaches have been considered: the use of an electrolyte additive such as Vinylene Carbonate (VC) in order to stabilize the SEI or the use of another active material such as  $Li_4Ti_5O_{12}$  instead of graphite for the negative electrode material. On one hand, Ochida *et al.*<sup>14</sup> showed that the high resistance to  $Li^+$  ion transfer of the SEI in LMO/graphite cells can be reduced by the use of the VC additive. On the other hand, using LTO material instead of graphite as a negative electrode material enhances the capacity retention<sup>13</sup> and high rate capabilities, at the expense of a reduced energy density. However, the cycling of LMO/LTO cells at 60 °C revealed gas generation (mainly  $H_2$ ), along with capacity fading, which seems to be originated mainly from the LTO electrode.<sup>16</sup> Recently, Nordh *et al.*<sup>17</sup> studied the electrode/electrolyte interfaces of LTO/LMO cells operating at room temperature, performing hard X-ray photoelectron spectroscopy and near edge X-ray absorption fine structure, which revealed the presence of a mixture of +II and +III Mn cations at the LTO electrode surface. Nevertheless, concerning higher cycling temperatures, the behavior of electrode/electrolyte interfaces within LMO/LTO cells and its impact on electrochemical performances remain unclear.

For the first time, electrode/electrolyte interfaces were investigated in a LMO/LTO cell operating at 60 °C, with a VC-containing electrolyte. As it has been shown that the SEI is mainly formed during the first cycles,<sup>18</sup> this study was focused on the evolution of the interfacial layers between the first and the tenth cycle, in relation with electrochemical data. Note that the possible influence of the gassing effect upon electrochemical performances is of course of interest, but is outside of the scope of this paper. Such study would moreover justify in itself the writing of another article. LMO/LTO cells were assembled within a three-electrode setup, using metallic lithium as a reference, in order to monitor independently both electrode potentials. The cells were galvanostatically cycled at a C/10 rate. The electrodes were analyzed by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) in order to characterize the chemical environments at the LMO and LTO electrode surfaces. Additional measurements were performed by Scanning Auger Microscopy

(SAM), allowing the acquisition of elemental mappings of the electrode surfaces and by Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS), providing access to in-depth elemental and molecular information about the interfacial layers through depth-profiling experiments.

## Experimental

### Coin cell composition and assembly

Electrodes were provided by SAFT company and their compositions are summarized in Table 1. The liquid electrolyte was a mixture of ethylene carbonate (EC) and dimethyl carbonate (DMC) (1 : 1 in volume), containing  $LiPF_6$  as lithium salt (1 mol  $L^{-1}$ ) and vinylene carbonate additive (1% in weight). LMO/LTO cells were assembled in a three electrodes setup. A small piece of metallic lithium isolated from the electrodes by separators and attached to an outgoing isolated inox wire was used as a reference electrode, in order to monitor independently the potentials of both electrodes. Coin cells were assembled in a glovebox under an argon atmosphere with a low  $H_2O/O_2$  level (<2 ppm).

### Galvanostatic cycling and sample preparation

The cells were cycled at 60 °C (in a thermostatic oven) under galvanostatic mode at a C/10 rate from open circuit voltage with a Biologic MPG2 apparatus. Cycling experiments were controlled through LTO electrode potential between 1.0 V and 2.0 V. The coin cells were then opened in a glovebox with a low  $H_2O/O_2$  level (<2 ppm) and LTO electrodes were carefully separated from the rest of the cell components. LTO and LMO electrodes were rinsed in a large excess of DMC in order to remove the remaining traces of the electrolyte. Several samples were cut from the same electrode for analysis by X-ray photoelectron spectroscopy, scanning Auger microscopy and time-of-flight secondary ion spectrometry.

### Surface analysis

**X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).** XPS analyses were conducted with a Kratos Axis Ultra DLD spectrometer (Kratos Analytical Ltd, Manchester, UK) using focused monochromatized Al-K $\alpha$  radiation ( $h\nu = 1486.6$  eV). The samples were transferred from the glovebox to the XPS spectrometer with a transfer vessel. To prevent any moisture or air exposure of the samples, the XPS spectrometer was directly connected to an argon dry box working at low  $H_2O/O_2$  levels (<10 ppm through a fast load transfer chamber). The analysis chamber conditions were held constant under ultra-high vacuum (pressure <  $2 \times 10^{-7}$  Pa). Survey spectra (wide energy range from  $-5.0$  eV to 1200.0 eV BE) were recorded at a constant pass energy (PE) of 160 eV and core ionization peaks were recorded at a constant PE of 20 eV, both in large area mode analysis (ellipsoidal area of  $300 \times 700$  mm<sup>2</sup>) at a power of 100 W (10 mA/10 kV). The peak fitting was processed with a non-linear Shirley-type background and the mathematical components were optimized by a weighted least-squares fitting method using 70% Gaussian and 30% Lorentzian line shapes, except for the manganese

Table 1 Electrode composition, percentage in weight (wt%)

	Active material	Carbonaceous additive	Binder
LTO electrode	LTO powder (85 wt%)	Carbon black (10 wt%)	PVdF (5 wt%)
LMO electrode	LMO powder (91.3 wt%)	Carbon black (4.2 wt%)	PVdF (4.5 wt%)

spectra. Indeed, Mn 2p spectra fitting and interpretation are complex due to the multiplet splitting arising from the presence of unpaired electrons in its electronic configuration, inducing asymmetric shapes and close binding energies even for different oxidation states.<sup>19</sup> Therefore, the fitting was obtained using the Mn 2p envelopes of reference compounds in which manganese presents only one oxidation state: Mn<sup>4+</sup> in MnO<sub>2</sub> and Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> and Mn<sup>3+</sup> in Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The spectral calibration was done by re-scaling the experimental profiles based on the CF<sub>2</sub> component (290.7 eV) originated from the PVdF binder in C 1s core peaks. XPS spectra acquired prior and after high resolution analysis were carefully compared in order to control the absence of any sample degradation under irradiation. The quantification was performed with CasaXPS processing software (CasaXPS Ltd, Teignmouth, UK) using Kratos relative sensitivity factors.

**Scanning Auger Microscopy (SAM) and Scanning Electron Microscopy (SEM).** SEM and SAM analyses were carried out with a JEOL JAMP 9500F Auger spectrometer (JEOL Ltd, Tokyo, Japan) working under UHV conditions (pressure < 2 × 10<sup>-7</sup> Pa). The samples were transferred from the glovebox to the Auger spectrometer with a transfer vessel. SEM images were recorded using ×15 000 magnification and the following probe conditions: 10 kV acceleration voltage and a current of 5 nA, which allowed the prevention of any sample degradation. Scanning Auger acquisitions were performed in constant analyser energy (CAE) mode to enable defining the useful energy width needed to obtain a significant peak background-intensity difference with respect to the Auger transition and the background shape. The sample holder configuration was fixed at 30° and multi-detection conditions were used (7 channeltrons on duty). An “auto probe tracking” correction was used to control and compensate for the drift. The SAM and SEM images were recorded after each frame sequence and compared with an initial reference image to evaluate the total drift. The elemental mappings were processed with the software provided by JEOL. The concentration of each element was identified by a scale of colors (ranging from black for no signal to white for the maximum of the signal) independent for each element.

**Time-of-Flight Secondary Ion Spectrometry (ToF-SIMS).** For ToF-SIMS analysis a PHI TRIFT V nanoToF II (Physical Electronics, Chanhassen (MN), US) equipped with a 30 kV Au-LMIG was used. The samples were transferred from the glovebox to the ToF-SIMS spectrometer with a transfer vessel. The LMIG was set to deliver Au<sup>+</sup> species providing a DC-current of 12 nA. Charge compensation was maintained *via* low energy electrons and Ar<sup>+</sup> ions. Sputter depth profiling was performed with a 1 kV

Ar<sup>+</sup> gas gun (DC current of 80 nA). The sputter area was set to 200 × 200 μm<sup>2</sup> while an analytical field-of-view was set to 50 × 50 μm<sup>2</sup> centered in the middle of the sputter crater. Data processing was performed with ToF-DR software provided by PHI. All positive polarity mass spectra were calibrated using Li<sub>2</sub>F<sup>+</sup>, Li<sub>3</sub>F<sub>2</sub><sup>+</sup>, Ti<sup>+</sup>, and TiO<sup>+</sup>.

## Results and discussion

### Electrochemical results

Galvanostatic curves obtained in the first cycle are presented in Fig. 1. The evolution of each electrode potential ( $E_{LTO}$  and  $E_{LMO}$ ) vs. Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup> is displayed together with the evolution of the cell

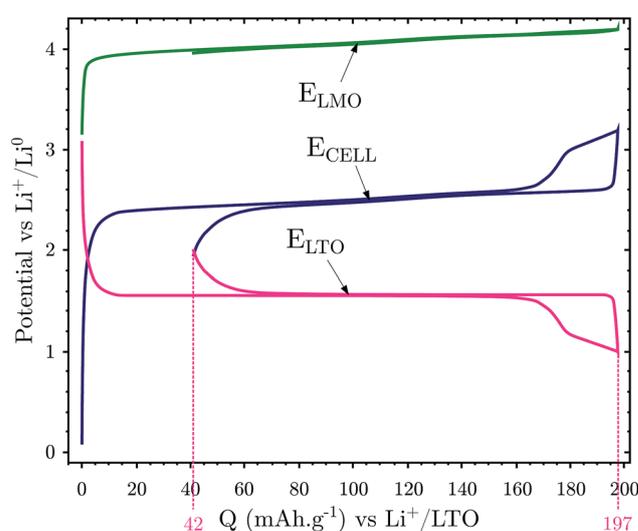


Fig. 1 Galvanostatic curves of the LMO/LTO cell in the first cycle, displaying the potentials of the LTO electrode vs. Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup> ( $E_{LTO}$ ), of the LMO electrode vs. Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup> ( $E_{LMO}$ ) and the cell voltage ( $E_{CELL}$ ).

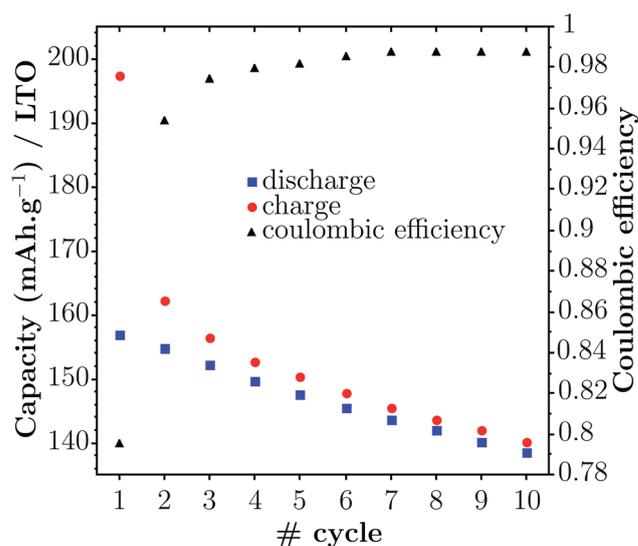


Fig. 2 Charge and discharge capacities (left Y axis) and coulombic efficiency (right Y axis) for the first ten galvanostatic cycles.

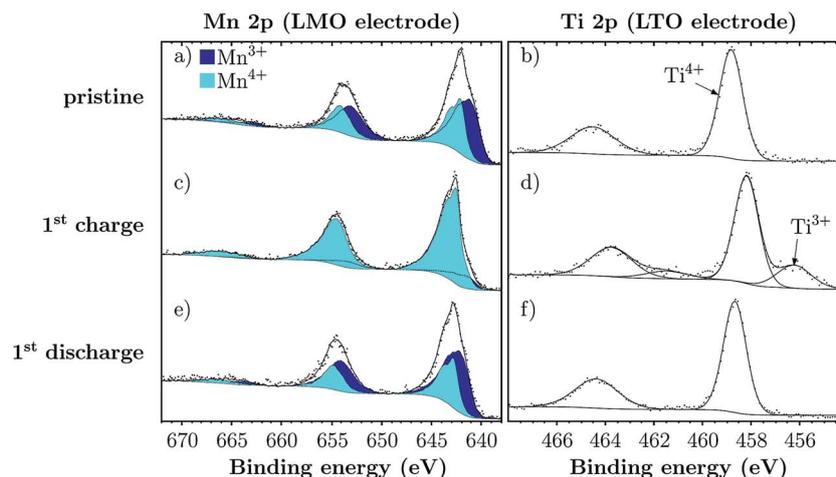


Fig. 3 Mn 2p XPS spectra of the LMO positive pristine electrode (a), of the cycled LMO positive electrodes at the end of the first charge (c) and at the end of the first discharge (e); Ti 2p XPS spectra of the LTO negative pristine electrode (b) and of the cycled LTO negative electrodes at the end of the first charge (d) and at the end of the first discharge (f).

voltage ( $E_{\text{cell}}$ ), on the basis of the LTO electrode capacity. An irreversible capacity loss of  $42 \text{ mA h g}^{-1}$  is observed after the first cycle, indicating that  $\text{Li}^+$  ions are irreversibly consumed by side reactions involving electrolyte species (salt, solvents, and

additive) degradation, responsible for the surface layer formation.

