

Université de Montréal

**Étude de la stabilité thermique et protection à la
surcharge de cathodes pour batteries au lithium-ion**

par

Soumia EL KHAKANI

Département de Chimie

Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures et postdoctorales
en vue de l'obtention du grade de *Philosophiae doctor* (Ph.D)
en chimie

Mars, 2016

© Soumia EL KHAKANI, 2016

Résumé :

Dans cette thèse, nous avons effectué une étude de la stabilité thermique de quelques matériaux, utilisés comme cathodes dans les batteries au lithium-ion (BLIs), afin de contribuer à l'amélioration de leur fonctionnement. Deux matériaux, potentiellement prometteurs pour les applications d'envergure des BLIs – telles que les véhicules électriques –, ont été choisis pour cette étude. Il s'agit du phosphate de fer lithié (LiFePO_4) et de l'oxyde de nickel et de manganèse de structure-type spinelle ($\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$). En plus de l'étude du mécanisme de décomposition de ce dernier, l'effet de la substitution partielle du manganèse dans le matériau original (LiMn_2O_4) par du nickel sur la réactivité a été mise en évidence. Ces études ont été menées grâce à la calorimétrie adiabatique afin de simuler les conditions thermiques retrouvées dans des BLIs où l'environnement est quasi-adiabatique.

L'effet de trois méthodes de synthèse sur la réactivité a été examiné pour LiFePO_4 . Nos résultats ont montré que, contrairement aux autres matériaux de cathodes, la stabilité thermique globale de LiFePO_4 est peu affectée par la méthode de synthèse. Toutefois, cette stabilité intrinsèque dont le LiFePO_4 bénéficie ne le met pas à l'abri des conditions d'abus de source externes. Ainsi, nous avons développé une nouvelle classe d'additifs électrolytiques pour la protection de LiFePO_4 contre la surcharge. Ces derniers consistent en l'incorporation d'une navette redox dans un liquide ionique; tirant ainsi profit des avantages des deux espèces. Notre approche nous a permis d'atteindre une concentration aussi élevée qu'une mole par litre de notre additif dans des électrolytes conventionnels. Nous avons montré qu'à une concentration optimale de 0.7 M, ces liquides ioniques fonctionnalisés ont assuré la protection de LiFePO_4 contre la surcharge pour plus de 200 cycles; et ce, sans affecter ses performances électrochimiques. Finalement, pour ce qui est du deuxième matériau de cathode, nous avons établi un mécanisme de décomposition de $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ à hautes températures en présence de l'électrolyte. En plus, notre étude a montré que la substitution partielle du manganèse par

le nickel dans LiMn_2O_4 pour augmenter son potentiel opérationnel a affecté à la baisse sa stabilité thermique; et ce, à des températures aussi basses que $60\text{ }^\circ\text{C}$.

Mots-clés: Batteries au lithium-ion (BLIs), cathode, stabilité thermique, calorimétrie adiabatique de réaction (ARC), surcharge, navette redox, liquides ioniques, LiFePO_4 , $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$.

Abstract:

In this thesis, we have investigated the thermal stability of cathode materials used in lithium-ion batteries (LIBs). Using accelerating rate calorimetry, the study was carried out on two of the most attractive cathode materials for large scale LIBs; namely, lithium iron phosphate (LiFePO_4) and nickel-manganese spinel oxide ($\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$). While the impact of partial nickel substitution for manganese in LiMn_2O_4 was investigated for $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ along with its decomposition mechanism, the effect of the synthetic method was evaluated for LiFePO_4 . Our results have demonstrated that the high intrinsic thermal stability of LiFePO_4 was only slightly affected by the synthetic method within the three studied routes. In order to enhance the safe operation of this material by providing a protection form electrical abuse during overcharge, we have developed a new class of overcharge protection additives. By combining a redox shuttle with an ionic liquid, we were able, for the first time, to dissolve the additive for protection against overcharge at concentrations up to 1 M in conventional electrolytes for LIBs. Our results have shown an overcharge protection of LiFePO_4 for over 200 cycles, using an optimal concentration of 0.7 M, without compromising its electrochemical performances. Finally, by studying the thermal behavior of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ at different temperatures, we were able to establish the decomposition mechanism of this material. Moreover, our study has proven that the presence of nickel in $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$, that ensures the high voltage of this cathode material, is also responsible for the very poor thermal stability of this material at temperatures as low as 60 °C.

Keywords: Lithium-ion batteries, cathode material, thermal stability, accelerating rate calorimetry (ARC), overcharge, redox shuttle, ionic liquid, LiFePO_4 , $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$.

Table des matières

Résumé :	i
Abstract:	iii
Table des matières	iv
Liste des tableaux :	vii
Liste des figures et schémas :	viii
Liste des abréviations:	xiv
<i>1,2-Dimethoxyethane</i> (1,2-Diméthoxyéthane)	xiv
Remerciements	xviii
Chapitre 1 : Introduction	1
1.1 Généralités et contexte:	1
1.2 Enjeux énergétiques:	1
1.3 Solutions proposées:.....	3
1.4 Les accumulateurs rechargeables:	4
1.5 Motivation du projet de recherche :	6
1.6 Objectifs de la thèse:	7
1.7 Structure de la thèse:	8
1.8 Références:	8
Chapitre 2: Les accumulateurs au lithium-ion	11
2.1 Généralités:.....	11
2.2 Les composantes d'une pile au Li-ion:	12
2.2.1 L'anode:	13
2.2.2 L'électrolyte:	18
2.2.3 La cathode:	25
2.3 Principe de fonctionnement:.....	53
2.4 Grandeurs et paramètres caractéristiques d'une pile au Li-ion:	57
2.5 Conclusion:.....	61
2.6 Références :	63
Chapitre 3 : La stabilité thermique des accumulateurs au Li-ion.....	82

3.1	Importance de la stabilité thermique des BLIs :.....	82
3.2	Origines de l'instabilité thermique dans les BLIs :.....	84
3.2.1	Origines intrinsèques :.....	85
3.2.2	Origines extrinsèques :.....	88
3.3	Solutions pour améliorer la stabilité thermique des BLIs :.....	90
3.4	Références :.....	95
Chapitre 4 : Techniques expérimentales		105
4.1	Diffraction des rayons X :.....	105
4.2	Mesure de la surface spécifique :.....	108
4.3	Microscopie électronique à balayage :.....	109
4.4	Diffraction laser :.....	110
4.5	Voltampérométrie cyclique :.....	111
4.6	Caractérisation électrochimique en piles boutons :.....	115
4.6.1	Préparation des piles boutons :.....	115
4.6.2	Cyclage galvanostatique :.....	118
4.7	Analyse thermique par calorimétrie adiabatique de réaction :.....	121
4.7.1	Principe :.....	121
4.7.2	Préparation des échantillons :.....	126
4.8	Références :.....	128
Chapitre 5: Thermal stability of LiFePO ₄ prepared by three different methods.....		131
5.1	Mise en contexte :.....	132
5.2	Abstract:.....	132
5.3	Introduction:.....	133
5.4	Experimental:.....	134
5.5	Results and discussions:.....	136
5.6	Conclusions:.....	151
5.7	References:.....	153
Chapitre 6 : Thermal stability of high voltage Li _{1-x} Mn _{1.5} Ni _{0.5} O ₄ cathode material synthesized via a sol-gel method.....		156
6.1	Mise en contexte :.....	157

6.2	Abstract:	157
6.3	Introduction:	158
6.4	Experimental:	159
6.5	Results and discussions:	161
6.6	Conclusions:	175
6.7	References:	176
Chapitre 7 : Electrochemical characterization of a lithium-ion battery electrolyte based on mixtures of carbonates with a ferrocene-functionalised imidazolium electroactive ionic liquid.....		180
7.1	Mise en contexte:	181
7.2	Abstract:	181
7.3	Introduction:	181
7.4	Experimental section:	184
7.5	Results and discussions:	186
7.6	Conclusions:	199
7.7	Experimental:	200
7.8	Notes and references:	203
Chapitre 8 : Redox shuttles for lithium-ion batteries at concentrations up to 1 M using an electroactive ionic liquid based on 2,5-di-tert-butyl-1,4-dimethoxybenzene		206
8.1	Mise en context:	207
8.2	Abstract:	207
8.3	Introduction:	208
8.4	Experimental section:	211
8.5	Results and discussions:	212
8.6	Conclusions:	230
8.7	References:	230
Conclusions et perspectives :		233
Annexe 1 : Données supplémentaires		i

Liste des tableaux :

