

Chimie et électrochimie d'une interface cathode/électrolyte d'un accumulateur au lithium-ion

J. DEMEAUX - H. GALIANO / CEA – Le Ripault, Laboratoire de recherche correspondant LRC CEA/LPCM2E n°1

B. CLAUDE-MONTIGNY - M. CAILLON-CARAVANIER - D. LEMORDANT / Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et des Électrolytes pour l'Énergie (LPCM2E), Université François Rabelais, Tours, Laboratoire de recherche correspondant LRC CEA/LPCM2E n°1

Les mécanismes de dégradation de l'interface $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ /électrolyte sont identifiés lorsque des compositions électrolytiques à base de carbonates d'alkyles sont employées. L'utilisation du noir de carbone comme matériau d'électrode met en évidence la contribution électronique à la formation de l'interface cathode/électrolyte. Une comparaison des électrolytes à base de carbonate d'éthylène (EC) et de carbonate de propylène (PC) (LiPF_6 , 1M) montre une capacité accrue de l'électrolyte à base de EC à former des films de passivation couvrant de la matière active *via* des processus faradiques grâce à une bonne stabilité vis-à-vis de l'oxydation. Ainsi, les cyclages en cellules $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4/\text{Li}$ confirment la supériorité des électrolytes à base de carbonate d'éthylène EC dans la formation des couches de passivation, menant à des pertes d'énergie réduites et à un plus grand rendement faradique. Cette étude se concentre donc sur la relation liant tenue à l'oxydation des électrolytes et leur capacité à protéger l'interface positive selon leur nature chimique.

La batterie Lithium-ion (Li-ion) est pressentie comme étant un dispositif de stockage de l'énergie compétitif pour des applications dans le véhicule électrique (VE), les véhicules hybrides électriques (VEH) ou des dispositifs photovoltaïques amenés à se développer dans le futur. Un accumulateur Li-ion comprend deux électrodes à base de composés d'intercalation et un électrolyte qui assure le transfert ionique (Li^+) entre l'anode et la cathode (figure 1a). Les récents développements au CEA-LITEN au niveau des matériaux d'électrode positifs ont amené à la formulation d'un oxyde de type spinelle dont la composition est $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$. Ce composé est un matériau potentiellement intéressant non seulement pour des dispositifs 5 V à haute énergie, mais également pour des dispositifs 3 V à forte puissance. Cependant, le développement des cellules utilisant des matériaux haute tension est limité par l'instabilité à haut potentiel ($E > 4,5$ V par rapport au couple Li^+/Li) des constituants de l'électrolyte (solvants organiques et sel de lithium). Dans le but d'améliorer la stabilité de la solution électrolytique, il est d'abord nécessaire d'identifier les mécanismes de décomposition chimiques et électrochimiques de ces composés et leur impact sur les performances en cyclage. Prenant appui sur une technologie 4 V aujourd'hui largement répandue, les compositions électrolytiques les plus courantes, décrites sur la figure 1b, restent des mélanges de carbonates d'alkyles cycliques (EC, PC) avec des carbonates d'alkyles linéaires comme le DMC.

Oxydation de l'électrolyte

Les calculs *ab initio* en phase gazeuse sur les molécules isolées EC et PC confirment les mesures expérimentales réalisées sur électrode de platine inerte et homogène. EC est plus stable vis-à-vis de

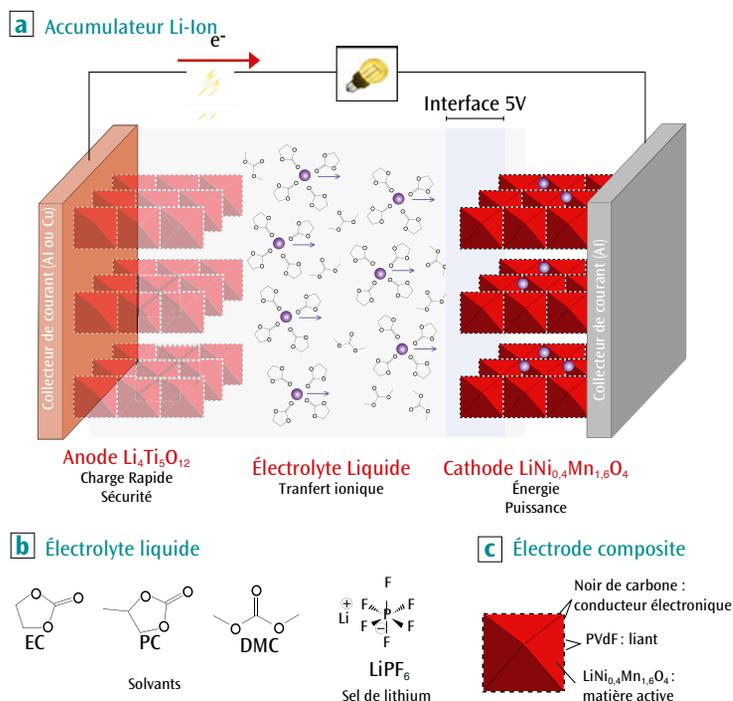
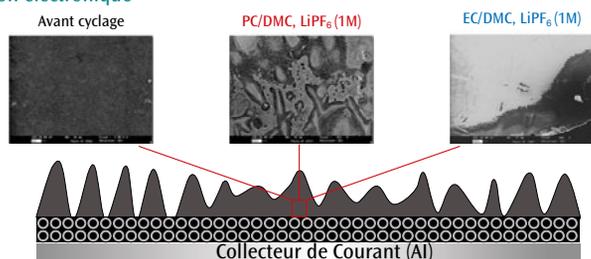


Figure 1. Accumulateur Lithium-ion 5 V.