Moreover, during the first ten cycles, both the charge and discharge capacities decrease and converge toward the same value (Fig. 2). This observation indicates a decrease of the cell

Table 2 Binding energies (BE) and atomic concentrations (at%) of the different chemical environments, identified by XPS at the surface of the pristine LMO electrode and at the surface of the LMO electrodes cycled until the first charge and until the first discharge (only P 2p<sub>3/2</sub> and maxima of Mn 2p envelopes binding energies are specified)

Orbital	Pristine electrode		First charge		First discharge		Assignment
	BE (eV)	at%	BE (eV)	at%	BE (eV)	at%	
Li 1s	53.6	1.6	54.3	0.7	54.2	1.2	Li (LMO)
			56.1	1.1	55.9	1.1	Lithiated species
				1.8		2.3	
P 2p			134.2	0.4	134.0	0.1	Phosphates
			135.3	1.0	135.1	0.2	Fluorophosphates
			136.7	1.4	136.6	0.4	LiPF <sub>6</sub>
				2.8		0.7	
				63.6		63.9	
C 1s	284.3	25.0	284.9	24.5	284.9	24.1	Carbon black
			285.1	11.3	285.6	7.4	C-C/C-H
			286.2	11.3	286.1	9.8	CH <sub>2</sub> (PVdF)
			286.8	5.0	286.8	6.4	C-O
			288.0	2.7	288.0	3.2	C=O
			289.1	1.0	289.2	1.6	O-C=O
			290.7	11.3	290.7	9.8	CF <sub>2</sub> (PVdF)
			291.8	0.6	292.1	0.9	CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> (PVdF)
				68.2		63.6	
O 1s	529.5	3.6	530.3	1.5	530.2	1.4	O (LMO)
			531.4	3.7	532.1	2.5	O=C/C-O-Li
			532.8	1.1	533.3	2.2	C-O-C
				8.4	534.6	1.3	O-P/C-O-C
Mn 2p	641.2	1.3	641.6	0.1	642.2	0.6	Mn <sup>3+</sup> (LMO)
			642.1	0.9	642.6	1.0	Mn <sup>4+</sup> (LMO)
				2.2		1.1	
F 1s	687.8	18.6	685.0	1.1	685.0	1.2	LiF
			686.1	3.8	686.1	3.7	F-P
			687.7	17.7	687.7	18.5	CF <sub>2</sub> (PVdF)
			689.2	1.1	689.4	0.9	CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> (PVdF)
				19.7		23.5	
						24.2	

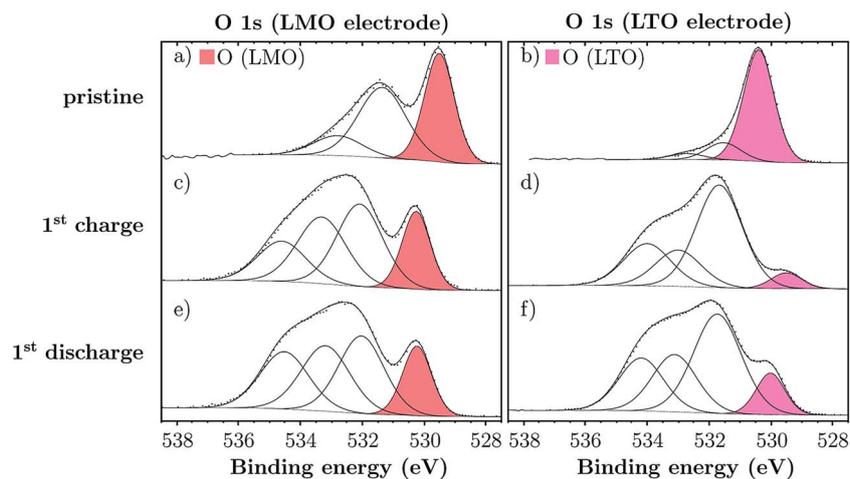


Fig. 4 O 1s XPS spectra of the pristine electrodes (a and b) and of the electrodes cycled until the end of the first charge (c and d) and until the end of the first discharge (e and f); spectra of LMO electrodes are presented on the left and spectra of LTO electrodes are presented on the right.

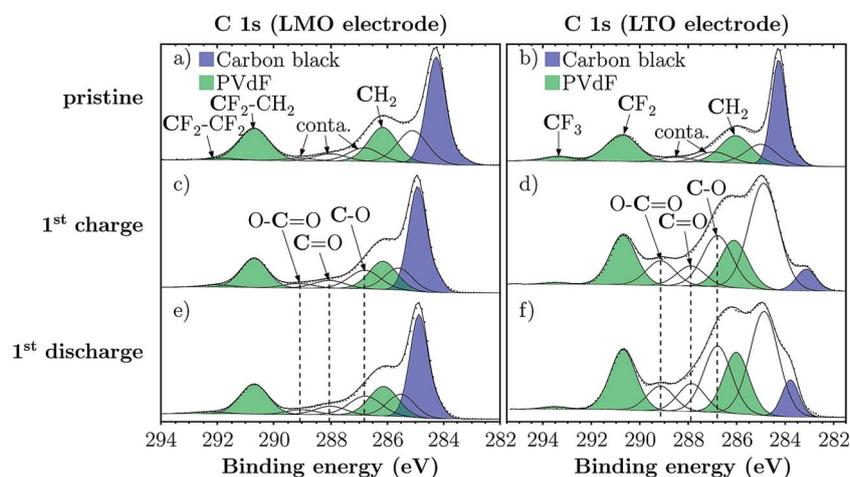


Fig. 5 C 1s XPS spectra of the pristine electrodes (a and b), and of the electrodes cycled until the end of the first charge (c and d) and until the end of the first discharge (e and f); spectra of LMO electrodes are presented on the left and spectra of LTO electrodes are presented on the right.

capacity and a decrease of the irreversible capacity loss per cycle. As a result, the coulombic efficiency reaches 95.4% in the second cycle and appears to tend toward a fixed value. This trend can be interpreted as a gradual passivation of the electrodes, due to the formation of surface layers. To ulteriorly describe the underlying electrochemical process involved in the battery operation and leading to the surface layer formation, surface analysis characterization techniques are used.

### Surface analysis

**Pristine LMO positive electrode.** The Mn 2p spectrum of the pristine LMO electrode is presented in Fig. 3a. It displays two component-doublets, due to the spin-orbit splitting. The envelope maxima for each component-doublet, located at 641.2 eV and 642.1 eV, are respectively attributed to Mn<sup>3+</sup> and Mn<sup>4+</sup> type ions of the LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> material.<sup>20</sup> A slight excess of Mn<sup>3+</sup> (59% Mn<sup>3+</sup> and 41% Mn<sup>4+</sup>) compared to the expected theoretical 1 : 1 ratio is observed (Table 2).

The O 1s spectrum (Fig. 4a) displays one main component located at 529.5 eV (3.6 at%), characteristic of the O<sup>2-</sup> anions of the LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> material.<sup>21</sup> Moreover, two components at 531.4 eV (attributed to O-H or O=C chemical environments or oxygen anions from the extreme surface with deficient coordination, 3.7 at%) and 532.8 eV (C-O-C, 1.1 at%) are attributed to surface adsorbed species.<sup>17,22-24</sup>

The C 1s spectrum (Fig. 5a) comprises one main component located at 284.3 eV (25.0 at%), characteristic of carbon black, whose high intensity is related to its high specific surface. The three components at 286.2 eV (attributed to the CH<sub>2</sub> chemical environment, 11.3 at%), 290.7 eV (CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, 11.3 at%) and 291.8 eV (CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>, 0.6 at%) evidence the presence of the PVdF binder at the extreme surface.<sup>25</sup> The four other components at 285.1 eV (C-C/C-H, 11.3 at%), 286.8 eV (C-O, 5.0 at%), 288.0 eV (C=O, 2.7 at%) and 289.1 eV (O-C=O, 1.0 at%) are due to surface adsorbed species.

The F 1s spectrum (Fig. 6a) displays two components, one located at 687.8 eV (18.6 at%) corresponding to the CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>

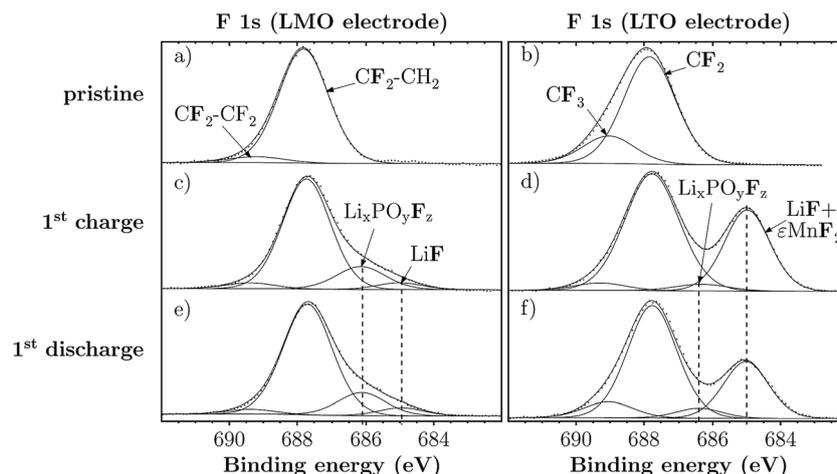


Fig. 6 F 1s XPS spectra of the pristine electrodes (a and b), and of the electrodes cycled until the end of the first charge (c and d) and until the end of the first discharge (e and f); spectra of LMO electrodes are presented on the left and spectra of LTO electrodes are presented on the right.

chemical environment and one located at 689.2 eV (1.1 at%), corresponding to the  $\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2$  environment, both of which originated from the PVdF binder. The experimental ratios

$$\frac{\text{at}[\text{CH}_2 - \text{CF}_2 - \text{CH}_2]}{\text{at}[\text{CH}_2 - \text{CF}_2 - \text{CH}_2]} = 1.6 \quad \text{and} \quad \frac{\text{at}[\text{CH}_2 - \text{CF}_2 - \text{CH}_2]}{\text{at}[\text{CH}_2 - \text{CF}_2 - \text{CH}_2]} = 1.8$$

are consistent with this assignment.

Table 3 Binding energies (BE) and atomic concentrations (at%) of the different chemical environments identified by XPS at the surface of the pristine LTO electrode and at the surface of the LTO electrodes cycled until the first charge and until the first discharge (only P 2p<sub>3/2</sub>, Ti 2p<sub>3/2</sub> and maxima of Mn 2p envelopes binding energies are specified)

Orbital	Pristine electrode		First charge		First discharge		Assignment		
	BE (eV)	at%	BE (eV)	at%	BE (eV)	at%			
Li 1s	55.0	1.8	54.0	1.4	54.6	1.9	Li (LTO)		
			55.7	10.9	55.7	7.9	Lithiated species		
P 2p			133.6	0.9	133.4	0.6	Phosphates		
			134.7	0.5	134.4	0.6	Fluorophosphates		
			136.5	0.2	136.2	0.2	LiPF <sub>6</sub>		
				1.6		1.4			
				12.3		9.8			
C 1s	284.3	22.9	283.1	2.0	283.8	2.8	Carbon black		
			285.0	8.6	284.9	13.1	C-C/C-H		
			286.1	12.0	286.1	6.1	CH <sub>2</sub> (PVdF)		
			286.9	4.7	286.8	7.1	C-O		
					287.9	2.7	287.9	3.3	C=O
					289.2	3.3	289.2	2.9	O-C=O
					290.7	12.0	290.7	6.1	CF <sub>2</sub> (PVdF)
					293.4	1.9	293.5	0.3	CF <sub>3</sub> (PVdF)
Ti 2p	459.0	2.2	456.2	0.1			Ti <sup>3+</sup> (LTO)		
			458.2	0.4	458.7	1.2	Ti <sup>4+</sup> (LTO)		
				0.5		1.2			
O 1s	530.4	5.2	529.5	1.2	530	2.3	O (LTO)		
			531.5	0.9	531.7	9.3	O=C/C-O-Li		
			532.7	0.3	533.1	5.0	C-O-C		
				6.5	534.2	4.7	O-P/C-O-C		
Mn 2p				21.2		21.4			
			641.3	1.1	641.3	0.6	MnF <sub>2</sub>		
			685.0	7.2	685.0	5.9	LiF/MnF <sub>2</sub>		
			686.3	0.7	686.4	1.1	Fluorophosphates		
			687.9	20.0	687.8	12.4	CF <sub>2</sub> (PVdF)		
			689.0	5.2	689.3	0.7	689.1	1.8	CF <sub>3</sub> (PVdF)
Mn 3s		25.2	ΔMn 3s		ΔMn 3s				
			6.5 eV		6.3 eV				

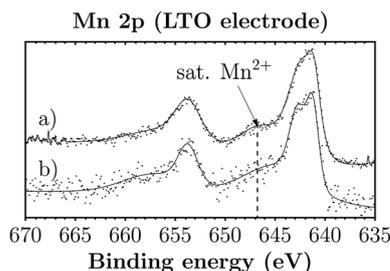


Fig. 7 XPS Mn 2p spectra of the LTO negative electrode at the end of the first charge (a) and at the end of the first discharge (b).