Tableau 2.1: Critères du choix d'un électrolyte pour les PLis. ^{11, 42}	20
Tableau 2.2 : Description des avantages et inconvénients des sels de lithium les plus utilisés dans la technologie Li-ion. ^{11, 42, 43}	22
Tableau 2.3: Propriétés des solvants carbonatés les plus utilisés dans les électrolytes pour les PLis. ^{11, 44}	24
Tableau 2.4: Caractéristiques électrochimiques des principaux matériaux de chaque famille de cathodes. ⁴⁵	27
Table 5.1: Characteristics of the studied materials.	141
Table 5.2: Calculated heats of the initial reaction of electrode materials with the electrolyte.	146
Table 7.1 : Cyclic voltammetry data of ionic liquid solutions.	190
Table 7.2 : Summary of Ionic conductivity and viscosity data of ionic liquid and blank solutions	194
Table 8.1: Summary of cyclic voltammetry data for 0.5 M LiPF ₆ EC : DEC (1:2 v/v) and 0.7 M LiTFSI EC:DEC (1:2 v/v) electrolytes containing, respectively, DDB-EMIm- PF ₆ and DDB-EMIm-TFSI redox ionic liquids.	216
Table 8.2: Comparison between of the amount of charge generated by the single oxidation of the RIL molecules contained in the coin cell electrolyte and the total amount of charge generated over cycling.	229

Liste des figures et schémas :

Figure 1.1: Émissions mondiales du CO ₂ par secteur d'activité en 2013. ⁶	2
Figure 1.2 : Comparaison des densités d'énergies volumiques et massiques des quatre types de batteries rechargeables les plus répandues. ²⁶	6
Figure 2.1 : Description des différents matériaux utilisés pour les cathodes et anodes dans la technologie Li-ion. ¹	13
Figure 2.2 : Schématisation de la structure du carbone graphitique : (a) plans de graphène et (b) illustration d'une projection des atomes de lithium sur un plan de graphène dans la stœchiométrie LiC ₆ . ⁴	15
Figure 2.3 : (a) Profil de la charge (trait plein)-décharge (tirets) d'une anode de graphite montrant la capacité irréversible perdue lors du premier cycle ⁴ , (b) schématisation du film de passivation SEI à la surface des particules de graphite ¹³ et (c) modèle proposé de la couche SEI qui montre sa composition chimique. ¹⁸	17
Figure 2.4 : Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires de l'électrolyte par rapport aux potentiels chimiques de l'anode et la cathode mettant en évidence la fenêtre électrochimique d'un électrolyte pour une PLi. ⁴²	20
Figure 2.5 : Illustration des trois types de réseaux de diffusion du Li ⁺ dans les structures cristallines des matériaux de cathodes. ⁴⁵	26
Figure 2.6 : Maille cristalline décrivant la structure rhomboédrique de LiCoO ₂ . ⁴	29
Figure 2.7 : Évolution de la structure cristalline de LiCoO ₂ suite à une délithiation de la cathode à un taux supérieur à 50%. ⁵⁰	30
Figure 2.8 : (a) Structure cristalline de type spinelle A[B] ₂ O ₄ montrant les sites occupés par le lithium (8a), le manganèse (16d) et l'oxygène (32e) pour LiMn ₂ O ₄ et (b) profil de décharge de LiMn ₂ O ₄ montrant la variation du potentiel et de la capacité en fonction de x dans Li _x Mn ₂ O ₄ . ⁴	32
Figure 2.9 : Effet de la substitution métallique partielle dans la structure LiMn ₂ O ₄ sur la capacité de décharge. ²³	34
Figure 2.10 : Structures cristallines de LiMn _{1.5} Ni _{0.5} O ₄ selon les deux distributions des ions métalliques Mn ⁴⁺ et Ni ²⁺ : (a) groupe d'espace <i>Fd3m</i> et (b) <i>P4₃32</i> . ¹⁰⁹	37

Figure 2.11 : Schématisation du mécanisme de dissolution du Mn^{3+} (sous forme de Mn^{2+}) dans l'électrolyte suite au cyclage dans le cas de la structure ordonnée $P4_332$ de $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$. ¹⁰⁹	38
Figure 2.12 : Prix au kilogramme en dollar américain des principaux métaux d'intérêt pour la technologie Li-ion. ⁶⁸	40
Figure 2.13 : Niveaux d'énergies du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} selon leurs environnements chimiques dans une structure. ¹¹	42
Figure 2.14 : (a) Effet de la nature du polyanion sur le caractère covalent dans la structure X_nO_m et (b) effet de la nature du polyanion sur le potentiel d'opération pour différentes cathodes polyanioniques. ¹¹⁷	43
Figure 2.15 : Structure olivine du $LiFePO_4$. ¹²³	44
Figure 2.16 : Profil de décharge d'une pile contenant $LiFePO_4$ comme cathode qui montre l'état délithié et lithié de la structure au début et à la fin de la décharge. ^{4, 125}	45
Figure 2.17 : Micrographie électronique à transmission à haute résolution mettant en évidence la couche de carbone déposée à la surface de $LiFePO_4$. ¹³²	47
Figure 2.18 : (a) Structure cristalline de $LiFePO_4$ selon la direction $[010]$ montrant les canaux de diffusion de Li^+ et (b) illustration du blocage du Li^+ dans un chemin de diffusion contenant des défauts cristallins. ¹⁵⁴	49
Figure 2.19 : Les différentes méthodes de synthèses de $LiFePO_4$	51
Figure 2.20 : Micrographie en transmission électronique à haute résolution d'un nanobâtonnet de $LiFePO_4$ préparé par méthode solvothermale dans un four à micro-onde. ¹¹	52
Figure 2.21 : Schéma simplifié montrant les différents états d'une pile au Li-ion en cyclage: (a) complètement chargée, (b) en décharge (en utilisation), (c) complètement déchargée et (d) en charge.	55
Figure 2.22 : Profils typiques d'un cycle charge-décharge d'une pile au lithium-ion montrant: (a) le sens de la charge et décharge pour une pile donnée indépendamment des électrodes qui la constituent et (b) des exemples de profils caractéristiques pour quelques cathodes communément utilisées. ¹³²	57
Figure 2.23 : Effet de la vitesse de charge-décharge sur la capacité spécifique d'une électrode. ¹⁸⁰ .	60
Figure 2.24 : Résumé des propriétés intrinsèques des trois principaux matériaux de cathodes commerciaux pour les BLIs.	63

Figure 3.1 : (a) Schéma des composantes électrochimiques d'une batterie au Li-ion en bloc ¹ et (b) images de produits commerciaux correspondants. ²	83
Figure 3.2 : Contribution des différentes composantes d'une pile au Li-ion à l'augmentation de sa température dans des conditions adiabatiques suite à un abus thermique. ³	84
Figure 3.3 : Les étapes d'évolution de la température vers un emballement thermique à l'intérieur d'une pile au Li-ion soumise à une source de chaleur externe. ³³	87
Figure 3.4 : Simulation de l'évolution de la température à l'intérieur d'une pile Li-ion cylindrique soumise à un court-circuit contrôlé. ³	89
Figure 3.5 : Schéma simplifié d'un montage en série de cellules Li-ion dans une batterie dont une cellule est défectueuse avec un SOC plus bas que les autres.	90
Figure 3.6 : Schéma résumant les niveaux d'intervention dans une pile (ou batterie) pour améliorer sa stabilité thermique.	92
Figure 3.7 : Effet de l'ajout d'une navette redox dans l'électrolyte sur la température de la pile. ⁵⁸ .93	93
Figure 3.8 : (a) Description du principe de fonctionnement d'une navette redox (S) à l'intérieur d'une pile ⁶⁸ et (b) profil typique des courbes de cyclage, avec une surcharge contrôlée, d'une pile en présence et en absence de protection à la surcharge.	94
Figure 4.1 : Illustration du principe de diffraction des rayons X par un réseau cristallin. ¹	106
Figure 4.2 : (a) Représentation de la variation linéaire du potentiel en fonction du temps pour une voltamétrie cyclique et (b) courbe courant-potentiel typique résultante d'une VC. ^{11, 12}	113
Figure 4.3 : Montage expérimental servant à réaliser la voltammétrie cyclique à trois électrodes.	115
Figure 4.4 : Description de l'électrode composite utilisée pour l'assemblage d'une pile bouton : (a) cas d'une électrode mince destinée au cyclage et (b) cas de pastilles pour la délithiation électrochimique.	117
Figure 4.5 : Schéma d'une pile bouton montrant ses composantes. ¹⁵	118
Figure 4.6 : Profil typique de cyclage d'une pile Li-ion à courant constant.	119
Figure 4.7 : Profil typique d'un cycle effectué par une pile forcée à la surcharge en présence d'une navette redox dans l'électrolyte.....	120
Figure 4.8 : Schéma d'un calorimètre adiabatique avec ses principales composantes.	123
Figure 4.9 : (a) Description du mode d'analyse HWS réalisé par le calorimètre ARC et (b) définition graphique des principaux paramètres d'une réaction exothermique étudiée par ARC.	124

