

Application des sulfones dans la formulation d'électrolytes pour batteries Li-ion à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: étude des interfaces

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

E. DE VITO / CEA – Grenoble, 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 Electrolytes pour l'Énergie (LPCM2E), Université François Rabelais, Tours, Laboratoire de recherche correspondant LRC CEA/LPCM2E n°1

L'interface électrode $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)/électrolytes binaires contenant des solvants de type sulfone (R-SO₂-R') a été étudiée dans des accumulateurs symétriques $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Ces cellules symétriques ont été assemblées dans le but de caractériser l'interface aux états de charge et de décharge. Une étude de surface des électrodes par XPS (spectrométrie photoélectronique X) révèle que les sulfones ne participent pas à la formation de couches de surface. Seuls les carbonates d'alkyles linéaires (RO-CO-OR'), utilisés en tant que co-solvants des sulfones, assurent la formation de couches de surface organiques. L'épaisseur de ces couches est variable selon l'état d'oxydation de l'électrode.

Les batteries Li-ion sont des dispositifs comprenant deux électrodes et un électrolyte (mélange de solvants organiques et d'un sel de lithium) qui assure le transfert ionique (Li^+). Les électrodes négatives de type LTO présentent un intérêt pour les charges rapides mais aussi pour des aspects de sécurité. En raison d'un potentiel nominal élevé (1,5 V vs. Li^+/Li), il est préférable d'associer ce matériau à une électrode positive « haute tension, 5 V » de type $\text{LiNi}_{0,4}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$ pour préserver une densité d'énergie au moins équivalente aux technologies actuelles. De nos jours, le développement de batteries utilisant ces matériaux est toutefois limité par l'instabilité à haut potentiel des constituants de l'électrolyte

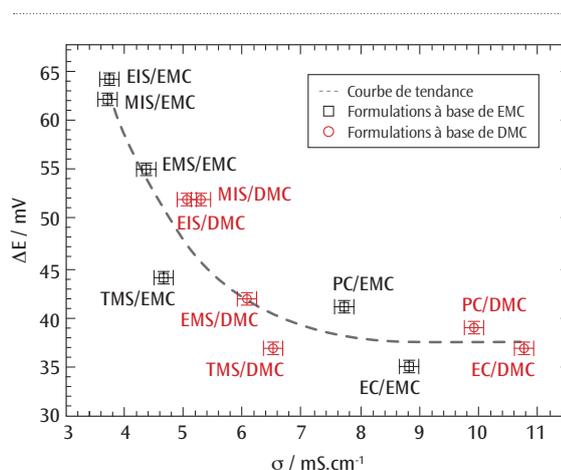


Figure 2.

Polarisation (mV) des cellules symétriques $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ en fonction de la conductivité ionique des électrolytes binaires à base de carbonates d'alkyles (EC, PC, DMC ou EMC) et de sulfones (EMS, MIS, EIS et TMS) (LiPF₆, 1M).



Figure 1.

Tests électrochimiques sur accumulateurs de type pile bouton.

(actuellement des solvants de type carbonate). Les électrolytes contenant des sulfones sont connus pour être une alternative aux carbonates d'alkyles de par leur stabilité en oxydation. Cependant, ces molécules pourraient modifier l'interface de l'électrode LTO (suite à des mécanismes de dégradation chimiques ou électrochimiques) et avoir un impact sur les performances en cyclage. La contribution des sulfones sur la formation de couches sur l'électrode a été étudiée