**Pristine LTO negative electrode.** The Ti 2p spectrum (Fig. 3b) is composed of one component-doublet due to the spin-orbit coupling, whose binding energy (Ti 2p<sub>3/2</sub> = 459.0 eV) is characteristic of Ti<sup>4+</sup> cations in oxygen and lithium environments, found in the LTO material.<sup>26</sup> The O 1s spectrum (Fig. 4b) displays one main component located at 530.4 eV (5.2 at%), characteristic of the LTO material and two other minor components located at 531.5 eV (O–H or O=C chemical environment, accounting for 0.9 at%) and 532.7 eV (C–O–C, 0.3 at%) attributed to adsorbed species. The C 1s spectrum (Fig. 5b) comprises one main component located at 284.3 eV (22.9 at%) characteristic of carbon black. The three components at 286.1 eV (CH<sub>2</sub>, 12.0 at%), 290.7 eV (CF<sub>2</sub>, 12.0 at%) and 293.4 eV (CF<sub>3</sub>, 1.9 at%) correspond to the chemical environments of the PVdF binder. The components at 286.9 eV (C–O, 4.7 at%) and 288.5 eV (O–C=O, 2.3 at%) arise from the presence of adsorbed species. The F 1s spectrum (Fig. 6b) displays two components, located at 687.9 eV (attributed to the CF<sub>2</sub> chemical environment, accounting for 20.0 at%) and at 689.0 eV

(CF<sub>3</sub>, 5.2 at%) coming from the PVdF binder. The experimental ratios  $\frac{\text{at}\%[\text{CF}_2]}{\text{at}\%[\text{CF}_3]} = 1.7$  and  $\frac{\text{at}\%[\text{CF}_3]}{\text{at}\%[\text{CF}_2]} = 2.7$  are consistent with this assignment.

#### Cycled electrodes

**First charge.** The charging state of the battery can be monitored through the analysis of the oxidation state of transition metal cations in LTO (Ti<sup>4+</sup>/Ti<sup>3+</sup>) and LMO (Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup>) materials.

After the first charge, manganese is mainly detected in a +IV oxidation state. Two mechanisms can be invoked to explain this change: the useful redox process involving the oxidation of Mn<sup>3+</sup> ions into Mn<sup>4+</sup> consecutive to delithiation or the disproportionation reaction leading to the formation of Mn<sup>2+</sup> and Mn<sup>4+</sup> from the Mn<sup>3+</sup> ions. Nevertheless, based on Zhan *et al.* work,<sup>13</sup> the capacity loss attributed to the loss of active Mn<sup>3+</sup> ions is negligible. Therefore, it can be stated that a majority of Mn<sup>3+</sup> cations are oxidized to Mn<sup>4+</sup> (Fig. 3c), hence representing 91% of the total manganese (Table 2). This observation evidences the delithiation process of the positive electrode.

Moreover, in the O 1s spectrum (Fig. 4c), the intensity of the component characteristic of the LMO material decreases compared to that of the pristine electrode (from 3.6 at% to 1.5 at%) (Table 2). Note that this component undergoes shifts which are attributed to charging effects, resulting from the difference of electronic conductivity between the different species present at the electrode surface.<sup>27</sup> Similar shifts are also observed for the carbon black and for the other components of the two active materials. Furthermore, three new components appear in the spectrum, at 532.1 eV (O=C or C–O–Li chemical environments, accounting for 2.5 at%), 533.3 eV (C–O–C, 2.2

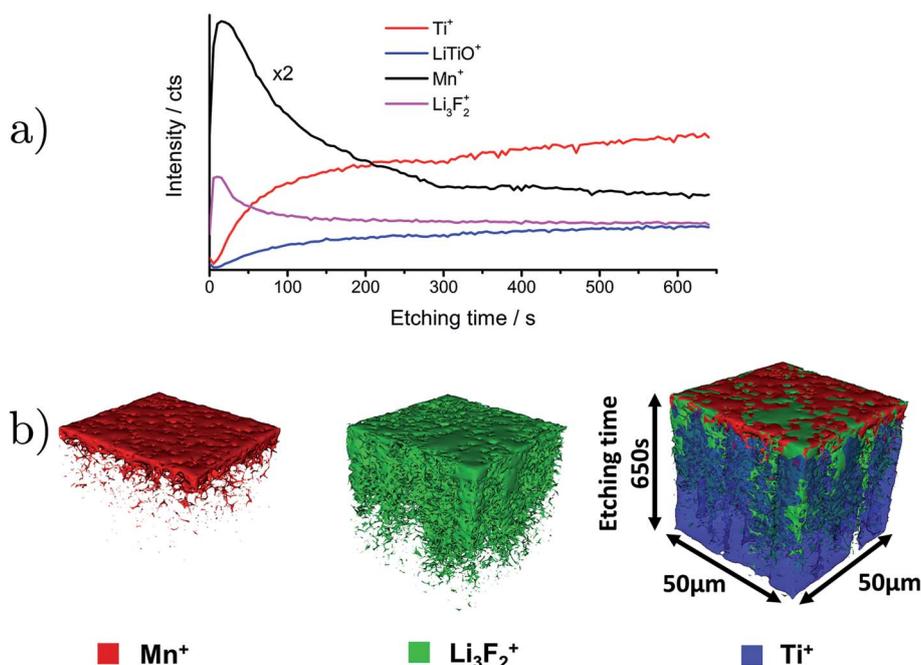


Fig. 8 (a) ToF-SIMS depth profile of positive secondary ions Ti<sup>+</sup>, LiTiO<sup>+</sup>, Mn<sup>+</sup> and Li<sub>3</sub>F<sub>2</sub><sup>+</sup>, (b) 3D image reconstruction of the distribution of Ti<sup>+</sup> (blue), Mn<sup>+</sup> (red) and Li<sub>3</sub>F<sub>2</sub><sup>+</sup> (green) over a 50 μm × 50 μm field of view and function of the etching time (650 s), after the first cycle.

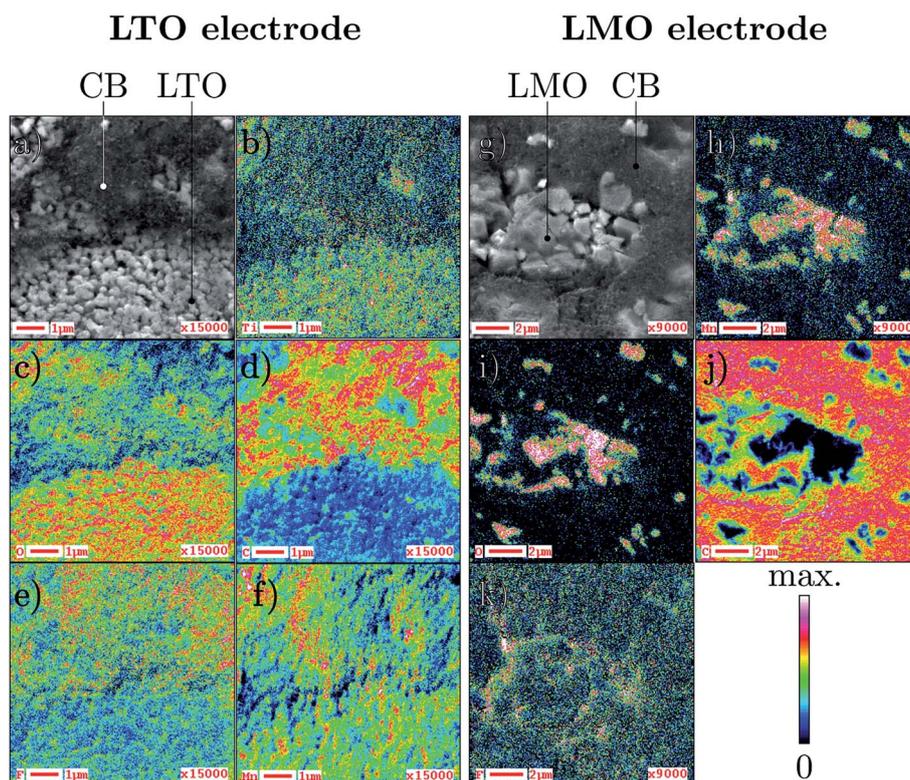


Fig. 9 SEM image (a) and SAM elemental mappings of titanium (b), oxygen (c), carbon (d), fluorine (e) and manganese (f) of the LTO electrode surface after the first charge; SEM image (g) and SAM elemental mappings of manganese (h), oxygen (i), carbon (j), and fluorine (k) of the LMO electrode surface after the first charge.

at%) and 534.6 eV (O–P or C–O–C, 1.3 at%).<sup>28,29</sup> In the C 1s spectrum (Fig. 5c), the intensity of the carbon black component remains similar to that of the pristine electrode one. However, the intensity of the components located at 286.8 eV and 289.2 eV slightly increases (from 5.0 at% to 6.4 at% and from 1.0 at% to 1.6 at%, respectively) evidencing the deposition of organic species (polyethylene oxide (PEO) and oxalates), in agreement with O 1s spectra. Two additional components are also detected in the F 1s spectrum (Fig. 6c), one located at 685.0 eV indicating the presence of LiF (1.1 at%) and one located at 686.1 eV indicating the presence of fluorophosphates (3.8 at%).<sup>30</sup>

Simultaneously, at the negative electrode side, in the Ti 2p spectrum (Fig. 3d), a new component-doublet is observed at lower binding energy (Ti 2p<sub>3/2</sub> = 456.2 eV), characteristic of Ti<sup>3+</sup> cations, which evidences the lithium insertion into the LTO material. Furthermore, in the O 1s spectrum (Fig. 4d), the intensity of the LTO component decreases compared to the pristine electrode, from 5.2 at% to 1.2 at% (Table 3). Note that this decrease is more pronounced, compared to the one concerning the LMO component in the respective O 1s spectrum. Moreover, three new components are detected at 531.7 eV (O=C or C–O–Li chemical environments, accounting for 11.3 at%), 533.0 eV (C–O–C, 4.0 at%) and 534.0 eV (O–P or C–O–C, 4.8 at%). In the C 1s spectrum (Fig. 5d), the intensity of the carbon black component drops from 22.9 at% to 2.0 at%. Moreover, the intensity of the component at 286.8 eV increases (from 4.7 at% to 7.1 at%) while two new components are detected at 287.9 eV

(attributed to the C=O chemical environment, accounting for 2.7 at%) and 289.2 eV (O–C=O, 3.3 at%). These changes evidence the deposition of new species, namely oxalates and PEO, at the electrode surface. In the F 1s spectrum (Fig. 6d) two new components are observed at 685.0 eV (7.2 at%) and 686.3 eV (F–P, 0.7 at%). Note that manganese is detected at the surface of the LTO electrode, which originated from a dissolution at the positive electrode. The envelope of the Mn 2p spectrum detected at the negative electrode surface (Fig. 7) displays a maximum at 641.3 eV together with a satellite, both characteristic of Mn<sup>2+</sup> cations.<sup>19</sup> Moreover, the multiplet splitting observed in the Mn 3s spectrum (data not shown), around 6.3 eV (Table 3), indicates that the manganese probably originated from MnF<sub>2</sub>, according to the measurements of Carver *et al.*<sup>31</sup> and in agreement with Nordh *et al.* observations. Therefore, the F 1s component at 685.0 eV (Fig. 6d) results from a contribution of MnF<sub>2</sub> (2 × at% [Mn<sup>2+</sup>] = 2.2 at%) and LiF (5.0 at%) (Table 3). Note that, contrary to previous results obtained for LMO/graphite cells, the presence of metallic manganese cannot be evidenced.

In conclusion, during the first charge, both electrodes are covered by surface layers, the Solid Electrolyte Interphase (SEI) on the negative electrode and the Electrode Electrolyte Interphase (EEI) on the positive electrode. Their compositions are similar and consist of both organic species (oxalates and PEO) and inorganic ones (LiF and fluorophosphates). However, at the end of the first charge, the intensity of the components

characteristic of LTO and LMO materials in O 1s spectra, together with the intensity of the carbon black components in C 1s spectra, indicates that the SEI is thicker than the EEI, as previously reported.<sup>32</sup> Furthermore,  $\text{MnF}_2$  is detected in the SEI, which originated from the migration of  $\text{Mn}^{2+}$  cations dissolved at the positive electrode side.

For more detailed information about the manganese dissolution phenomena during cycling of LTO vs. LMO, we used time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS). Complementary to XPS, ToF-SIMS is highly suitable to access spatially resolved information about the low amounts of manganese species within the SEI layer because of its superior sensitivity and imaging capability. In combination with sputter depth profiling, additional information about the in-depth distribution can be obtained. Fig. 8a shows the depth profile in the positive polarity for the LTO electrode cycled vs. LMO for the first cycle. Herein, the signal of  $^{55}\text{Mn}^+$  is gradually decreasing, going from the surface of the SEI to the bulk of the electrode. The  $\text{LiTiO}^+$  or  $\text{Ti}^+$  species, representing the active LTO material, shows an opposing trend to manganese. This clearly confirms that the manganese species are accumulated only at the topmost surface layers of the electrode and not diffusing into the bulk active material itself. The profile of  $\text{Li}_3\text{F}_2^+$  shows a similar trend to that of manganese. Nevertheless the decrease of the concentration of this secondary ion species is not as pronounced as that for the manganese species, indicating its presence also in deeper layers. This secondary ion is basically related to LiF and is a quite prominent SEI compound due to salt decomposition reactions of  $\text{LiPF}_6$ . To verify the depth-dependent spatial distribution of the discussed species, we investigated the 3D distribution of the respective secondary ions by evaluating the imaging information obtained during depth-profiling. Fig. 8b shows the isosurface models for the secondary ions  $\text{Mn}^+$  (red) and  $\text{Li}_3\text{F}_2^+$  (green). Additionally a model of both components together with the bulk active material component, represented by  $\text{Ti}^+$  (blue), is displayed. The  $x$ - $y$  dimensions are  $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$  according to the set value for the field-of-view. The  $z$ -axis represents the depth reached during a total etching time of 650 s. For a better visibility this axis is overdimensioned in comparison to the other two axes. Furthermore the opacity for  $\text{Ti}^+$  (blue) was changed to allow a parallel view of the other two components. Regarding the distribution of the manganese (red), we can identify a uniform distribution, concentrated mostly on the topmost surface layer. In contrast to this, the  $\text{Li}_3\text{F}_2^+$  (green) species is also located in deeper layers as was stated before. A superimposition of both species with the  $\text{Ti}^+$  as a species representing the bulk corroborates this finding also in 3D space. Moreover, it can be stated that for both  $\text{Mn}^+$  and  $\text{Li}_3\text{F}_2^+$ , the concentration of the species is rather homogeneous over the surface. The ToF-SIMS results of the cells cycled for one and ten cycles are identical in terms of trend. Therefore, the SEI seems to be stable from the first cycle. This is in good agreement with the coulombic efficiency evolution, which indicates the passivation of the electrodes after the first cycle.