Figure 4.10 : Schéma simplifié du montage expérimental du soudage TIG.....	127
Figure 5.1: Representative SEM images of LiFePO ₄ samples prepared from three different synthetic methods: (a) solid state (P1), (b) hydrothermal (P2) and (c) molten state (P3).....	138
Figure 5.2: X-ray diffraction patterns of the three carbon-coated LiFePO ₄ electrodes (P1, P2 and P3): (a) before charge and (b) after charging to 4 V vs. Li ⁺ /Li.....	140
Figure 5.3: Charge profiles of half cells assembled using 1 M LiPF ₆ in EC/DEC 1:2 (v/v): Li/ LiFePO ₄ (blue) charged to 4 V vs. Li ⁺ /Li and Li/ LiCoO ₂ (red) charged to 4.2 V vs. Li ⁺ /Li.	142
Figure 5.4: ARC profiles of composite electrodes in the presence of 1 M LiPF ₆ in EC/DEC 1:2 (v/v) (a) before and (b) after charge.....	143
Figure 5.5: Effect of the amount of LiPF ₆ electrolyte on the thermal stability of charged LFP (P1) electrodes between 50 and 280 °C.....	147
Figure 5.6: Comparison of the ARC profiles of charged LiFePO ₄ electrodes indicated for the three synthetic methods (a) P1, (b) P2, and (c) P3. In each panel, black curve: LiFePO ₄ alone (dry), red: LiFePO ₄ in presence of the EC/DEC solvent only and green: LiFePO ₄ in the presence of 1 M LiPF ₆ electrolyte in EC/DEC).	149
Figure 5.7: XRD spectra of charged LiFePO ₄ electrodes after the full thermal reaction in ARC (up to 400 °C) for (a) LiFePO ₄ in presence of LiPF ₆ electrolyte, and (b) LiFePO ₄ without any electrolyte.	151
Figure 6.1: X-ray diffraction patterns of as-synthesized LiMn _{1.5} Ni _{0.5} O ₄ and as-received LiMn ₂ O ₄ samples.....	162
Figure 6.2: Scanning electron micrographs of both (a) LiMn _{1.5} Ni _{0.5} O ₄ and (b) LiMn ₂ O ₄ materials. A higher-magnification SEM image of LiMn ₂ O ₄ is shown in the inset of (b).	164
Figure 6.3 : Charge profiles (C/20) of half cells assembled using 1 M LiPF ₆ in EC/DEC 1:2 (v/v): Li/ LiMn ₂ O ₄ (green) charged to 4.2 V and Li/ LiMn _{1.5} Ni _{0.5} O ₄ (red) charged to 4.9 V at 60°C.....	165
Figure 6.4: ARC profiles of composite electrodes (LiMn _{1.5} Ni _{0.5} O ₄ and LiMn ₂ O ₄) in the presence of 1 M LiPF ₆ in EC/DEC 1:2 (v/v) (a) before and (b) after charging.	167
Figure 6.5: X-ray diffractogram comparisons of a Li _{1-x} Mn _{1.5} Ni _{0.5} O ₄ sample before (purple spectrum) and after ARC testing up to 350 °C under dry conditions (blue spectrum) and in presence of LiPF ₆ electrolyte (green spectrum).....	169

Figure 6.6 : (a) ARC profiles of $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$, in the presence of LiPF_6 electrolyte, stopped at either 100, 200 or 350 °C (as indicated); (b) the XRD patterns of the $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ samples after ARC testing in (a). The XRD pattern of as-charged (before ARC) $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ sample is included for comparison purposes.	171
Figure 6.7: Comparison of the ARC profiles of (a) $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ and (b) $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ electrodes. The ARC profiles of both materials are presented in the absence (dry: green) and presence of either solvent (blue) or electrolyte (red).	173
Scheme 7.1 : Synthetic pathways of Fc-MIm TFSI 1	187
Figure 7.1 : Cyclic voltammogram of 50% solution of 1 in 1.5 M LiTFSI in EC/DEC (1:2 v/v)...	188
Figure 7.2 : Plot of peak current versus square root of scan rate for the anodic (circle) and cathodic (square) currents.	192
Figure 7.3 : Arrhenius plot for the solutions of 1 in varying amounts of EC/DEC (1:2) with and without LiTFSI. Inset shows the VTF fitting for the ionic liquid in the pure form. Measurements were done at an interval of 5 °C from 25 to 75 °C. The R^2 obtained from the fittings range from 0.9878 to 0.9988.	196
Figure 7.4 : Charge/discharge curves (C/10) for Li/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ cells using EC/DEC (1.5 M LiTFSI) electrolyte, (a) pure and (b) modified with 10% Fc-MImTFSI. The parameters were set to a full charge followed by a 100% overcharge and a cut-off at 4V.....	198
Figure 7.5: Capacity curves (C/10) for Li/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ cells using EC/DEC (1.5 M LiTFSI) electrolyte either pure (solid line) or modified with 10% Fc-MImTFSI (broken lines). The parameters were set to a full charge followed by a 100% overcharge and a cut-off at 4V.....	199
Figure 8.1: Structure of 1-(3-(2,5-di-tert-butyl-1,4-methoxyphenoxy)propyl)-3-methyl-1H-imidazol-3-ium hexafluorophosphate (DDB-EMIm-PF6) and 1-(3-(2,5-di-tert-butyl-1,4-methoxyphenoxy)propyl)-3-methyl-1H-imidazol-3-ium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (DDB-EMIm-TFSI).	210
Figure 8.2: Plot of conductivity (blue) and viscosity (red) vs. concentration of DDB-EMIm-TFSI in 0.7 M LiTFSI in EC : DEC (1:2 v/v)	214
Figure 8.3: Cyclic voltammogram of 1 M, 0.7 M and 0.3 M of DDB-EMIm-TFSI in 0.7 M LiTFSI in EC:DEC (1:2 v/v) and 0.1 M in 0.5 M LiPF_6 in EC/DEC (1:2 v/v) (a) at 100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ and (b) at 10 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$	215

Figure 8.4: Oxidation stability tests for (a) 1 M, 0.7 M and 0.3 M of DDB-EMIm-TFSI in 0.7 M LiTFSI in EC:DEC (1:2 v/v) and 0.1 M in 0.5 M LiPF ₆ in EC/DEC (1:2 v/v) at 100 mV. s ⁻¹ and (b) 0.7 M and 0.3 M of DDB-EMIm-TFSI in 0.7 M LiTFSI in EC:DEC (1:2 v/v) and 0.1 M in 0.5 M LiPF ₆ in EC/DEC (1:2 v/v) at 10 mV.s ⁻¹	217
Figure 8.5: Voltage profile (a) and capacity profile (b) of Li/LiFePO ₄ cell containing 0.1 M of DDB-EMIm-PF ₆ in 0.5 M LiPF ₆ EC/DEC (1:2 v/v)	220
Figure 8.6: Voltage profile (a) and capacity profile (b) of Li/LiFePO ₄ cell containing 1 M of DDB-EMIm-TFSI in 0.7 M LiTFSI EC/DEC (1:2 v/v)	222
Figure 8.7: Voltage profile (a) and capacity profile (b) of Li/LiFePO ₄ cell containing 0.3 M of DDB-EMIm-TFSI in 0.7 M LiTFSI EC/DEC (1:2 v/v) at C/10.....	223
Figure 8.8: Voltage profile (a) and capacity profile (b) of Li/LiFePO ₄ cell containing 0.3 M of DDB-EMIm-TFSI in 0.7 M LiTFSI EC/DEC (1:2 v/v) at C/5.....	225
Figure 8.9: Voltage profile (a) and capacity profile (b) of Li/LiFePO ₄ cell containing 0.7 M of DDB-EMIm-TFSI in 0.7 M LiTFSI EC/DEC (1:2 v/v) at C/10.....	226
Figure 8.10: Discharge capacity of LiFePO ₄ vs. cycle number of 0.1 M of DDB-EMIm-PF ₆ in 0.5 M LiPF ₆ EC/DEC (1:2 v/v) at C/10 (a), 0.3 M, 0.7 M and 1.0 M of DDB-EMIm-TFSI in 0.7 M LiTFSI EC/DEC (1:2 v/v) at C/10 (b), extended cycling of 0.7 M at C/10 (c) and 0.3 M of DDB-EMIm-TFSI in 0.7 M LiTFSI EC/DEC (1:2 v/v) at C/5 (d).....	228

Liste des abréviations:

BLI	Batterie au lithium-ion
ARC	<i>Accelerating rate calorimetry</i>
LIB	<i>Lithium-ion battery</i>
GES	Gaz à effet de serres
AIE	Agence internationale de l'énergie
VEH	Véhicule électrique hybride
VEHR	Véhicule électrique hybride rechargeable
VE	Véhicule électrique
Li-ion	Lithium-ion
ENH	Électrode normale à hydrogène
PLi	Pile au lithium-ion
ddp	Différence de potentiel
SEI	<i>Solid Electrolyte Interphase</i>
LTO	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
LUMO	<i>Lowest occupied molecular orbital</i>
EC	<i>Ethylene carbonate</i> (Carbonate d'éthylène)
PC	<i>Propylene carbonate</i> (Carbonate de propylène)
DMC	<i>Dimethyl carbonate</i> (Carbonate de diméthyle)
DEC	<i>Diethyl carbonate</i> (Carbonate de diéthyle)
DME	<i>1,2-Dimethoxyethane</i> (1,2-Diméthoxyéthane)
LiTFSI	<i>Lithium bis-trifluorométhanesulfonylimidure</i>
LiBOB	<i>Lithium bis-(oxalato)borate</i>
NASICON	<i>Na super ionic conductors</i>
FEM	Force électromotrice
CE	<i>Coulombic efficiency</i> (Efficacité coulombique)

<i>SOC</i>	<i>State of charge</i> (état de charge)
<i>SOD</i>	<i>State of Discharge</i> (état de décharge)
<i>BMS</i>	<i>Battery management system</i> (Système de gestion de la batterie)
<i>DDB</i>	2,5-di- <i>tert</i> -butyl-1,4-diméthoxybenzène
<i>LI</i>	Liquide ionique
<i>IL</i>	<i>Ionic liquid</i>
<i>DRX</i>	Diffraction des Rayons X
<i>DRXP</i>	Diffraction des Rayons X par les poudres
<i>ICDD</i>	<i>International center for diffraction data</i>
<i>BET</i>	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
<i>MEB</i>	Microscope (microscopie) électronique à balayage
<i>PSD</i>	<i>Particle size distribution</i>
<i>VC</i>	Voltampérométrie (ou voltammétrie) cyclique
<i>E.T</i>	Électrode de travail
<i>C.E</i>	Contre électrode
<i>E.R</i>	Électrode de référence
<i>CV</i>	<i>Cyclic voltammetry</i>
<i>PFVD</i>	Polyfluorure de vinylidène
<i>PVDF</i>	<i>Polyvinylidene difluoride</i>
<i>NMP</i>	<i>N-methyl-2-pyrrolidone</i>
<i>HWS</i>	<i>Heat-wait-search</i>
<i>SHR</i>	<i>Selfheating-rate</i>
<i>TIG</i>	<i>Tungsten inert gas</i>
<i>LFP</i>	LiFePO ₄
<i>EV</i>	<i>Electric Vehicle</i>
<i>LCO</i>	LiCoO ₂
<i>SEM</i>	<i>Scanning electron microscopy (or microscope)</i>

<i>XRD</i>	<i>X-ray diffraction</i>
<i>TFSI</i>	<i>bis(triFluoromethanesulfonyl)amide</i>
<i>Fc-MIm TFSI</i>	<i>1-ferrocenylmethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide</i>
<i>TGA</i>	<i>Thermogravimetric analysis</i>
<i>DDB</i>	<i>2,5-di-tert-butyl-1,4-dimethoxybenzene</i>
<i>DDB-EMIm-</i>	<i>2,5-di-tert-butyl-1,4-dimethoxybenzene imidazolium</i>

À ma mère et à l'âme de mon père...

Remerciements

À terme de ce travail, je voudrais remercier toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à l'aboutissement de cette thèse.

Je tiens d'abord à remercier mes directeurs de recherche professeurs Dean MacNeil et Dominic Rochefort qui m'ont accueillie dans leurs laboratoires respectifs et qui m'ont donné l'opportunité d'accomplir mes travaux de recherche sous leur direction, avec leur aide, leurs conseils, et leur encouragement. Je vous suis très reconnaissante.

Je suis reconnaissante aussi pour Phostech lithium pour les analyses que j'ai pu faire au sein de son établissement et pour leurs échantillons que j'ai pu étudier dans une partie de ma thèse. Je remercie profondément M. Michel Gauthier, Guoxiang Liang et M^{me} Nathalie Ravet pour leurs conseils judicieux et les discussions critiques qu'on a pu avoir ensemble au début de cette thèse.

Je voudrais également remercier les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

Je ne pourrai pas me passer d'adresser mes remerciements au personnel administratif et technique du département de chimie. Je remercie également tous les services d'analyses auxquels j'ai eu recours dans toutes les unités du département, en particulier le laboratoire de diffraction des rayons X. Merci Thierry Marris pour votre aide.

Je voudrais aussi remercier particulièrement les techniciens de l'atelier mécanique du département de chimie. Yves Teasdale, Jean-François Myre et Martin Lambert votre aide m'était très précieuse au cours de mon projet de thèse.

J'aimerais aussi adresser ma gratitude et mes remerciements à Gaétan Caron pour son aide à la préparation de mon examen pré-doctoral.

Un grand merci à John Forgie du groupe du Professeur Rochefort. Je te remercie pour ton aide, tes conseils et les discussions fructueuses qu'on a eues ensemble pendant la durée du projet sur lequel nous avons travaillé ensemble.

Je tiens également à remercier tous les membres du groupe du professeur Rochefort pour tous les moments qu'on a partagés dans ce laboratoire.

Je n'oublierai jamais les anciens du groupe du professeur MacNeil, Benjamin Dahéron, Karen Galoustov, Isadora Rodriguez et Joseph Wontcheu qui m'ont énormément aidée au tout début de mon projet de recherche. Je remercie également l'autre militante du groupe Lifeng Cheng pour les moments qu'on partagés toutes seules dans le laboratoire et pour sa serviabilité.

J'adresse mes remerciements également au Professeur Mickael Dollé et aux membres de son groupe, avec qui j'ai partagé le laboratoire à la fin de ma thèse; spécialement Steeve Rousselot pour sa serviabilité.

Avant de finir, j'aimerais remercier Professeur Daniel Bélanger et Gwenaël Chamoulaud de l'Université du Québec à Montréal pour les analyses de surface spécifique que j'ai faites avec leur aide.

Et finalement, je n'aurais pas pu entreprendre et compléter cette thèse sans la présence de ma famille à mes côtés. Je les remercie tous du fond du cœur pour leur encouragement, leur patience, leurs conseils et leur aide. Je vous suis très reconnaissante de m'avoir supportée pendant les périodes les plus difficiles de ma thèse. J'aimerais également remercier tous mes amis pour leur soutien et leur encouragement.

Chapitre 1 : Introduction

1.1 Généralités et contexte:

Suite aux changements climatiques observés à l'échelle du globe terrestre, les préoccupations de la communauté internationale autour de ce sujet n'ont cessé de s'accroître depuis à peu près un quart de siècle. L'émission excessive des gaz à effet de serres (GES), étant l'une des principales causes du phénomène, a fait l'objet de plusieurs réglementations dans différents pays développés visant la réduction des quantités émises dans l'atmosphère.

1-5

Selon l'agence internationale de l'énergie (AIE), en 2010, le secteur d'énergie engendrait plus des deux tiers des GES dont le dioxyde de carbone (CO₂) détient la part du lion avec 90%. À l'échelle mondiale, le dioxyde de carbone a constitué plus de 60% des GES émis au cours de la même année.^{1,6} Étant un produit inévitable de l'oxydation du carbone lors de la combustion des carburants fossiles, le CO₂ provient de différents secteurs; notamment celui du transport. En effet, le volet terrestre de ce secteur, avec les véhicules à combustion interne, occupe le deuxième rang sur la liste des sources d'émission du CO₂ après le secteur de la production de l'énergie électrique et thermique (voir la Figure 1.1).