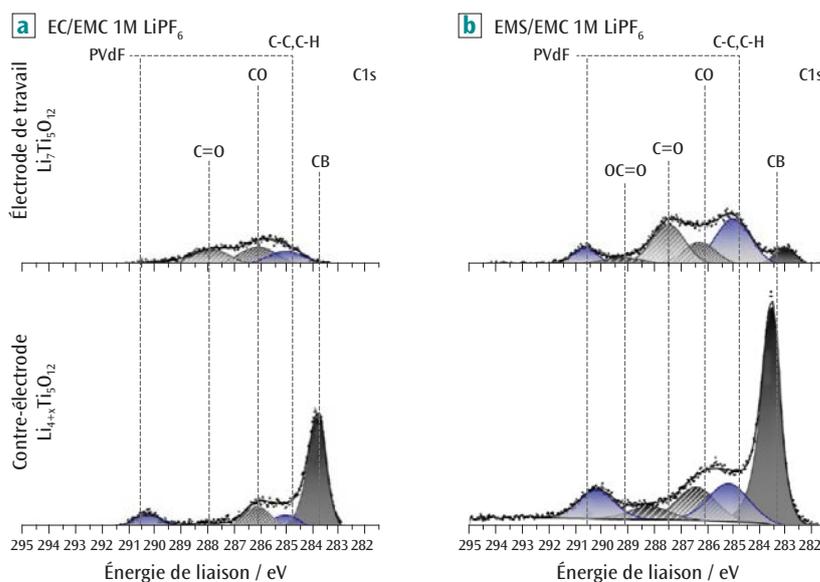


Figure 3. Spectres XPS du carbone d'électrodes $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ cyclées 100 fois à $20,0 \pm 0,3^\circ\text{C}$ en cellules symétriques avec des électrolytes contenant des solvants de type carbonate (a) et sulfone (b).

au travers de tests électrochimiques (figure 1) et par des analyses de surface par XPS.

Cyclage des cellules symétriques $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Afin de vérifier la compatibilité des sulfones cycliques ou linéaires vis-à-vis de l'électrode LTO et de caractériser uniquement l'interface électrode/électrolyte, des cellules symétriques ont été assemblées. En raison de la forte viscosité des sulfones, ces molécules ont été associées à des co-solvants peu visqueux de type carbonate d'alkyle linéaire pour formuler des électrolytes binaires. Il a été montré au cours de cette étude que la polarisation de la cellule (ΔE , reliée à la résistivité de la cellule) mesurée lors des cyclages galvanostatiques (figure 1 et 2) peut être classée inversement à la conductivité de l'électrolyte (figure 2). Cette corrélation entre la polarisation et la conductivité laisse supposer que la résistivité de l'interface électrode/électrolyte est faible par rapport à la résistance de l'électrolyte.

Étude de l'interface LTO/électrolytes

Afin d'approfondir l'étude de l'interface électrode/électrolyte, des spectres XPS ont été réalisés à partir d'électrodes cyclées soit dans une formulation à base de carbonate (référence) soit dans un électrolyte contenant un solvant de type sulfone. Les électrodes analysées sont extraites des cellules symétriques après le cyclage en charge/décharge. Les électrodes sont constituées de 82 % de la matière active (LTO), de 6 % d'un liant (PVdF), de 6 % de fibres Tenax et de 6 % de noir de carbone. Les spectres XPS du carbone sont présentés en figure 3. La couche de surface doit être fine sur la contre-électrode (état oxydé) puisque le noir de carbone de l'électrode est détecté à 283,5 eV. Concernant l'électrode de travail (état réduit), le noir de carbone n'est uniquement visible que pour l'électrolyte contenant la molécule de sulfone. De leur côté, les spectres du soufre (non présentés ici) montrent

qu'aucune espèce soufrée n'est déposée sur les électrodes suite au cyclage.

Dans le cas de la formulation à base du sulfone, la formation des couches de passivation sur l'électrode est assurée uniquement par le carbonate d'alkyle linéaire présent. Il en résulte des couches de passivation constituées d'oligomères contrairement aux électrolytes conventionnels à base uniquement de carbonates où ces couches sont principalement formées de polymères (intensité du noir de carbone plus faible).

Conclusions

Les couches de surface formées sur LTO à partir des électrolytes contenant des sulfones sont faiblement résistives. Une étude par XPS des électrodes $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (partiellement oxydée) et $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (réduite) issues de cellules symétriques révèle que les sulfones ne participent pas à la formation des couches de surface. Les carbonates d'alkyle linéaire, utilisés en tant que co-solvants des sulfones dans des électrolytes binaires, assurent la formation de couches de surface organiques. Les couches formées sont plus fines sur l'électrode délithiée (partiellement oxydée) que sur l'électrode lithiée (réduite). La formation des couches organiques a donc lieu lors de la réduction de l'électrode LTO et leur dissolution partielle dans l'électrolyte lors de son oxydation [1,2].

Références

- [1] J. DEMAUX, E. DE VITO, M. LE DIGABEL, H. GALIANO, B. CLAUDEMONTIGNY, D. LEMORDANT, "Evaluate sulfone-based reduction sensitive electrolytes with lithium $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}$ and symmetric $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ cells", *ECS Transactions*, **53**, p. 5-21 (2013).
- [2] J. DEMAUX, E. DE VITO, M. LE DIGABEL, H. GALIANO, B. CLAUDEMONTIGNY, D. LEMORDANT, "Dynamics of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{sulfone}$ -based electrolyte interfaces in lithium-ion batteries", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, p. 5201-5212 (2014).