Furthermore, SEM images and SAM elemental mappings (Fig. 9) were obtained on the surface of LTO and LMO electrodes

after the first charge, in order to describe the spatial distribution of SEI species at the electrodes surface.

Concerning the LTO electrode, the SEM image (Fig. 9a) reveals two areas: the top half image is a carbon black rich area while the bottom half image is a LTO rich area. The titanium mapping (Fig. 9b) confirms the location of LTO particles. As expected, the oxygen mapping (Fig. 9c) shows the presence of oxygen where the LTO particles are located. However, oxygen is also detected besides the LTO particles (weak blue/green signal), showing the presence of oxygenated species thus evidencing the SEI formation. Similarly, the carbon mapping (Fig. 9d) shows the presence of carbon where the carbon black is located but also apart from those areas (weak blue signal), confirming the SEI formation. According to XPS analysis, the fluorine signal originates from both PVdF binder and SEI fluorinated species (LiF and phosphates). Moreover, in a previous study<sup>26</sup> we show that the PVdF distribution is rather homogeneous at the electrode surface. Therefore, in the fluorine mapping (Fig. 9e), the area with more signal, corresponding to the carbon black, indicates a higher amount of fluorinated species from the SEI. In contrast, the manganese mapping (Fig. 9f) seems to indicate a relatively homogeneous distribution over the LTO electrode surface.

Regarding the LMO electrode, the SEM image (Fig. 9g) reveals LMO particles embedded in carbon black agglomerates. The maxima of signals in manganese and oxygen mappings (Fig. 9h and i) overlap and correspond to the presence of LMO particles. Similarly, the carbon mapping (Fig. 9j) distinctly shows the presence of carbon black outside of the LMO particles. The fluorine mapping displays a relatively homogeneous distribution (Fig. 9k). Therefore, it appears that the different elemental Auger signals essentially come from the electrode components and these observations do not allow evidencing the EEI formation, due to their low thickness, as previously revealed by XPS results.

*First discharge.* After the first discharge, the Mn 2p spectrum of the positive electrode (Fig. 3e) reveals that  $\text{Mn}^{4+}$  cations are partially reduced to  $\text{Mn}^{3+}$  and the ratio  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  is close to the pristine electrode one (60%  $\text{Mn}^{3+}$  and 40%  $\text{Mn}^{4+}$  (Table 2)). Moreover, O 1s, C 1s and F 1s spectra do not present any noticeable change, both in terms of binding energies and intensities of the components, compared to the end of the first charge (respectively Fig. 4c and e, 5c and e, and 6c and e). This behavior indicates that the layer on the positive electrode (EEI) is stable toward dissolution during the discharge.

Simultaneously, the Ti 2p peak of the negative electrode (Fig. 3f) displays only one component-doublet, characteristic of  $\text{Ti}^{4+}$  cations, showing the reversibility of the redox process. Furthermore, in the O 1s spectrum (Fig. 4f), the intensity of the LTO component increases from 1.2 at% to 2.3 at% (Table 3). This result is interpreted as a consequence of a partial dissolution of the SEI, which increases the amount of active material detected. In parallel the intensity of the component at 531.7 eV decreases from 11.3 at% to 9.3 at%, indicating the partial dissolution of oxalates, while the intensity of the one at 533.0 eV increases from 4.0 at% to 5.0 at%, indicating the deposition of more PEO species. Similarly, in the C 1s spectrum (Fig. 5f), the

intensity of the components attributed to the carbon black and PVdF ( $\text{CH}_2$  and  $\text{CF}_2$ ) slightly increases compared to the end of the first charge, respectively from 2.0 at% to 2.8 at% and from 6.1 at% to 6.8 at% (Table 3), indicating the thinning down of the SEI. Regarding the contribution of the SEI species in the spectrum, the intensity of two components increases, the one at 286.8 eV from 7.1 at% to 8.2 at% and the one at 287.9 eV from 2.7 at% to 3.3 at%, while the intensity of the third one at 289.2 eV decreases from 3.3 at% to 2.9 at%, which is consistent with the O 1s spectrum. Furthermore, the amount of manganese decreases from 1.1 at% to 0.6 at% (Table 3). This result implies that the amount of LiF and  $\text{MnF}_2$  detected at the surface of the LTO electrodes decreases during the discharge (respectively from 5.0 at% to 4.7 at% and from 2.2 at% to 1.2 at%, regarding the F 1s contribution).

In summary, the extraction and insertion of  $\text{Li}^+$  ions appears to be reversible; hence the capacity losses could be related to parasitic reactions leading to the formation of the SEI and EEI. Moreover, it appears that the EEI is stable while the SEI is slightly dissolved during the first discharge.

**Evolution of LMO/LTO cells after ten cycles.** The electrodes were analyzed after the tenth charge in order to observe the evolution of the electrode/electrolyte interfaces after several charge/discharge cycles. XPS spectra and related quantitative data are reported in the ESI.†

O 1s, C 1s and F 1s spectra of LMO and LTO electrodes obtained after the tenth charge (respectively Fig. S1, S2 and S3†) are similar to the ones obtained after the first discharge, both in terms of binding energies and intensities of the components.

Therefore, both the SEI and the EEI are mostly formed during the first charge, which explains the important irreversible capacity loss observed in the first cycle. The EEI appears to be stable toward dissolution from the first cycle. By contrast, as previously shown, the SEI is slightly dissolved and re-formed during the first cycle and probably during the following ones, causing lot smaller and decreasing capacity losses, characteristic of a gradual passivation of the electrode.

## Conclusions

In this work, electrode/electrolyte interfaces in a LMO/LTO Li-ion battery cycled at 60 °C were investigated by XPS, SAM and ToF-SIMS. Complementary results were obtained, allowing a thorough description of the interfacial layers formed on both electrodes.

XPS and SAM results indicate that during the first charge, the LMO electrode is covered by a thin layer (EEI) composed of small amounts of organic species (oxalates and polyethylene oxides), LiF, other degradation products and lithium salt residues ((fluoro)phosphates). The EEI does not present any significant change between the first charge and the first discharge, both in terms of thickness and chemical composition.

By contrast, the SEI formed on the LTO electrode during the first charge is thicker, which is due to higher amounts of LiF and organic species deposited. Furthermore, small amounts of  $\text{MnF}_2$  were detected in the SEI, which originated from the

manganese dissolution, occurring at the LMO electrode side. By contrast, no evidence of metallic manganese could be found. ToF-SIMS data show that the manganese is mainly located in the upper part of the SEI and SAM elemental mappings evidence the homogeneous distribution of manganese at the LTO electrode surface. Concerning the LiF concentration in the SEI, it also decreases from the upper part of the SEI to the region closer to the electrode surface. During the first discharge, the SEI thickness slightly decreases, which appears to be due to the partial dissolution of oxalates and  $\text{MnF}_2$ .

Finally, we showed that both EEI and SEI are similar after the first and the tenth charge. Moreover, while the EEI is stable toward dissolution from the first cycle, the SEI is slightly dissolved and reformed during the first cycle and probably during the following ones, as suggested by the electrochemical data, causing lot smaller and decreasing capacity losses, characteristic of a gradual passivation of the electrode.

This study contributes to the understanding of electrode/electrolyte interfaces in a LMO/LTO cell working at 60 °C during the first electrochemical cycles. The next project is to analyze the evolution of the interfacial layers after long cycling, which should require the use of cylindrical or prismatic cells, as the coin cell sealing would not withstand the gas pressure. Complementary measurements on gas release would also be of interest to further understand the phenomena occurring at these interfaces at high temperatures.

## References

- 1 J.-M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, 2001, **414**, 359–367.
- 2 I. Belharouak, Y.-K. Sun, W. Lu and K. Amine, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, **154**, A1083.
- 3 H. H. Joachin, S. Amiruddin, B. Li, T. D. Kaun, K. Amine and J. Prakash, *ECSS Trans.*, 2008, **11**, 13–18.
- 4 D. Guyomard, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, **139**, 937.
- 5 A. Du Pasquier, C. Huang and T. Spitler, *J. Power Sources*, 2009, **186**, 508–514.
- 6 J. M. Tarascon, E. Wang, F. K. Shokoohi, W. R. McKinnon and S. Colson, *J. Electrochem. Soc.*, 1991, **138**, 2859–2864.
- 7 J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, 1994, **141**, 1421.
- 8 M. M. Thackeray, P. J. Johnson, L. A. De Picciotto, P. G. Bruce and J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, 1984, **19**, 179–187.
- 9 A. Blyr, C. Sigala, G. Amatucci, D. Guyomard, Y. Chabre and J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, **145**, 194–209.
- 10 A. Du Pasquier, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, **146**, 428.
- 11 S. Komaba, N. Kumagai and Y. Kataoka, *Electrochim. Acta*, 2002, **47**, 1229–1239.
- 12 X. Xiao, Z. Liu, L. Baggetto, G. M. Veith, K. L. More and R. R. Unocic, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 10398.
- 13 C. Zhan, J. Lu, A. Jeremy Kropf, T. Wu, A. N. Jansen, Y.-K. Sun, X. Qiu and K. Amine, *Nat. Commun.*, 2013, **4**, 2437.
- 14 M. Ochida, Y. Domi, T. Doi, S. Tsubouchi, H. Nakagawa, T. Yamanaka, T. Abe and Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.*, 2012, **159**, A961–A966.
- 15 H. Shin, J. Park, A. M. Sastry and W. Lu, *J. Power Sources*, 2015, **284**, 416–427.

- 16 I. Belharouak, G. M. Koenig, T. Tan, H. Yumoto, N. Ota and K. Amine, *J. Electrochem. Soc.*, 2012, **159**, A1165–A1170.
- 17 T. Nordh, R. Younesi, M. Hahlin, R. F. Duarte, C. Tengstedt, D. Brandell and K. Edström, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 3206–3213.
- 18 P. Verma, P. Maire and P. Novák, *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, 6332–6341.
- 19 M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. Lau, A. R. Gerson and R. S. Smart, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **257**, 2717–2730.
- 20 E. S. Iltou, J. E. Post, P. J. Heaney, F. T. Ling and S. N. Kerisit, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, **366**, 475–485.
- 21 K. Edström, T. Gustafsson and J. O. Thomas, *Electrochim. Acta*, 2004, **50**, 397–403.
- 22 R. Dedryvère, D. Foix, S. Franger, S. Patoux, L. Daniel and D. Gonbeau, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 10999–11008.
- 23 M.-S. Song, R.-H. Kim, S.-W. Baek, K.-S. Lee, K. Park and A. Benayad, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 631–636.
- 24 T. Eriksson, A. M. Andersson, A. G. Bishop, C. Gejke, T. Gustafsson and J. O. Thomas, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, **149**, A69.
- 25 L. Bodenes, R. Dedryvère, H. Martinez, F. Fischer, C. Tessier and J.-P. Pèrès, *J. Electrochem. Soc.*, 2012, **159**, A1739–A1746.
- 26 J.-B. Gieu, C. Courrèges, L. El Ouatani, C. Tessier and H. Martinez, *J. Power Sources*, 2016, **318**, 291–301.
- 27 J. Maibach, F. Lindgren, H. Eriksson, K. Edström and M. Hahlin, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, **7**, 1775–1780.
- 28 S. Verdier, L. E. Ouatani, R. Dedryvère, F. Bonhomme, P. Biensan and D. Gonbeau, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, **154**, A1088–A1099.
- 29 R. Dedryvère, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Gireaud, J.-M. Tarascon and D. Gonbeau, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152**, A689.
- 30 T. Nordh, R. Younesi, D. Brandell and K. Edström, *J. Power Sources*, 2015, **294**, 173–179.
- 31 J. C. Carver, *J. Chem. Phys.*, 1972, **57**, 973.
- 32 M. Gauthier, T. J. Carney, A. Grimaud, L. Giordano, N. Pour, H.-H. Chang, D. P. Fenning, S. F. Lux, O. Paschos, C. Bauer, F. Maglia, S. Lupart, P. Lamp and Y. Shao-Horn, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, **6**, 4653–4672.