1.2 Enjeux énergétiques:

Étant donné que la production des énergies électrique et thermique ainsi que le transport terrestre sont les premiers émetteurs des GES, la rationalisation de ces émissions devient une priorité. En multipliant les efforts dans ces deux secteurs pour minimiser leurs contributions aux émissions des GES, l'impact de ces derniers sur le réchauffement planétaire pourrait être maintenu au niveau actuel. Effectivement, l'apport de l'énergie fossile à la

totalité de l'énergie primaire utilisée dans le monde a diminué entre 1971 et 2013 mais de façon très légère (86 % à 82%). Cependant, l'énergie fossile répond encore à plus des quatre cinquièmes de la demande en énergie dans le monde. ¹

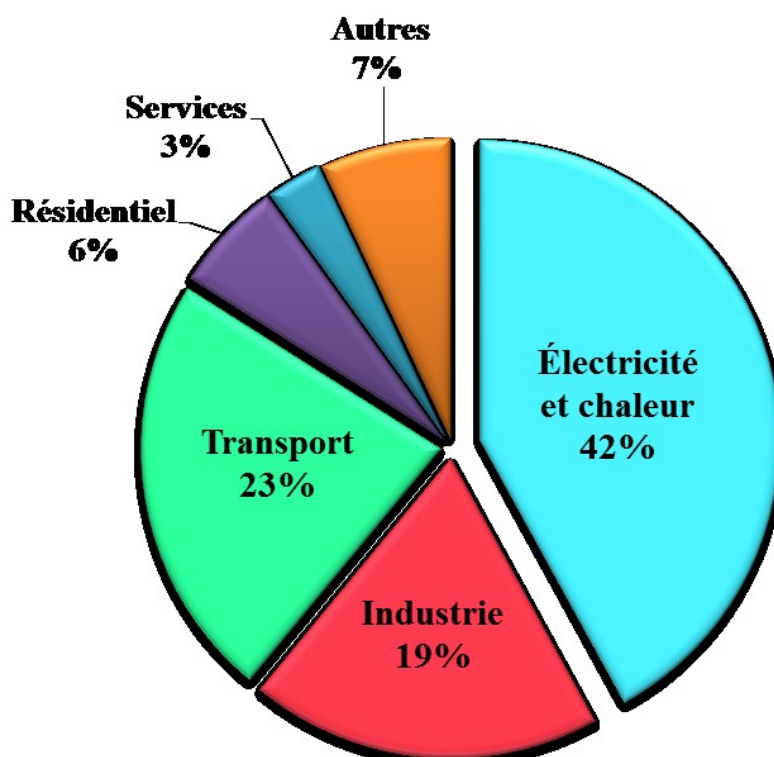


Figure 1.1: Émissions mondiales du CO₂ par secteur d'activité en 2013. ⁶

Par ailleurs, le renouvellement du parc automobile, dans les pays industrialisés et en voie de développement, se fait de plus en plus de façon écoresponsable allant des véhicules à combustion qui polluent moins jusqu'aux véhicules à moteurs purement électriques. À cet égard, plusieurs modèles ont été suggérés offrant différentes combinaisons des deux modes de propulsions. À savoir, le système hybride (VEH : véhicule électrique hybride), hybride

rechargeable (VEHR : véhicule électrique hybride rechargeable) et purement électrique (VE : véhicule électrique). En effet, la commercialisation du premier véhicule électrique remonte à la fin du 19^{ème} - début du 20^{ème} siècle où les voitures électriques ont connu leur apogée au Royaume Uni, en France et aux États-Unis.⁷⁻⁹ Par contre, leur popularité a pris fin quelques années plus tard vers 1920 avec le développement des voitures à carburant fossile ainsi que l'abondance de ce dernier à petit prix. Les accumulateurs utilisés dans ces premières voitures électriques étaient à base de plomb (accumulateurs Pb-acide), ce qui les rendait encore moins compétitives à cause leur poids. Ce n'est donc qu'avec la crise d'énergie des années 1970-1980 que les recherches se sont relancées dans le domaine du stockage et conversion d'énergie à vocation automobile.¹⁰⁻¹³ Entre temps, les alarmes commençaient à sonner indiquant le début d'épuisement des réserves fossiles. Par ailleurs, les effets néfastes du réchauffement climatique sur la planète ont fait du retour de la voiture électrique sur le marché une urgence.

1.3 Solutions proposées:

La substitution des moyens de transport avec moteur à combustion (c'est-à-dire à énergie fossile) par d'autres moyens qui n'émettent pas de GES contribuerait, en partie, à atténuer l'ampleur de la problématique du réchauffement de la Terre. Toutefois, cette substitution ne pourrait se faire que de façon graduelle. Ceci est principalement dû aux technologies liées à la mise sur le marché des véhicules électriques d'une part, et à la confiance que ces derniers doivent gagner auprès des utilisateurs d'une autre part. En effet, la robustesse du système de propulsion électrique, la sécurité et le prix de tels véhicules sont des éléments clés pour les rendre accessibles aux consommateurs.

Ultimement, le remplacement des énergies primaires fossiles par des énergies renouvelables ainsi que les véhicules à combustion par des véhicules «propres» représenteraient une démarche radicale vers la diminution des émissions de GES dans le futur. Il conviendrait également de considérer la source d'énergie utilisée dans la production

de toutes les composantes des véhicules «propres». L'adoption d'une telle démarche passe toutefois par des systèmes performants pour le stockage de l'énergie électrique; pour emmagasiner autant l'énergie collectée des sources renouvelables que celle utilisée pour propulser les véhicules électriques. Certes, l'utilisation des sources d'énergie renouvelables rend cette démarche purement écologique. Cependant, l'orientation vers des systèmes de stockage d'énergie, même non basés sur des sources renouvelables, constitue un premier pas dans cette voie. Ces systèmes doivent être capables de stocker le plus d'énergie possible par unité de volume et avoir une durée de vie considérablement longue (environ huit ans pour les VEs) qui leur permet d'être rentables. Il est à signaler que le terme «véhicule électrique» fait appel à une propulsion du véhicule par une énergie électrique mais ne spécifie pas la provenance de cette énergie. À titre d'exemple, elle peut être générée par une batterie à combustible, solaire ou encore emmagasinée dans un accumulateur électrochimique rechargeable.^{9, 14-16} Cette dernière catégorie désigne un dispositif électrochimique fermé capable de convertir, de façon réversible, de l'énergie chimique en énergie électrique suite à des réactions électrochimiques. La recharge d'un tel système est assurée, toutefois, par un courant électrique et non pas directement à partir de sources renouvelables d'énergie (ex. : soleil, oxygène, etc...). Comme il s'agit de réactions électrochimiques faisant appel à plusieurs éléments chimiques, il existe différents types d'accumulateurs rechargeables. Ils sont souvent désignés par l'élément métallique clé dont dépend leur fonctionnement.

1.4 Les accumulateurs rechargeables:

Les accumulateurs rechargeables (ou piles) se distinguent par différentes caractéristiques électrochimiques; essentiellement en ce qui a trait à leur capacité de stocker de l'énergie par rapport à leur poids (densité d'énergie massique en Wh/kg) et leur à volume (densité d'énergie volumique en Wh/L). Les accumulateurs rechargeables les plus répandus commercialement sont ceux au plomb-acide (Pb-acide), nickel-hydrure métallique (Ni-MH) et au lithium-ion (Li-ion).¹⁷⁻²⁰ La Figure 1.2 compare brièvement la différence entre ces

quatre dispositifs en termes de leurs densités d'énergies volumiques et massiques. À partir de cette figure, il apparaît clairement que les accumulateurs au Li-ion sont capables d'emmagasiner le plus d'énergie par unité de volume; ce qui les qualifie de systèmes petits favorisant leur portabilité. D'autre part, ces systèmes possèdent aussi une densité d'énergie massique élevée grâce à l'usage du lithium; le plus léger des métaux. Ce sont les raisons pour lesquelles les accumulateurs au Li-ion ont révolutionné le monde des appareils électroniques portatifs depuis leur introduction au marché en 1991 par Sony.²¹ Pour les mêmes raisons, les batteries d'accumulateurs (ou simplement batteries) au Li-ion ont aussi commencé, depuis plus d'une quinzaine d'années, à conquérir le marché des voitures électriques.²²⁻²⁵ Par contre, elles n'ont pas encore atteint la popularité souhaitée pour qu'elles remplacent, à part entière, les voitures à combustion interne existantes.

Deux principales raisons sont responsables de ce retard. La première est liée au fait que cette technologie est encore sujet d'amélioration. En effet, la recherche très active dans ce domaine fait que le marché est graduellement alimenté par des batteries au lithium-ion (BLIs) de plus en plus performantes. Ceci crée plus d'attentes auprès des consommateurs qui souhaitent amortir leur investissement dans une voiture électrique durable. La seconde raison tient compte de la sécurité des usagers des voitures électriques propulsées par les batteries au Li-ion. Même avec des accumulateurs très performants sur le plan énergétique et intéressants sur le plan économique, la sécurité à l'usage reste un élément clé dans l'expansion de ces voitures à plus grande échelle. A ce stade, il convient de signaler que, dans ce document, le terme «véhicule électrique» est utilisé pour désigner les véhicules électriques propulsés par des BLIs.