(a) : fonctionnement en décharge d'un accumulateur Lithium-ion – (b) : solvants électrolytiques, sel de lithium – (c) : électrode composite.

a Contribution électronique



b Contributions chimiques et électrochimiques

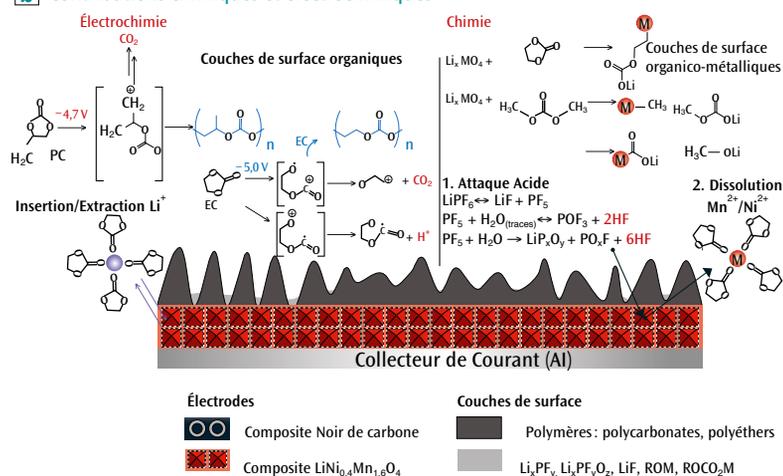


Figure 2. Chimie et électrochimie des interfaces. (a) : noir de carbone/électrolyte – (b) : $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ /électrolyte.

L'électrolyte PC/DMC, LiPF_6 (1M) forme des couches de passivation faiblement couvrantes de la matière active comparé à EC/DMC, LiPF_6 (1M) en raison d'une oxydation prononcée à 5 V générant du CO_2 en grandes quantités. Les pertes d'énergie et les faibles rendements faradiques sont également induits par une dissolution partielle du matériau d'électrode positif sous forme d'ions Mn^{2+} et Ni^{2+} dans l'électrolyte [1]. Dans le cas de PC/DMC, le film organique ne couvre pas suffisamment l'électrode pour stopper sa dissolution. EC/DMC présente une plus grande capacité à former des films de passivation couvrants par des processus faradiques, limitant ainsi les pertes d'énergie des accumulateurs Li-ion lorsque le régime de charge/décharge est suffisamment lent (< 1 heure) (figure 2).

Conclusion

Les produits de décomposition du solvant et du sel de lithium sur $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ sont de type ROM, ROCO_2M ($\text{M}=\text{Li}, \text{Mn}, \text{Ni}$), LiF , $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$, des polycarbonates et des polyéthers. Ces composés sont formés chimiquement sur le matériau nucléophile $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ et par décomposition du sel de lithium LiPF_6 . L'application de hauts potentiels (> 4,7 V par rapport au couple Li^+/Li) lors de la polarisation anodique provoque une polymérisation de EC et de PC, tandis que DMC forme des oligomères. L'électrolyte EC/DMC, LiPF_6 (1M) montre une grande résistance vis-à-vis de l'oxydation sur les matériaux d'électrode positifs testés et une propension à protéger l'interface 5 V par la formation de films organiques couvrants de la matière active. Naturellement, les électrolytes à base de EC assurent de meilleures performances à haut potentiel par rapport à leurs équivalents à base de PC [1,2].

l'oxydation non seulement en mélange simple, mais également en mélange binaire avec DMC.

Une comparaison des potentiels d'oxydation des électrolytes sur le conducteur électronique noir de carbone et sur l'électrode composite $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ démontre également que les couples redox du manganèse ($\text{Mn}^{+IV}/\text{Mn}^{+III}/\text{Mn}^{+II}$) et du nickel ($\text{Ni}^{+IV}/\text{Ni}^{+III}/\text{Ni}^{+II}$) ne catalysent pas la décomposition oxydative du solvant électrolytique. La décomposition de l'électrolyte est alors essentiellement liée à une haute valeur de potentiel ($E > 4,5$ V par rapport au couple Li^+/Li).

L'électrolyte EC/DMC, LiPF_6 (1M) présente une plus grande résistance à l'oxydation que PC/DMC, LiPF_6 (1M). Cependant, l'oxydation de l'électrolyte n'est pas le seul mécanisme responsable des pertes d'énergie des accumulateurs Li-ion, et il apparaît alors nécessaire de s'intéresser plus généralement à la dynamique de l'interface cathode/électrolyte.

Dynamique de l'interface et performances en cyclage

Les couches de passivation organiques formées par chimie et électrochimie à l'interface cathode/électrolyte s'épaississent avec la durée de stockage, la température et le nombre de cycles selon le modèle SPI (*Solid Permeable Interface*). La mise en évidence de la contribution électronique à la dynamique de l'interface est rendue possible par l'utilisation du noir de carbone. L'oxydation de l'électrolyte génère des ions et des radicaux qui se combinent avec les molécules de solvant pour former des polymères sur $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ (figure 2).

Références

- [1] J. DEMEAUX, D. LEMORDANT, M. CAILLON-CARAVANIER, H. GALIANO, B. CLAUDE-MONTIGNY, « New insights into a high potential spinel and alkylcarbonate-based electrolytes », *Electrochim. Acta*, **89**, p. 163-172 (2013).
- [2] J. DEMEAUX, M. CAILLON-CARAVANIER, D. LEMORDANT, H. GALIANO, B. CLAUDE-MONTIGNY, « $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ /electrolyte and carbon black/electrolyte high voltage interfaces: to evidence the chemical and electronic contributions of the solvent on the cathode-electrolyte interface formation », *J. Electrochem. Soc.*, **159** (11), A1880-A1890 (2012).