New insights in the characterization of the electrode/electrolyte  
interfaces within  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  cells, by X-ray Photoelectron  
Spectroscopy, Scanning Auger Microscopy and Time-of-Flight  
Secondary Ions Mass Spectrometry

## **Electronic Supplementary Information**

Jean-Baptiste Gieu<sup>1</sup>, Volker Winkler<sup>1</sup>, Cécile Courrèges<sup>1</sup>, Loubna El Ouatani<sup>2</sup>, Cécile Tessier<sup>2</sup>,  
and Hervé Martinez<sup>1</sup>

<sup>1</sup>IPREM, Équipe Chimie Physique, UMR 5254 UPPA/CNRS, Technopôle Hélioparc, 2 avenue du  
Président Angot, 64000 Pau, France

<sup>2</sup>Saft, 111-113 Boulevard Alfred Daney, 33000 Bordeaux, France

February 22, 2017

## Evolution after ten cycles

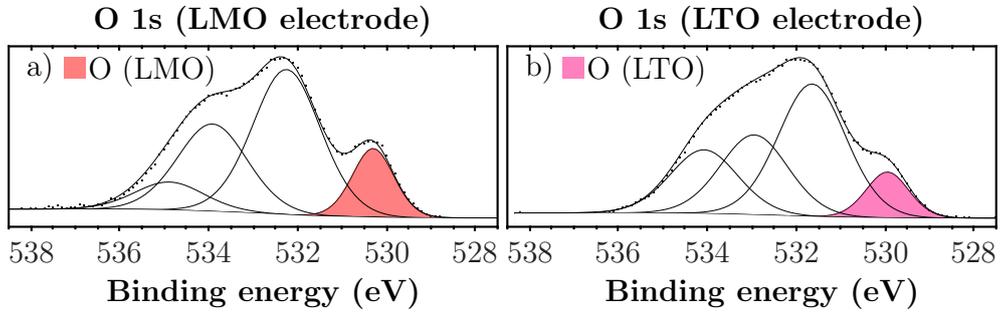


Figure 1: O 1s XPS spectra of a) the positive electrode and b) the negative electrode after the tenth charge

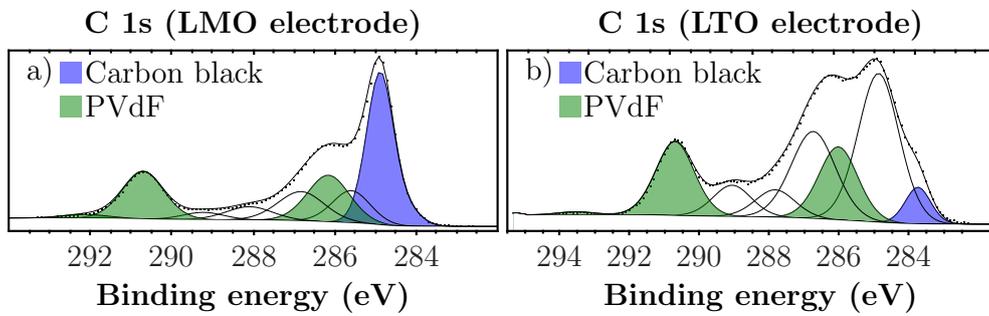


Figure 2: C 1s XPS spectra of a) the positive electrode and b) the negative electrode after the tenth charge

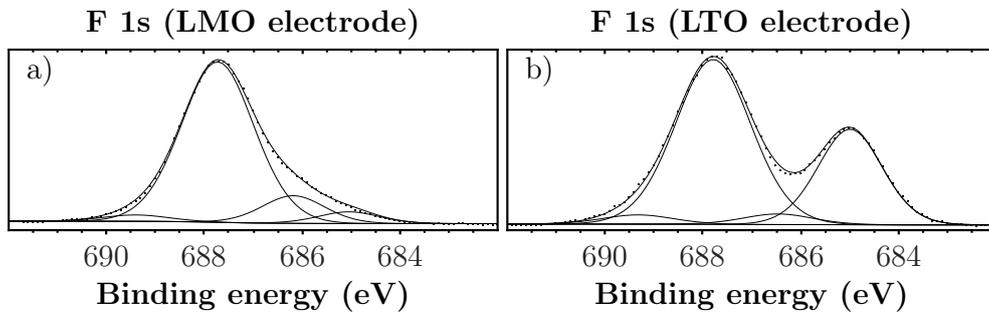


Figure 3: F 1s XPS spectra of a) the positive electrode and b) the negative electrode after the tenth charge

Table 1: Binding energies (BE) and atomic concentrations (at.%) of the different chemical environments identified by XPS at the surface of LMO electrodes cycled in full cell, at the end of the 10<sup>th</sup> charge and at the end of the 10<sup>th</sup> discharge (only P 2p<sub>3/2</sub> and maxima of Mn 2p envelopes binding energies are specified)

orbital	10 <sup>th</sup> charge		assignment
	BE (eV)	%at.	
<b>Li 1s</b>	54.4	1.1	Li (LMO)
	56.0	1.4	lithiated species
		2.5	
<b>P 2p</b>	134.1	0.2	phosph.
	135.3	0.5	fluorophosph.
	136.8	0.4	LiPF <sub>6</sub>
		1.1	
<b>C 1s</b>	284.9	22.3	CB
	285.6	7.9	C-C/C-H
	286.2	10.0	CH <sub>2</sub> PVdF
	286.9	5.8	C-O
	288.1	3.2	C=O
	289.2	1.6	O-C=O
	290.7	10.0	CF <sub>2</sub> PVdF
	292.1	0.9	CF <sub>3</sub> PVdF
		61.7	
<b>O 1s</b>	530.3	1.3	O (LMO)
	532.2	4.0	O=C/C-O-Li
	533.7	1.9	C-O-C
	534.7	1.5	O-P/C-O-C
		8.6	
<b>Mn 2p</b>	642.2	0.6	Mn <sup>3+</sup>
	643.0	0.3	Mn <sup>4+</sup>
		0.9	
<b>F 1s</b>	685.0	1.3	LiF
	686.2	3.0	fluorophosph.
	687.7	20.3	CF <sub>2</sub> PVdF
	689.4	0.7	CF <sub>3</sub> PVdF
		25.2	
<b>Mn 3s</b>	ΔMn 3s		
	5.1 eV		

Table 2: Binding energies (BE) and atomic concentrations (at.%) of the different chemical environments identified by XPS at the surface of LTO electrodes cycled in full cell, at the end of the 10<sup>th</sup> charge and at the end of the 10<sup>th</sup> discharge (only P 2p<sub>3/2</sub>, Ti 2p<sub>3/2</sub> and maxima of Mn 2p envelopes binding energies are specified)

orbital	10 <sup>th</sup> charge		assignment
	BE (eV)	%at.	
<b>Li 1s</b>	54.6	2.4	Li (LTO)
	55.7	6.6	
	9.1		
<b>P 2p</b>	133.5	0.7	phosphates
	134.4	0.6	fluorophosph.
	136.0	0.1	LiPF <sub>6</sub>
	1.4		
<b>C 1s</b>	283.7	2.2	CB
	284.9	14.1	C-C/C-H
	286.0	6.6	CH <sub>2</sub> PVdF
	286.7	9.0	C-O
	287.8	2.6	C=O
	289.1	2.8	O-C=O
	290.7	6.6	CF <sub>2</sub> PVdF
	293.5	0.3	CF <sub>3</sub> PVdF
44.2			
<b>Ti 2p</b>	458.7	1.0	Ti <sup>4+</sup>
<b>O 1s</b>	530.0	2.0	O (LTO)
	531.6	9.2	C-O-Li
	532.9	5.6	C-O/P-O
	534.1	4.4	C-O
21.3			
<b>Mn 2p</b>	641.5	1.0	MnF <sub>2</sub>
$\Delta\text{Mn } 3s = 6.1 \text{ eV}$			
<b>F 1s</b>	685.0	6.8	LiF/MnF <sub>2</sub>
	686.5	0.8	fluorophosph.
	687.8	13.8	CF <sub>2</sub> PVdF
	689.3	0.7	CF <sub>3</sub> PVdF
22.1			

## 5.2 Conclusions

Dans ce travail, les interfaces électrode/électrolyte d'un accumulateur LMO/LTO cyclé à 60°C ont été caractérisées par XPS, SAM et ToF-SIMS. Les résultats complémentaires apportées par ces trois techniques ont permis une description précise des couches interfaciales formées sur chaque électrode.

Les analyses XPS et SAM en fin de première charge montrent que l'électrode LMO est recouverte par une fine couche interfaciale (EEI : Electrode Electrolyte Interphase) composée d'espèces organiques (oxalates et oxydes de polyéthylène) et d'espèces inorganiques (LiF, phosphates, fluorophosphates et résidus du sel LiPF<sub>6</sub>). En fin de première décharge, aucune différence significative n'est observée en terme de composition et d'épaisseur de cette EEI.

Par contraste, bien que la SEI ait une composition similaire à l'EEI, son épaisseur en fin de première charge est plus importante. De plus, de faibles quantités du composé MnF<sub>2</sub> sont détectées dans la SEI, provenant de la dissolution du composé LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. En revanche, la présence de manganèse métal n'est pas observée. Le profil de composition en profondeur obtenu par ToF-SIMS et la cartographie chimique élémentaire obtenue par SAM, indiquent que le manganèse est distribué de manière homogène à la surface de l'électrode et majoritairement localisé dans la partie de la SEI la plus proche de l'électrolyte tandis que sa concentration diminue au contact immédiat de l'électrode. Au cours de la décharge, l'épaisseur de la SEI diminue légèrement, ce qui est attribué à une dissolution partielle des espèces oxalates et de type MnF<sub>2</sub>.

La comparaison des analyses XPS en fin de première et en fin de dixième charge montre que les couches interfaciales formées sur les électrodes LTO et LMO sont similaires en termes d'épaisseur et de composition. Alors que l'EEI est stable dès le premier cycle, la SEI est en revanche légèrement dissoute et reformée au premier cycle et probablement au cours des cycles suivants, comme le suggèrent les données électrochimiques, induisant des pertes de capacité plus réduites et décroissantes, caractéristiques d'une passivation progressive de l'électrode.

Cette étude contribue à la compréhension des phénomènes survenant aux interfaces électrode/électrolyte, au sein de batteries LMO/LTO cyclées à 60°C. Néanmoins, des analyses complémentaires, concernant par exemple la composition des gaz émis ou l'impédance des électrodes sont nécessaires pour préciser l'interprétation des résultats obtenus dans cette étude.

## 5.3 Comparaison entre les couches interfaciales formées en pile complète LMO/LTO et en demi-pile LTO/Li et LMO/Li

Des cyclages en demi-pile LTO/Li et LMO/Li ont aussi été effectués dans les mêmes conditions (température, électrolyte) dans les plages de potentielles relevées pour chaque électrode dans le cas de la pile complète. Les spectres XPS obtenus pour chaque électrode à l'équivalent de la fin de première charge et première décharge sont présentés côte à côte sur les Figures 5.1 (Mn 2p et Ti 2p), 5.2 (O 1s), 5.3 (C 1s) et 5.4 (F 1s).

Les spectres Mn 2p (Figures 5.1a et 5.1c) et les spectres Ti 2p (Figures 5.1b et 5.1d) montrent respectivement la réversibilité de la délithiation/re-lithiation du matériau LMO et de la lithiation/délithiation

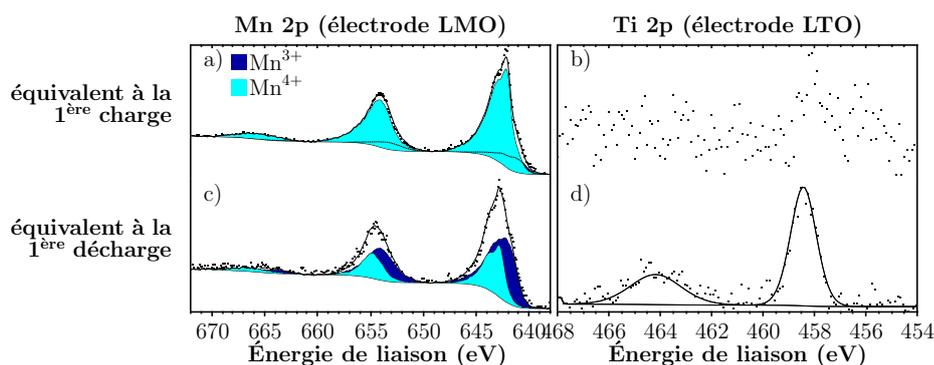


FIGURE 5.1 – Spectres XPS Mn 2p de l'électrode LMO cyclée en demi-pile face au lithium a) en fin de première délithiation (équivalent à la fin de première charge en pile complète) et c) en fin de première re-lithiation (équivalent à la fin de première décharge en pile complète) ; spectres XPS Ti 2p de l'électrode LTO cyclée en demi-pile face au lithium b) en fin de première lithiation (équivalent à la fin de première charge en pile complète) et d) en fin de première délithiation (équivalent à la fin de première décharge en pile complète)

du matériau LTO lors du premier cycle en demi-pile face au lithium. Les réactions d'oxydoréduction utiles ne sont donc pas impactées par la nature de la contre-électrode lors du premier cycle.