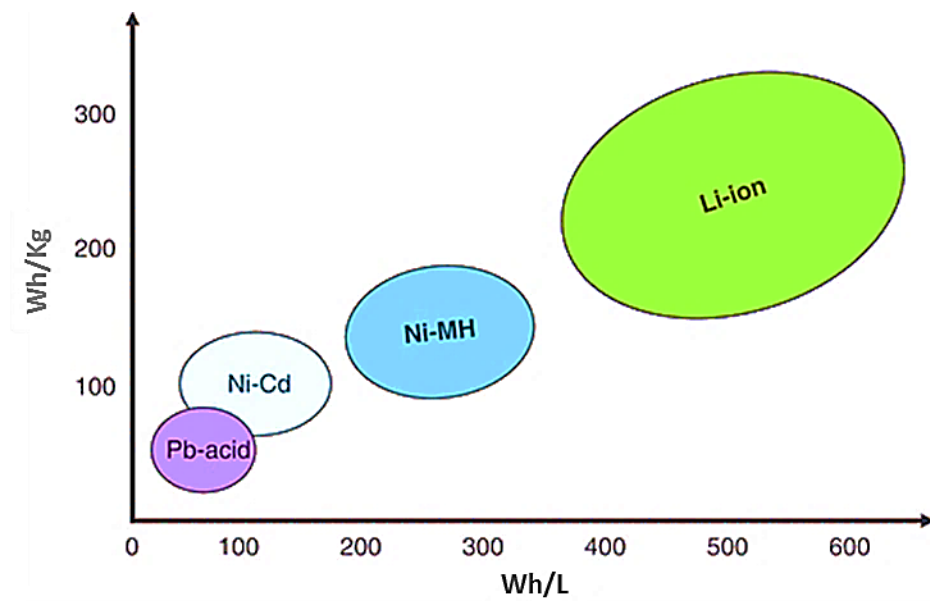


Figure 1.2 : Comparaison des densités d'énergies volumiques et massiques des quatre types de batteries rechargeables les plus répandues.²⁶

1.5 Motivation du projet de recherche :

La force motrice de ce travail de recherche est principalement la contribution à l'expansion de l'électrification des moyens de transport. Ce travail s'inscrit dans le cadre du programme du gouvernement du Québec pour diminuer les émissions des GES de 20% d'ici 2020. La réalisation de cet objectif passe, entre autres, par le développement des BLIs pour véhicules électriques. Dans le cadre de cette thèse, l'emphase a été mise sur l'aspect sécuritaire des BLIs. En effet, la sécurité des BLIs dépend de la stabilité thermique de toutes ses composantes d'une part et de la conception de la batterie elle-même d'une autre part. Ce travail est donc axé sur une de ces composantes – à savoir, l'électrode positive – selon deux aspects. Le premier aspect concerne les propriétés thermiques intrinsèques de certains matériaux d'électrodes positives prometteurs pour les BLIs de grandes tailles. Le deuxième aspect est lié à la conception des BLIs et porte sur la prévention de la surcharge au sein d'une

pile. Comme une batterie est un montage de plusieurs cellules électrochimiques unitaires, il importe que l'état de charge dans chaque cellule soit maintenu au même niveau en tout temps. Ceci permet d'éviter la surcharge d'une ou plusieurs cellules au cours du processus de charge de la batterie; ce phénomène est d'une importance capitale. En effet, une surcharge engendrerait des montées de température favorisant des réactions qui sont, dans la majorité des cas, fortement exothermiques. Ces dernières accélèrent, d'une part, le déclin des performances électrochimiques de la pile limitant ainsi son utilisation. D'autre part, elles peuvent compromettre la sécurité du système à plusieurs niveaux. Pour pallier à ce problème, des additifs électrochimiques peuvent être ajoutés aux cellules individuelles. Ils permettent de prévenir la surcharge d'une cellule suite à un déséquilibre de son niveau de charge; ces additifs sont appelés des «navettes redox». L'intérêt du deuxième volet de ce travail est le développement d'une nouvelle famille de navettes redox.

1.6 Objectifs de la thèse:

Le premier objectif de cette thèse est d'étudier la stabilité thermique des matériaux de cathodes utilisés ou destinés à l'utilisation dans des BLIs commerciales. Il s'agit de:

- Étudier la stabilité thermique d'un matériau de cathode (LiFePO_4), à bas voltage, synthétisé par trois méthodes différentes et d'évaluer l'effet de ces méthodes sur la réactivité.
- Étudier la stabilité thermique de deux matériaux de cathodes, à haut voltage, cristallisant selon la même structure-type (LiMn_2O_4 – spinelle) en évaluant l'effet de la substitution partielle du manganèse par le nickel. Cette évaluation étant un élément clé pour la commercialisation du matériau à base de nickel potentiellement prometteur sur le plan énergétique.

Le second objectif de la thèse consiste à développer des additifs électrolytiques, de types navettes redox, pour la protection des cathodes pour BLIs contre la surcharge. Ceci est

réalisé en intégrant des molécules redox actives dans la fonctionnalisation de liquides ioniques.

1.7 Structure de la thèse:

Ce document est présenté sous forme de thèse par articles. Dans le chapitre 2, une revue de la littérature sur les accumulateurs au Li-ion ainsi que les principales notions nécessaires à la compréhension de ce travail sont présentées. Le chapitre 3 traite l'aspect de la stabilité thermique de ces accumulateurs. Les techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail seront détaillées dans le chapitre 4. Le chapitre 5 présente un article l'étude de la stabilité thermique du phosphate de fer lithié (LiFePO_4) préparé par trois voies synthétique différentes. Un second article, portant sur la stabilité thermique de l'oxyde de manganèse et de nickel lithié $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$, fait l'objet du chapitre 6. Le chapitre 7 est consacré à un article qui démontre la faisabilité de l'utilisation d'additifs électrolytiques dédiés à la protection contre la surcharge dans des BLIs. Le chapitre 8 présente une caractérisation électrochimique des additifs électrolytiques pour la protection à la surcharge des BLIs. Finalement, une conclusion générale des résultats ainsi que les perspectives de ces travaux sont présentées dans le dernier chapitre.

1.8 Références:

1. *World Energy Outlook Special Report 2015: Energy and Climate Change* International Energy Agency: Paris, France, **2015**.
2. Yang, C.; Yeh, S.; Zakerinia, S.; Ramea, K.; McCollum, D., Achieving California's 80% greenhouse gas reduction target in 2050: Technology, policy and scenario analysis using CA-TIMES energy economic systems model. *Energy Policy* **2015**, 77, 118-130.

3. Roelfsema, M.; Elzen, M. d.; Höhne, N.; Hof, A. F.; Braun, N.; Fekete, H.; Böttcher, H.; Brandsma, R.; Larkin, J., Are major economies on track to achieve their pledges for 2020? An assessment of domestic climate and energy policies. *Energy Policy* **2014**, *67*, 781-796.
4. Charlier, D.; Risch, A., Evaluation of the impact of environmental public policy measures on energy consumption and greenhouse gas emissions in the French residential sector. *Energy Policy* **2012**, *46*, 170-184.
5. Kay, A. I.; Noland, R. B.; Rodier, C. J., Achieving reductions in greenhouse gases in the US road transportation sector. *Energy Policy* **2014**, *69*, 536-545.
6. *CO2 Emissions from Fuel Combustion Highlights 2015* International Energy Agency: Paris, France, **2015**.
7. Chan, C. C., The State of the Art of Electric, Hybrid, and Fuel Cell Vehicles. *Proceedings of the IEEE* **2007**, *95*, (4), 704-718.
8. Inderwildi, O.; King, D., *Energy, transport & the environment*. Springer: **2012**.
9. Høyer, K. G., The history of alternative fuels in transportation: The case of electric and hybrid cars. *Utilities Policy* **2008**, *16*, (2), 63-71.
10. Nelson, P. A.; Barney, D.; Steunenberg, R. *High-performance batteries for electric-vehicle propulsion and stationary energy storage. Progress report, October 1977--September 1978*; Argonne National Lab., IL (USA): **1978**.
11. Train, K., The potential market for non-gasoline-powered automobiles. *Transportation Research Part A: General* **1980**, *14*, (5), 405-414.
12. Salihi, J. T., Energy requirements for electric cars and their impact on electric power generation and distribution systems. *Industry Applications, IEEE Transactions on* **1973**, (5), 516-532.
13. Dupuis, J.-M.; Lasserre, P. Method and device for checking a storage battery. 1977.
14. Sandy Thomas, C. E., "How green are electric vehicles?". *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, (7), 6053-6062.
15. Chau, K. T.; Wong, Y. S.; Chan, C. C., An overview of energy sources for electric vehicles. *Energy Convers. Manage.* **1999**, *40*, (10), 1021-1039.