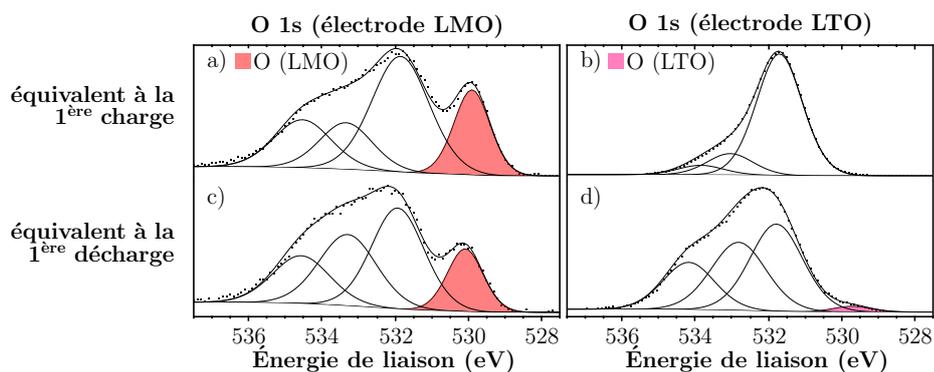


FIGURE 5.2 – Spectres XPS O 1s de l'électrode LMO cyclée en demi-pile face au lithium a) en fin de première délithiation (équivalent à la fin de première charge en pile complète) et c) en fin de première re-lithiation (équivalent à la fin de première décharge en pile complète) ; spectres XPS O 1s de l'électrode LTO cyclée en demi-pile face au lithium b) en fin de première lithiation (équivalent à la fin de première charge en pile complète) et d) en fin de première délithiation (équivalent à la fin de première décharge en pile complète)

Les spectres O 1s, C 1s et F 1s de l'électrode LMO cyclée en demi-pile (respectivement Figures 5.2a et 5.2c, 5.3a et 5.3c, 5.4a et 5.4c) sont similaires à ceux obtenus en pile complète, en termes d'énergie de liaison et d'intensité. La couche interfaciale formée en surface de l'électrode LMO n'est donc pas influencée par la nature de la contre-électrode.

En revanche, concernant l'électrode LTO cyclée en demi-pile, l'observation de la composante caractéristique du LTO dans les spectres O 1s (Figures 5.2b et 5.2d) indique une épaisseur de SEI plus importante que lors du cyclage en pile complète. L'observation de la composante caractéristique du noir de carbone

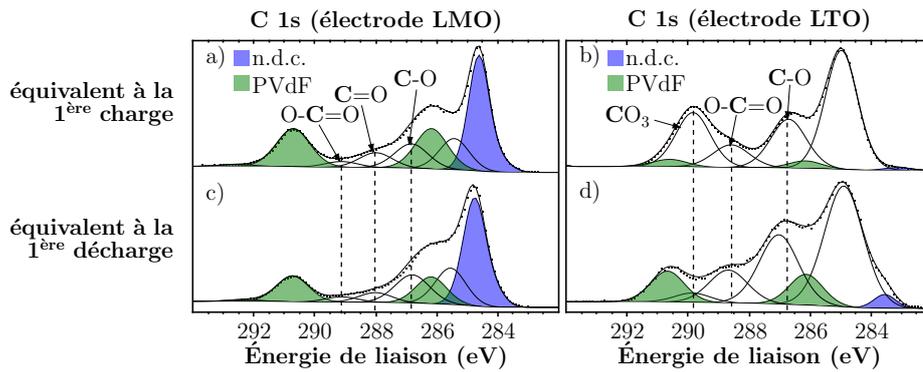


FIGURE 5.3 – Spectres XPS C 1s de l'électrode LMO cyclée en demi-pile face au lithium a) en fin de première délithiation (équivalent à la fin de première charge en pile complète) et c) en fin de première re-lithiation (équivalent à la fin de première décharge en pile complète) ; spectres XPS C 1s de l'électrode LTO cyclée en demi-pile face au lithium b) en fin de première lithiation (équivalent à la fin de première charge en pile complète) et d) en fin de première délithiation (équivalent à la fin de première décharge en pile complète) (n.d.c. = noir de carbone)

dans les spectres C 1s (Figures 5.3b et 5.3d) confirme l'interprétation des spectres O 1s sur l'épaisseur de la SEI. De plus, une composition chimique différente est mise en évidence avec la détection d'environnements  $\text{CO}_3$  caractéristiques des espèces carbonatées à la place des environnements  $\text{C}=\text{O}$  détectés en pile complète. Par ailleurs, les spectres F 1s (Figures 5.4b et 5.4d) indiquent un dépôt de LiF plus important dans le cas des électrodes LTO cyclées en demi-pile. La nature de la contre-électrode a donc un impact sur l'épaisseur et la composition de la SEI formée sur l'électrode LTO.

La comparaison des résultats obtenus en pile complète LMO/LTO et en demi-pile LTO/Li montre que les propriétés de la SEI formée sur l'électrode LTO est influencée par la nature de la contre-électrode. De plus, l'analyse en pile complète indique que des ions manganèse peuvent migrer depuis l'électrode LMO vers l'électrode LTO. Il est donc envisageable que d'autres espèces soient impliquées dans des phénomènes d'échange entre les deux électrodes. Des analyses XPS complémentaires (de l'électrode de lithium par exemple) sont nécessaires pour approfondir la compréhension de ces mécanismes d'interaction entre électrodes.

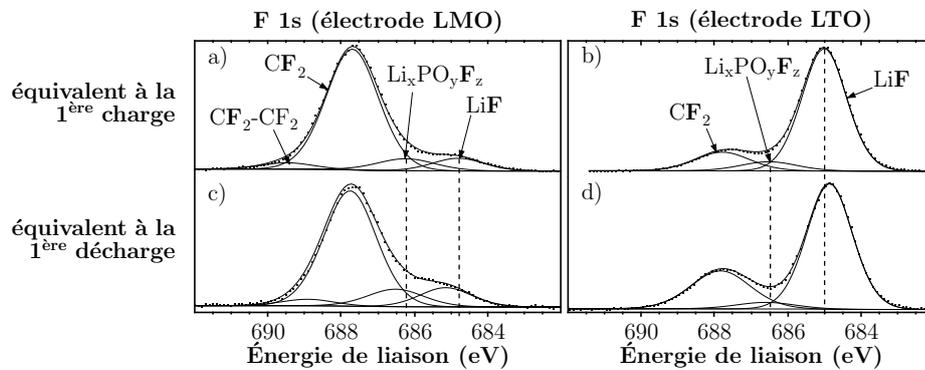


FIGURE 5.4 – Spectres XPS F 1s de l'électrode LMO cyclée en demi-pile face au lithium a) en fin de première délithiation (équivalent à la fin de première charge en pile complète) et c) en fin de première re-lithiation (équivalent à la fin de première décharge en pile complète); spectres XPS F 1s de l'électrode LTO cyclée en demi-pile face au lithium b) en fin de première lithiation (équivalent à la fin de première charge en pile complète) et d) en fin de première délithiation (équivalent à la fin de première décharge en pile complète)

TABLEAU 5.1 – Énergies de liaison (EL) et pourcentages atomiques associés (at.%) aux différents environnements chimiques détectés par XPS à la surface des électrodes LMO cyclées en demi-pile face au lithium, à la fin de la première délithiation (équivalent à la fin de la première charge en pile complète) et à la fin de la première re-lithiation (équivalent à la fin de première décharge) (seules les énergies de liaisons des composantes P 2p<sub>3/2</sub> et des maxima des enveloppes Mn 2p sont indiquées)

orbitale	Première délithiation		Première re-lithiation		attribution
	EL (eV)	at.%	EL (eV)	at.%	
<b>Li 1s</b>	53.8	1.4	54.2	0.8	Li (LMO)
	55.3	1.5	55.5	2.4	lithiated species
		2.9		3.2	
<b>P 2p</b>	133.9	0.5	133.9	0.2	Phosphates
	135.0	0.7	135.0	0.7	Fluorophosphates
			136.5	0.2	LiPF <sub>6</sub>
		1.2		1.1	
<b>C 1s</b>	284.6	20.9	284.8	26.1	noir de carbone
	285.4	7.3	285.6	11.5	C-C/C-H
	286.2	10.5	286.2	8.1	CH <sub>2</sub> (PVdF)
	286.8	6.4	286.8	8.3	C-O
	288.0	4.3	288.0	3.4	C=O
	289.1	1.7	289.1	1.8	O-C=O
	290.7	10.3	290.7	8.1	CF <sub>2</sub> (PVdF)
	292.6	0.5	292.3	0.7	CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> (PVdF)
	61.9		68.0		
<b>O 1s</b>	529.9	2.5	530.1	1.4	O (LMO)
	531.9	4.8	531.9	3.3	O=C/C-O-Li
	533.3	2.0	533.3	2.6	C-O-C
	534.5	2.1	534.6	1.7	O-P/C-O-C
	11.4		9.0		
<b>Mn 2p</b>	641.3	0.3	641.9	0.6	Mn <sup>3+</sup> (LMO)
	642.2	1.5	642.7	0.4	Mn <sup>4+</sup> (LMO)
		1.8		1.0	
<b>F 1s</b>	684.8	1.7	685.1	2.1	LiF
	686.2	1.8	686.5	2.1	F-P
	687.7	16.4	687.8	12.8	CF <sub>2</sub> (PVdF)
	689.5	0.9	688.9	0.7	CF <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> (PVdF)
	20.7		17.7		

TABLEAU 5.2 – Énergies de liaison (EL) et pourcentages atomiques associés (at.%) aux différents environnements chimiques détectés par XPS à la surface des électrodes LTO cyclées en demi-pile face au lithium, à la fin de la première lithiation (équivalent à la fin de la première charge en pile complète) et à la fin de la première délithiation (équivalent à la fin de première décharge) (seules les énergies de liaisons des composantes Ti 2p<sub>3/2</sub> et P 2p<sub>3/2</sub> sont indiquées)

orbitale	Première lithiation		Première délithiation		attribution
	EL (eV)	at.%	EL (eV)	at.%	
<b>Li 1s</b>	55.5	21.3	55.6	18.7	Lithiated species
<b>P 2p</b>	133.0	0.3	133.7	0.3	Phosphates
	134.0	0.4	135.1	1.3	Fluorophosphates
	136.6	0.1	136.7	0.1	LiPF <sub>6</sub>
		<u>0.8</u>		<u>1.7</u>	
<b>C 1s</b>	283.1	0.3	283.6	1.0	noir de carbone
	285.0	14.6	284.9	15.3	C-C/C-H
	286.2	1.0	286.1	3.4	CH <sub>2</sub> (PVdF)
	286.7	6.6	287.0	8.8	C-O
	288.6	3.2	288.7	4.1	O-C=O
	289.8	7.1	289.9	1.1	CO <sub>3</sub>
	290.6	1.0	290.7	3.4	CF <sub>2</sub> (PVdF)
	<u>33.5</u>		<u>37.1</u>		
<b>Ti 2p</b>	456.1	<0.1			Ti <sup>3+</sup> (LTO)
	458.1	<0.1	458.4	0.2	Ti <sup>4+</sup> (LTO)
		<u>&lt;0.1</u>		<u>0.2</u>	
<b>O 1s</b>			529.7	0.4	O (LTO)
	531.7	24.3	531.8	8.2	O=C/C-O-Li
	533.0	4.3	532.8	6.7	C-O-C
	533.9	1.9	534.2	4.3	O-P/C-O-C
	<u>30.4</u>		<u>19.6</u>		
<b>F 1s</b>	685.0	10.9	684.9	15.6	LiF
	686.5	1.0	686.6	1.1	Fluorophosphates
	687.8	2.0	687.8	6.1	CF <sub>2</sub> (PVdF)
		<u>14.0</u>		<u>22.8</u>	

## Bibliographie

- [1] I. Belharouak, Y.-K. Sun, W. Lu, and K. Amine. On the Safety of the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Lithium-Ion Battery System. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(12) :A1083, 2007.
- [2] Humberto H. Joachin, Shabab Amiruddin, Bing Li, Thomas D. Kaun, Khalil Amine, and Jai Prakash. In-situ thermal investigation of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  lithium ion cells. *ECS Transactions*, 11(19) :13–18, 2008.
- [3] D. Guyomard. Li Metal-Free Rechargeable  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /Carbon Cells : Their Understanding and Optimization. *Journal of The Electrochemical Society*, 139(4) :937, 1992.
- [4] Aurelien Du Pasquier, C.C. Huang, and Timothy Spitler. Nano  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}-\text{LiMn}_2\text{O}_4$  batteries with high power capability and improved cycle-life. *Journal of Power Sources*, 186(2) :508–514, 2009.
- [5] M. M. Thackeray, P. J. Johnson, L. A. De Picciotto, P. G. Bruce, and J. B. Goodenough. Electrochemical extraction of lithium from  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . *Materials Research Bulletin*, 19(2) :179–187, 1984.
- [6] A. Blyr, C. Sigala, G. Amatucci, D. Guyomard, Y. Chabre, and J.-M. Tarascon. Self-Discharge of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$  Li-Ion Cells in Their Discharged State Understanding by Means of Three-Electrode Measurements. *Journal of the Electrochemical Society*, 145(1) :194–209, 1998.
- [7] A. Du Pasquier. Mechanism for Limited  $55^\circ\text{C}$  Storage Performance of  $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 146(2) :428, 1999.
- [8] J. M. Tarascon. Synthesis Conditions and Oxygen Stoichiometry Effects on Li Insertion into the Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . *Journal of The Electrochemical Society*, 141(6) :1421, 1994.
- [9] Shinichi Komaba, Naoaki Kumagai, and Yoichi Kataoka. Influence of manganese (II), cobalt (II), and nickel (II) additives in electrolyte on performance of graphite anode for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 47(8) :1229–1239, 2002.
- [10] Xingcheng Xiao, Zhongyi Liu, Loïc Baggetto, Gabriel M. Veith, Karren L. More, and Raymond R. Unocic. Unraveling manganese dissolution/deposition mechanisms on the negative electrode in lithium ion batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(22) :10398, 2014.
- [11] Chun Zhan, Jun Lu, A. Jeremy Kropf, Tianpin Wu, Andrew N. Jansen, Yang-Kook Sun, Xinpeng Qiu, and Khalil Amine. Mn(II) deposition on anodes and its effects on capacity fade in spinel lithium manganate-carbon systems. *Nature Communications*, 4, 2013.
- [12] Manabu Ochida, Yasuhiro Domi, Takayuki Doi, Shigetaka Tsubouchi, Hiroe Nakagawa, Toshiro Yamanaka, Takeshi Abe, and Zempachi Ogumi. Influence of manganese dissolution on the degradation of surface films on edge plane graphite negative-electrodes in lithium-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(7) :A961–A966, 2012.
- [13] Hosop Shin, Jonghyun Park, Ann Marie Sastry, and Wei Lu. Degradation of the solid electrolyte interphase induced by the deposition of manganese ions. *Journal of Power Sources*, 284 :416–427, 2015.

- [14] I. Belharouak, G. M. Koenig, T. Tan, H. Yumoto, N. Ota, and K. Amine. Performance Degradation and Gassing of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Lithium-Ion Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 159(8) :A1165–A1170, 2012.
- [15] Tim Nordh, Reza Younesi, Maria Hahlin, Roberto Félix Duarte, Carl Tengstedt, Daniel Brandell, and Kristina Edström. Manganese in the SEI Layer of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Studied by Combined NEXAFS and HAXPES Techniques. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(6) :3206–3213, 2016.
- [16] Jean-Baptiste Gieu, Volker Winkler, Cécile Courreges, Loubna El Ouatani, Cécile Tessier, and Hervé Martinez. New insights into the characterization of the electrode/electrolyte interfaces within  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  cells, by x-ray photoelectron spectroscopy, scanning auger microscopy and time-of-flight secondary ion mass spectrometry. *Journal of Materials Chemistry A*, 5 :15315–15325, 2017.



# Conclusion générale

Ce travail de thèse s'est concentré sur le composé  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) qui peut constituer une bonne alternative aux matériaux d'électrode négative actuellement utilisés dans les batteries lithium-ion. Des réactions parasites survenant à l'interface électrode LTO/électrolyte sont responsables de la formation d'une couche interfaciale et d'une production de gaz importante au cours du cyclage à haute température, qui représentent un frein à son utilisation. Les résultats présentés dans ce manuscrit sont donc issus de l'étude des interfaces électrode/électrolyte de batteries lithium-ion, utilisant le composé  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  comme matériau d'électrode négative.

À cet effet, la sensibilité d'extrême surface de la Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS) a été mise à profit pour la détermination des environnements chimiques des éléments présents en surface des électrodes cyclées. Les analyses XPS ont ainsi permis d'observer les phénomènes d'oxydoréduction au sein des matériaux actifs, mais également de montrer la formation d'une SEI, de déterminer sa composition chimique et de mettre en évidence des variations d'épaisseur au cours du cyclage. L'ensemble des informations fournies par les analyses XPS et exploitées dans ce travail montrent que la technique XPS est parfaitement appropriée pour l'étude des interfaces électrode/électrolyte des batteries lithium-ion. Ces résultats ont été complétés, de façon ponctuelle, par des cartographies élémentaires obtenues par microscopie Auger à balayage (SAM), permettant d'observer la répartition des espèces de la SEI en surface des électrodes, grâce à une résolution latérale de l'ordre du nanomètre et par des profils de concentration en profondeur obtenus par des techniques de décapage en spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS).

La formation et l'évolution de la couche interfaciale (SEI) sur les électrodes LTO a tout d'abord fait l'objet d'une étude dans des montages en demi-pile LTO/Li, afin de déterminer l'influence de différents paramètres, externes à la batterie (température de cyclage) et internes (composition de l'électrolyte, surface spécifique de l'additif carboné). Enfin, une dernière partie a été consacrée à l'étude des couches interfaciales dans une batterie  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

Les travaux sur l'effet de la température de cyclage (température ambiante,  $60^\circ\text{C}$  ou  $85^\circ\text{C}$ ) ont ainsi mis en évidence un lien entre ce paramètre et l'épaisseur de la SEI. Une température plus élevée favorise en effet la formation d'une SEI plus épaisse. Celle-ci est constituée de produits de la dégradation des espèces de l'électrolyte, en l'occurrence des solvants (espèces de type oxydes de polyéthylène, oxalates, carbonates et alkyles carbonates de lithium) et du sel  $\text{LiPF}_6$  (phosphates, fluorophosphates,  $\text{LiF}$ , résidus du sel) qui consomme irréversiblement des ions lithium, au cours du premier cycle galvanostatique. Plus la température de cyclage augmente, plus la capacité irréversible relevée au premier cycle est donc élevée. Les cartographies élémentaires obtenues par SAM soulignent l'homogénéité de la SEI formée en surface de l'électrode LTO, quelle que soit la température de cyclage. Au cours de la première délithiation, une

dissolution partielle de la SEI est observable à température ambiante et dans une moindre mesure à 60°C. En revanche, ce phénomène est difficilement observable à 85°C. Les épaisseurs de SEI plus importantes obtenues à plus haute température sont susceptibles d'assurer une meilleure passivation des électrodes LTO. Néanmoins, une SEI plus épaisse peut aussi ralentir la diffusion des ions  $\text{Li}^+$  et induire une polarisation pour des régimes de cyclages plus rapides.

La SEI étant constituée de produits de dégradation des espèces de l'électrolyte, un second travail s'est intéressé à déterminer l'impact de la formulation de cet électrolyte. L'ajout de l'additif carbonate de vinylène, l'utilisation du couple de solvants PC:EMC au lieu de EC:DMC, l'utilisation du sel de lithium LiTFSI au lieu de  $\text{LiPF}_6$  ont été considérés pour des électrodes LTO cyclées en demi-pile LTO/Li. Nos résultats montrent que l'ajout de l'additif carbonate de vinylène dans l'électrolyte accélère la formation de la SEI dès le premier cycle. Celle-ci est plus épaisse, plus stable vis-à-vis de la dissolution, ce qui permet une meilleure rétention de capacité en cyclages prolongés. Cependant, la SEI plus épaisse formée avec l'additif VC peut aussi ralentir la diffusion des ions  $\text{Li}^+$  et induire une polarisation pour des régimes de cyclages plus rapides. Concernant le sel de lithium, la principale conséquence de l'utilisation du sel LiTFSI à la place du sel  $\text{LiPF}_6$  est une diminution de la quantité de LiF déposée en surface de l'électrode au cours de la première lithiation impliquant la formation d'une SEI plus fine. De manière similaire, le couple de solvants PC:EMC conduit à la formation d'une SEI plus fine qu'avec les solvants EC:DMC, ce qui est dû à une quantité moins importante de LiF déposée en surface de l'électrode au cours de la première lithiation.

L'additif carboné utilisé dans la formulation des électrodes a pour but d'assurer la percolation des charges électriques au sein de l'électrode. Des additifs avec une surface spécifique élevée sont donc privilégiés car cela permet de limiter la masse ajoutée tout en maintenant leur fonction de percolant. L'augmentation de la surface de contact entre l'électrode et l'électrolyte qui en résulte peut avoir un impact sur les phénomènes aux interfaces. Nos résultats montrent que la surface spécifique de l'additif carboné n'a pas d'influence significative sur l'épaisseur de la SEI formée au cours de la première lithiation. En revanche, la part de LiF dans la SEI augmente avec la surface spécifique de l'additif carboné.

Ces études préliminaires concernant l'influence des solvants, du sel de lithium et de la surface spécifique de l'additif carboné conduisent à des résultats qui méritent d'être approfondis en cyclages prolongés et confrontés à des caractérisations complémentaires (en spectroscopie d'impédance électrochimique par exemple).

Enfin, une dernière partie a été consacrée à l'étude des couches interfaciales dans une batterie  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO)/  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO). Les résultats révèlent la formation d'une fine couche interfaciale sur l'électrode positive LMO dès la première charge. Celle-ci est stable au cours de la première décharge. Comme attendu, la SEI formée en surface de l'électrode LTO est plus épaisse. Les deux couches ont une composition similaire à l'exception du composé  $\text{MnF}_2$ , uniquement détecté dans la SEI. Cette espèce provient de la dissolution du manganèse issu de l'électrode  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . La cartographie élémentaire obtenue par SAM montre une répartition homogène du manganèse à la surface de l'électrode, tandis que le profil de concentration obtenu par ToF-SIMS met en évidence sa localisation préférentielle dans la partie supérieure de la SEI, c'est-à-dire la plus proche de l'électrolyte. Par ailleurs, l'épaisseur de la SEI diminue légèrement au cours de la décharge, ce qui est dû à une dissolution partielle des espèces oxalates et  $\text{MnF}_2$ .

Les analyses après la dixième charge montrent que les deux couches interfaciales sont majoritairement formées au cours du premier cycle. La couche formée sur l'électrode LMO est alors stable tandis que la SEI

---

est légèrement dissoute et reformée au premier cycle, ainsi qu’au cours des cycles suivants. Néanmoins, les électrodes semblent être progressivement passivées car l’efficacité coulombique tend vers une valeur fixe.

Cette étude contribue à la compréhension des phénomènes survenant aux interfaces électrode/électrolyte, au sein de batteries LMO/LTO cyclées à 60°C. Néanmoins, des analyses complémentaires, concernant par exemple la composition des gaz émis ou l’impédance des électrodes sont nécessaires pour préciser l’interprétation des résultats obtenus dans cette étude.

La comparaison des résultats obtenus en pile complète LMO/LTO et en demi-pile LTO/Li montre que les propriétés de la SEI formée sur l’électrode LTO est influencée par la nature de la contre-électrode. De plus, l’analyse en pile complète indique que des ions manganèse peuvent migrer depuis l’électrode LMO vers l’électrode LTO. Il est donc envisageable que d’autres espèces soient impliquées dans des phénomènes d’échange entre les deux électrodes. Des analyses XPS complémentaires (de l’électrode de lithium par exemple) seraient nécessaires pour approfondir la compréhension de ces mécanismes d’interaction entre électrodes. En revanche, la couche interfaciale formée en surface de l’électrode LMO n’est pas influencée par la nature de la contre-électrode.

Les perspectives de ce travail se situent à deux niveaux :

- Les problèmes de dégagements gazeux auxquels sont sujets les accumulateurs utilisant le matériau  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  lors d’un fonctionnement à haute température ne sont pas résolus. Les différentes solutions proposées dans la littérature, tels que des “coatings” de carbone<sup>1</sup> ou de céramique<sup>2</sup> enrobant les particules de LTO, ou une modification des électrolytes (changement de sel<sup>2</sup>, utilisation de liquides ioniques<sup>3</sup> ou d’additifs spécifiques<sup>4</sup>) doivent faire l’objet d’études systématiques afin de mesurer leur efficacité, déterminer leur rôle exact sur le comportement des interfaces électrode/électrolyte et juger de la viabilité de leur mise en œuvre à une échelle industrielle.
- La complémentarité de différentes techniques d’analyse de surface : XPS, SAM et ToF-SIMS pour la caractérisation des interfaces électrode/électrolyte mise en évidence dans ce travail, mérite d’être approfondie. Une synergie plus importante et plus systématique pourrait être adoptée entre ces trois techniques permettant d’une part de combiner leurs caractéristiques intrinsèques au niveau de la résolution spatiale et de la sensibilité de détection, et d’autre part d’exploiter différents modes d’analyse en profondeur pour une meilleure description de la SEI. Ce dernier point, relatif à de nouveaux procédés de décapage (cluster d’argon par exemple) et à l’utilisation de méthodes de coupes ioniques transversales (“Cross Polisher” ou “Focus Ion Beam”) au moyen d’appareillages placés en boîtes à gants, ou directement intégrés à nos équipements d’analyse de surface, devrait contribuer à une meilleure caractérisation des interfaces électrode/électrolyte des batteries Li-ion. De plus, l’exploitation des différents modes d’analyse possibles en ToF-SIMS pour l’étude des interfaces électrode/électrolyte est également un objectif pour la poursuite de ce travail.