16. Chau, K. T.; Wong, Y. S., Hybridization of energy sources in electric vehicles. *Energy Convers. Manage.* **2001**, 42, (9), 1059-1069.
17. Tarascon, J. M.; Armand, M., Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* **2001**, 414, (6861), 359-367.
18. Dell, R.; Rand, D. A. J., *Understanding batteries*. Royal Society of Chemistry: **2001**.
19. Daniel, C.; Besenhard, J. O., *Handbook of Battery Materials*. Wiley: **2011**.
20. Brodd, R. J., *Batteries for sustainability: selected entries from the encyclopedia of sustainability science and technology*. Springer Science & Business Media: **2012**.
21. Nagaura, T.; Tozawa, K., Lithium ion rechargeable battery. *Prog. Batteries Solar Cells* **1990**, 9, 209.
22. Etacheri, V.; Marom, R.; Elazari, R.; Salitra, G.; Aurbach, D., Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, (9), 3243-3262.
23. Yoo, H. D.; Markevich, E.; Salitra, G.; Sharon, D.; Aurbach, D., On the challenge of developing advanced technologies for electrochemical energy storage and conversion. *Mater. Today* **2014**, 17, (3), 110-121.
24. Park, O. K.; Cho, Y.; Lee, S.; Yoo, H.-C.; Song, H.-K.; Cho, J., Who will drive electric vehicles, olivine or spinel? *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, (5), 1621-1633.
25. Notter, D. A.; Gauch, M.; Widmer, R.; Wäger, P.; Stamp, A.; Zah, R.; Althaus, H.-J., Contribution of Li-Ion Batteries to the Environmental Impact of Electric Vehicles. *Environmental Science & Technology* **2010**, 44, (17), 6550-6556.
26. Zhang, Z.; Ramadass, P., Lithium-Ion Battery lithium-ion battery Systems and Technology lithium-ion battery technology. In *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*, Meyers, R., Ed. Springer New York: **2012**; pp 6122-6149.

Chapitre 2: Les accumulateurs au lithium-ion

2.1 Généralités:

Un accumulateur au lithium-ion est un dispositif capable de convertir de l'énergie chimique en énergie électrique via des réactions électrochimiques. Ce dispositif permet également d'emmagasiner cette électricité quand elle n'est pas utilisée, ce qui le qualifie d'un système de conversion et de stockage d'énergie. Les accumulateurs peuvent être utilisés en unité ou encore assemblés en batteries d'accumulateurs; souvent appelées batteries simplement par abus de langage. De même, il est aussi fréquent qu'un accumulateur au Li-ion soit appelé batterie au Li-ion. Selon leurs tailles, les batteries peuvent être utilisées pour différentes fins. En effet, la taille de la batterie est déterminée par le nombre d'accumulateurs qui la constituent. Ce sont des cellules unitaires au niveau desquelles, les processus de conversion et de stockage d'énergie se produisent. Par exemple, la batterie de 12 V utilisée pour assurer le démarrage du moteur des voitures à combustion est un assemblage de six accumulateurs de deux volts chacun. Évidemment, cette énergie n'est suffisante que pour le démarrage de la voiture; une batterie de plus grande énergie serait nécessaire pour assurer son déplacement. Cependant, une batterie du même type et de la taille requise serait très lourde pour que le système fonctionne de façon efficace. En d'autres mots, une batterie peut voir son utilisation se limiter pour une application spécifique selon sa densité d'énergie gravimétrique et/ou volumique. Ceci est une conséquence de la nature des matériaux utilisés dans les accumulateurs. En effet, ces derniers déterminent la tension de l'accumulateur (en volts V), sa capacité (en ampère-heure Ah), et par conséquent son énergie électrique résultante (en watt-heure Wh).

2.2 Les composantes d'une pile au Li-ion:

Dans une batterie au lithium-ion, chacune des cellules (aussi dites piles ou accumulateurs) est composée principalement de deux électrodes, un électrolyte, un séparateur et des collecteurs de courant. Ces deux électrodes, siège des réactions d'oxydation à l'anode et de réduction à la cathode, sont séparées physiquement par un isolant électrique (séparateur) évitant tout contact entre les deux électrodes qui occasionnerait un court-circuit de la cellule. Il est cependant perméable aux ions lithium (Li^+) qui se déplacent entre les deux électrodes dans le milieu électrolytique. Ce dernier étant formé, en général, d'un sel de lithium dissout dans un solvant organique. Il importe de spécifier que les appellations conventionnelles anode et cathode pour une pile au Li-ion (PLi) correspondent aux appellations de ces électrodes pendant le processus de décharge. Lors de la charge, les rôles des électrodes sont inversés, mais nous conserverons l'appellation anode et cathode définie lors de la décharge dans le but de simplifier la compréhension du texte.

D'un point de vue fondamental, l'anode, la cathode ainsi que l'électrolyte sont les composantes clés dans le fonctionnement d'une PLi. Cette considération découle de la science des matériaux qui est à la base de cette technologie. Cela dit, il ne faut pas négliger le génie de la conception des batteries derrière la mise sur le marché des BLIs. Dans ce travail, l'emphase est mise sur l'aspect matériau plutôt que le génie de la conception.

La Figure 2.1 présente une panoplie de matériaux d'anode et de cathodes d'intérêt pour les PLis.¹ Elle montre les gammes de potentiel ainsi que les limitations liées à chaque type d'électrodes en matière de cyclage. D'ailleurs la richesse de la technologie Li-ion réside dans la grande variété des familles d'électrodes qui existent. Les matériaux pertinents pour ce travail seront détaillés plus loin dans ce chapitre.

À ce stade, il convient de préciser que toutes les valeurs de potentiel utilisées dans ce document sont données en volts par rapport au lithium métallique ($\text{V vs. Li}^+/\text{Li}$) où $E^0 (\text{Li}^+/\text{Li}) = -3.03 \text{ V vs. ENH}$ (électrode normale à hydrogène). Désormais,

lorsqu'aucune précision par rapport à la référence n'est donnée, elle est considérée par défaut être Li^+/Li .

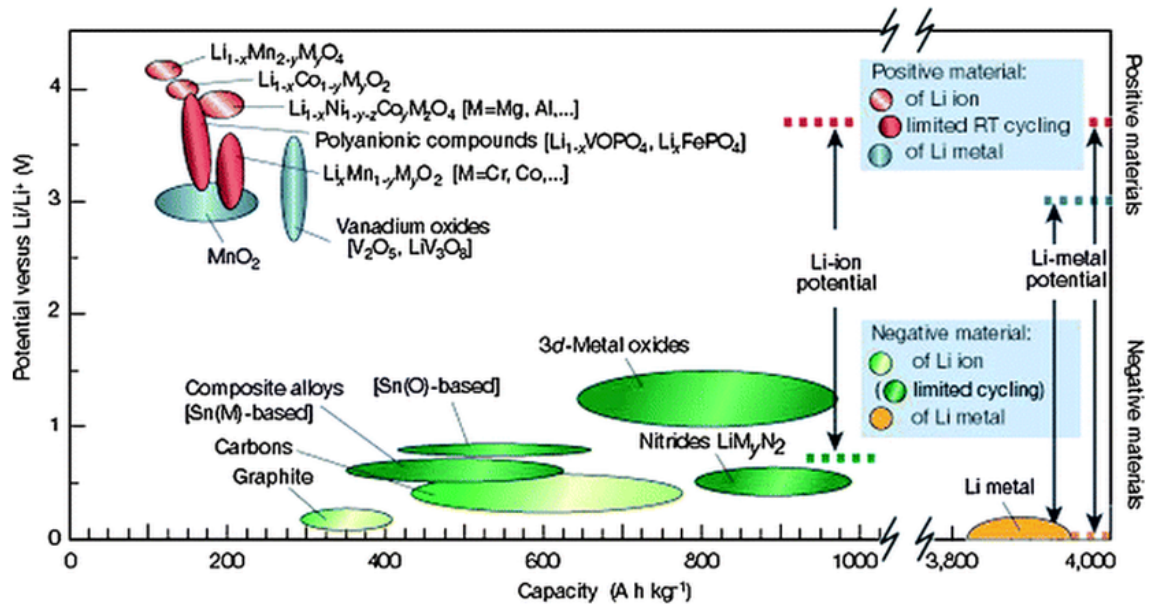


Figure 2.1 : Description des différents matériaux utilisés pour les cathodes et anodes dans la technologie Li-ion. ¹

2.2.1 L'anode:

Dans une PLi, l'anode se présente sous forme d'un matériau solide capable d'intercaler des ions lithium de façon réversible selon le mécanisme responsable de la charge et décharge d'une PLi. Les sites d'intercalation sont dictés par la structure du solide en question. Le lithium métallique n'offre pas cette aptitude sans compromettre la sécurité du système. ¹⁻³