---

1. Yan-Bing He, Baohua Li, Ming Liu, Chen Zhang, Wei Lv, Cheng Yang, Jia Li, Hongda Du, Biao Zhang, Quan-Hong Yang, Jang-Kyo Kim, and Feiyu Kang. Gassing in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based batteries and its remedy. *Scientific Reports*, 2, 2012

2. Minglong He, Elias Castel, Andreas Laumann, Gerhard Nussli, Petr Novák, and Erik J. Berg. In Situ Gas Analysis of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Based Electrodes at Elevated Temperatures. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(6) :A870–A876, 2015

3. L. Chancelier, C. C. Santini, T. Gutel, and S. Mailley. Performances of Lithium-Ion Cells Constituted of NMC//LTO Electrodes and Ionic Liquid or Carbonates-Based Electrolytes. *ECS Transactions*, 61(27) :69–77, 2014

4. Jingjing Gao, Benli Gong, Qingtang Zhang, Guodong Wang, Yangjie Dai, and Weifeng Fan. Study of the surface reaction mechanism of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode for lithium-ion cells. *Ionics*, 2015



# Table des figures

1.1	Principe de fonctionnement d'une batterie Lithium-ion : a) après assemblage, b) au cours de la charge et c) au cours de la décharge . . . . .	2
1.2	Image MEB en électrons secondaires de la coupe d'une électrode LTO obtenue par coupe FIB (Focused Ion Beam) . . . . .	6
1.3	Solvants les plus couramment utilisés dans les électrolytes pour batteries Li-ion . . . . .	7
1.4	Schéma des différents chemins de diffusion possibles pour le lithium a) en 1D (matériau de structure olivine), b) en 2D (matériau de type lamellaire) et c) en 3D (matériau de type spinelle), au sein des matériaux d'électrode positive pour batteries Li-ion (inspiré du schéma de Winter <i>et al.</i> <sup>5</sup> ) . . . . .	8
1.5	Schéma du principe de réaction des matériaux de conversion avec le lithium (issu de la publication de Yoo <i>et al.</i> <sup>2</sup> ) . . . . .	11
1.6	Schéma représentant l'augmentation de volume et la fissuration résultant de la réaction d'alliage avec le lithium (issu de la publication d'Obravac <i>et al.</i> <sup>49</sup> ) . . . . .	12
1.7	Diagramme d'énergie représentant les potentiels électrochimiques de l'électrode négative ( $\mu_{\text{négative}}$ ), de l'électrode positive ( $\mu_{\text{positive}}$ ) ainsi que la HOMO et la LUMO de l'électrolyte dans une configuration optimale (inspiré du schéma de Goodenough <i>et al.</i> <sup>1</sup> ) . . . . .	13
1.8	Structures cristallines du composé $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ où x représente le nombre de lithium inséré ; a) avant lithiation, $x = 0$ , une partie des sites tétraédrique 8(a) est occupée par des ions $\text{Li}^+$ , une partie des sites 16(d) est occupée aléatoirement par des ions $\text{Ti}^{4+}$ et $\text{Li}^+$ tandis que les ions $\text{O}^{2-}$ occupent les positions 32(e) ; b) en cours de lithiation, ici $x = 0.1$ , les ions $\text{Li}^+$ insérés remplissent progressivement les sites octaédriques 16(c) et une partie des ions $\text{Ti}^{4+}$ est réduite en $\text{Ti}^{3+}$ ; c) lorsque le matériau est complètement lithié, $x = 3$ , tous les sites 16(c) sont occupés et les sites 8(a) sont vides du fait des interactions Li-Li (issues de la publication de Schmidt <i>et al.</i> <sup>74</sup> ) . . . . .	17
1.9	Structure cristalline du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ; les disques gris avec un trait continu représentent les ions titane et les disques noirs représentent les ions lithium ; les disques gris avec un trait pointillé représentent les positions occupées provisoirement par les ions lithium qui peuvent diffuser des positions 8(a) vers les positions 16(c) et vice-versa (issu de la publication de Wilkening <i>et al.</i> <sup>80</sup> ) . . . . .	19

1.10	Illustrations du modèle de diffusion du lithium (issues de la publication de Schmidt et Wilkening <sup>79</sup> ); initialement une quasi solution-solide est formée (pour $x = 0.1$ , $x = 0.3$ ) qui permet une diffusion rapide des ions lithium; lorsque le taux d'insertion du lithium augmente, des régions plus riches en lithium, dont la composition s'approche du composé $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , apparaissent à partir des joints de grain et s'étendent au fur et à mesure de la lithiation; lorsque $x = 3$ , la structure cubique de type NaCl est adoptée par tout le matériau	19
1.11	Courbes de charge et décharge d'une électrode LTO ainsi que de différentes électrodes positives basées sur les matériaux $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , $\text{LiCoO}_2$ , $\text{LiFePO}_4$ , $\text{LiCoPO}_4$ , $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ , $\text{LiMnPO}_4$ et $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (issues de la publication de Zhao <i>et al.</i> <sup>84</sup> )	21
2.1	Schémas de deux types de batteries lithium-ion : a) élément cylindrique, b) pile bouton (issus de la publication de Tarascon et Armand <sup>1</sup> )	34
2.2	Schémas de l'électrode de départ enduite sur les deux faces a), de l'électrode enduite sur une seule face après dérochage b) et d'une électrode poinçonnée puis préparée pour le soudage c) (le collecteur de courant en aluminium est indiqué par une flèche)	34
2.3	Schémas des piles boutons pour un montage en demi-pile a) et en pile complète b)	35
2.4	Processus de photoionisation et de désexcitation de l'ion : a) photoionisation, b) désexcitation par effet Auger et c) désexcitation par fluorescence	39
2.5	Exemple de pic de cœur Ti 2p	40
2.6	Interactions électron-matière : a) électron rétrodiffusé, b) électron secondaire et processus de désexcitation : émission c) d'un photon X, d) d'un électron Auger	42
2.7	Représentation des différentes zones d'émission lors de l'interaction électron-matière	43
2.8	Processus d'émission d'un électron Auger : a) ionisation du niveau $K$ par un électron du faisceau incident, b) relaxation et émission de l'électron Auger, c) état final doublement ionisé	44
2.9	Schéma de principe de l'acquisition d'une cartographie élémentaire SAM	46
2.10	Pics de cœur XPS Ti 2p a), O 1s b) et Li 1s c) de la poudre $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	47
2.11	Spectres XPS Mn 2p des matériaux de référence a) $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , b) $\text{MnO}_2$ et c) $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ utilisés pour la déssomation des pics du manganèse	49
2.12	Spectres XPS Mn 2p a), O 1s b), Mn 3p et Li 1s c) de la poudre $\text{LiMn}_2\text{O}_4$	50
2.13	Spectres XPS a) C 1s et b) F 1s de la poudre de PVdF (conta. = contamination)	52
2.14	Spectre XPS C 1s du noir de carbone	53
2.15	Spectres XPS a) Ti 2p, b) O 1s, c) C 1s et d) F 1s de l'électrode LTO non cyclée (conta. = contamination, n.d.c. = noir de carbone)	55
2.16	Image en électrons secondaires (via l'appareillage AES/SAM) de l'électrode LTO non cyclée a) et cartographies élémentaires SAM du titane b) de l'oxygène c) du carbone d) et du fluor e); l'échelle de couleur, s'étalant du noir (absence de signal) au blanc (signal maximum) est indépendante à chaque élément (n.d.c. = noir de carbone)	57
2.17	Spectres XPS a) Mn 2p, b) O 1s, c) C 1s et d) F 1s de l'électrode LMO non cyclée (conta. = contamination, n.d.c. = noir de carbone)	58

2.18	Image MEB de l'électrode LMO non cyclée a) et cartographie élémentaires SAM du manganèse b) de l'oxygène c) du carbone d) et du fluor e); l'échelle de couleur, s'étalant du noir (absence de signal) au blanc (signal maximum) est indépendante à chaque élément (n.d.c. = noir de carbone) . . . . .	60
4.1	Courbes de cyclage galvanostatique au premier cycle, pour les électrodes LTO cyclées face au lithium avec un électrolyte EC:DMC-1M LiPF <sub>6</sub> -1 m.% VC (en bleu) et EC:DMC-1M LiTFSI-1 m.% VC (en rouge) . . . . .	89
4.2	Spectres XPS du sel de lithium LiTFSI a) C 1s, b) F 1s, c) N 1s et d) S 2p (issus de la thèse de Wanjie Zhang <sup>14</sup> ) . . . . .	90
4.3	Spectres XPS Ti 2p a) et d), O 1s b) et e) et C 1s c) et f) des électrodes LTO cyclées jusqu'en fin de première lithiation avec le sel de lithium LiTFSI (ligne supérieure) et LiPF <sub>6</sub> (ligne inférieure); un agrandissement du pic O 1s est proposé dans la plage d'énergie de liaison 527 eV-532 eV (n.d.c. = noir de carbone) . . . . .	92
4.4	Spectres XPS F 1s a) et b), S 2p c) et P 2p d) des électrodes LTO cyclées jusqu'en fin de première lithiation avec le sel de lithium LiTFSI a) et c) et LiPF <sub>6</sub> b) et d) . . . . .	93
4.5	Spectres XPS Ti 2p a) et d), O 1s b) et e) et C 1s c) et f) des électrodes LTO cyclées jusqu'en fin de première délithiation avec le sel de lithium LiTFSI (ligne supérieure) et LiPF <sub>6</sub> (ligne inférieure) (n.d.c. = noir de carbone) . . . . .	96
4.6	Spectres XPS F 1s a) et b), S 2p c) et P 2p d) des électrodes LTO cyclées jusqu'en fin de première délithiation avec le sel de lithium LiTFSI a) et c) et LiPF <sub>6</sub> b) et d) . . . . .	97
4.7	Courbes de cyclage galvanostatique au premier cycle, pour les électrodes LTO cyclées face au lithium avec un électrolyte EC:DMC-1M LiPF <sub>6</sub> -1 m.% VC (en bleu) et PC:EMC-1M LiPF <sub>6</sub> -1 m.% VC (en rouge) . . . . .	99
4.8	Spectres XPS Ti 2p a) et d), O 1s b) et e) et C 1s c) et f) des électrodes LTO cyclées jusqu'en fin de première lithiation avec les solvants PC:EMC (ligne supérieure) et EC:DMC (ligne inférieure); un agrandissement du pic O 1s est proposé dans la plage d'énergie de liaison 527 eV-532 eV (n.d.c. = noir de carbone) . . . . .	100
4.9	Spectres XPS Ti 2p a) et d), O 1s b) et e) et C 1s c) et f) des électrodes LTO cyclées jusqu'en fin de première délithiation avec les solvants PC:EMC (ligne supérieure) et EC:DMC (ligne inférieure) (n.d.c. = noir de carbone) . . . . .	103
4.10	Images en électrons secondaires de la surface des électrodes non cyclées a) SS10, b) SS65 et c) SS800 . . . . .	105
4.11	Courbes de cyclage galvanostatique obtenues au premier cycle pour les électrodes SS10, SS65 et SS800, cyclées à un régime de C/20, à 60°C . . . . .	106
4.12	Pics de cœur O 1s des électrodes non cyclées a), b), c), des électrodes en fin de première lithiation d), e), f) et des électrodes en fin de première délithiation g), h), i); électrode SS10 dans la colonne de gauche, SS65 dans la colonne du milieu et SS800 dans la colonne de droite; un agrandissement du pic O 1s est proposé dans la plage d'énergie de liaison 527 eV-532 eV . . . . .	107

---

4.13	Pics de cœur C 1s des électrodes non cyclées a), b), c), des électrodes en fin de première lithiation d), e), f) et des électrodes en fin de première délithiation g), h), i); électrode SS10 dans la colonne de gauche, SS65 dans la colonne du milieu et SS800 dans la colonne de droite . . . . .	109
5.1	Spectres XPS Mn 2p de l'électrode LMO cyclée en demi-pile face au lithium a) en fin de première délithiation (équivalent à la fin de première charge en pile complète) et c) en fin de première re-lithiation (équivalent à la fin de première décharge en pile complète); spectres XPS Ti 2p de l'électrode LTO cyclée en demi-pile face au lithium b) en fin de première lithiation (équivalent à la fin de première charge en pile complète) et d) en fin de première délithiation (équivalent à la fin de première décharge en pile complète) . . . . .	133
5.2	Spectres XPS O 1s de l'électrode LMO cyclée en demi-pile face au lithium a) en fin de première délithiation (équivalent à la fin de première charge en pile complète) et c) en fin de première re-lithiation (équivalent à la fin de première décharge en pile complète); spectres XPS O 1s de l'électrode LTO cyclée en demi-pile face au lithium b) en fin de première lithiation (équivalent à la fin de première charge en pile complète) et d) en fin de première délithiation (équivalent à la fin de première décharge en pile complète) . . . . .	133
5.3	Spectres XPS C 1s de l'électrode LMO cyclée en demi-pile face au lithium a) en fin de première délithiation (équivalent à la fin de première charge en pile complète) et c) en fin de première re-lithiation (équivalent à la fin de première décharge en pile complète); spectres XPS C 1s de l'électrode LTO cyclée en demi-pile face au lithium b) en fin de première lithiation (équivalent à la fin de première charge en pile complète) et d) en fin de première délithiation (équivalent à la fin de première décharge en pile complète) (n.d.c. = noir de carbone) . . . . .	134
5.4	Spectres XPS F 1s de l'électrode LMO cyclée en demi-pile face au lithium a) en fin de première délithiation (équivalent à la fin de première charge en pile complète) et c) en fin de première re-lithiation (équivalent à la fin de première décharge en pile complète); spectres XPS F 1s de l'électrode LTO cyclée en demi-pile face au lithium b) en fin de première lithiation (équivalent à la fin de première charge en pile complète) et d) en fin de première délithiation (équivalent à la fin de première décharge en pile complète) . . . . .	135