Par ailleurs, le graphite est un matériau modèle répondant au critère d'intercalation. En effet, la structure lamellaire du graphite permet d'accueillir des ions lithium entre les plans

de graphène constituant la structure graphitique (voir Figure 2.2).⁴ Ceci est possible grâce aux forces faibles de type Van der Waals qui lient ces plans. Dans un même plan, les liens C-C covalents forts permettent à la structure de rester intacte suite à l'intercalation/désintercalation du lithium.⁵⁻⁷ Ce critère est d'une grande importance au cours de l'insertion/désinsertion du lithium où les changements de volume au sein de l'électrode ne sont pas souhaitables.⁴ Ainsi, le carbone graphitique reste le matériau d'anode le plus largement utilisé depuis sa première commercialisation en 1991 par Sony.⁸ Certaines variétés de carbone présentent quelques avantages en matière de capacité et/ou d'affinité avec les autres composantes de la pile.^{9,10} À titre d'exemple, on peut citer le graphite naturel, le graphite synthétique, le coke de pétrole ou encore les fibres de carbones.¹¹ Des anodes à base de graphène ou de nanotube de carbone ont aussi été rapportées mais servant plutôt de substrats pour des oxydes métalliques (tels que Co_3O_4 , SnO_2 ou NiO) utilisés comme anodes.¹²

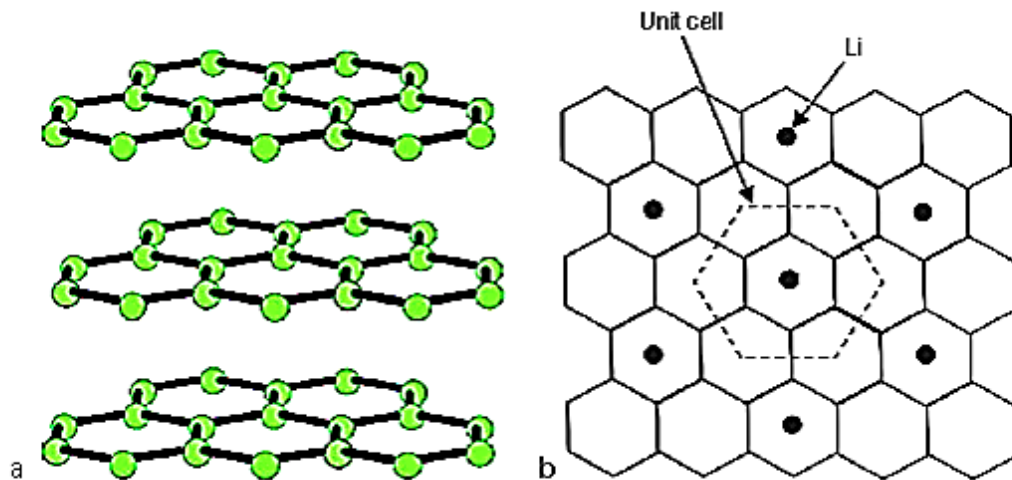


Figure 2.2 : Schématisation de la structure du carbone graphitique : (a) plans de graphène et (b) illustration d'une projection des atomes de lithium sur un plan de graphène dans la stoechiométrie LiC_6 .⁴

Outre ses caractéristiques structurales fondamentales citées ci-dessus, le graphite est aussi un des matériaux d'anode les moins dispendieux. Il est également assez stable vis-à-vis des autres composants des PLis et leur offre une bonne cyclabilité.^{4, 5, 10, 13} Sa stabilité chimique est toutefois corrélée avec sa surface spécifique. Une faible surface spécifique offre une meilleure stabilité.^{14, 15} Avec un taux d'insertion d'un seul lithium par six carbones, la stoechiométrie LiC_6 est formée à un potentiel proche de celui du lithium métallique (~ 0.1 V en dessus de celui du Li métallique: voir la Figure 2.1). Ainsi la différence de potentiel (ddp) entre l'anode et la cathode reste proche de celle d'une même pile utilisant le lithium métallique comme anode. Ceci a une incidence directe sur le potentiel opérationnel de la pile.

Par ailleurs, la capacité spécifique (en mAh/g) du graphite subit une légère perte au cours de la première charge de la pile (première intercalation du Li^+ dans l'anode). Cette perte est due à des réactions irréversibles à l'interface entre l'anode et l'électrolyte (voir la Figure 2.3 a). Ce phénomène a été mis en évidence, pour la première fois en 1979, par Peled

pour des batteries à base de métaux alcalins et alcalino-terreux.¹⁶ Ce concept a été ensuite exploré pour des PLis par les groupes de Dahn¹⁷ et Aurbach.^{5,6}

Suite aux réactions de réduction du solvant de l'électrolyte à la surface du graphite, une couche de passivation est formée à la surface de l'anode (Figure 2.3 b). Cette couche isolante, appelée l'interface solide-électrolyte (*SEI: Solid Electrolyte Interphase*), est constituée principalement de composés, à base de lithium, insolubles ou peu solubles dans l'électrolyte. Aurbach et Dahn étaient les premiers à avoir identifié ces produits. Leur composition chimique (voir Figure 2.3 c) dépend de la nature des électrolytes utilisés mais sont généralement du type $\text{Li}_2(\text{ROCO}_2)$, Li_2CO_3 , Li_2O , LiOH , LiF , ROLi ou encore des polycarbonates, (R est le radical alkyle faisant partie de la composition du solvant de l'électrolyte et est en général CH_3 ou C_2H_5).^{5,6,18,19} Une fois ce film couvre la totalité de la surface de l'anode, il est stable et joue un rôle protecteur de l'anode contre d'éventuelles réactions de réduction de l'électrolyte à cette interface. Il permet aussi de faciliter l'insertion des ions lithium dans l'anode et prévient la décomposition de l'électrolyte.¹⁹

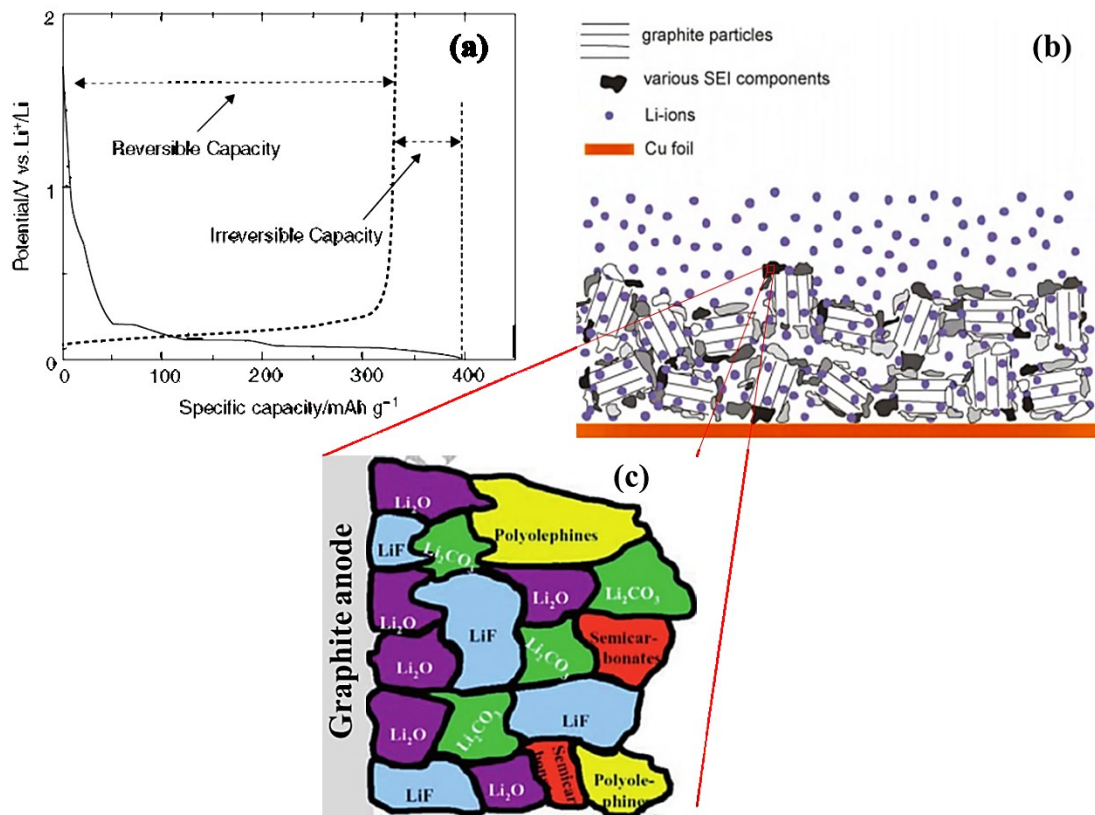


Figure 2.3 : (a) Profil de la charge (trait plein)-décharge (tirets) d'une anode de graphite montrant la capacité irréversible perdue lors du premier cycle ⁴, (b) schématisation du film de passivation SEI à la surface des particules de graphite ¹³ et (c) modèle proposé de la couche SEI qui montre sa composition chimique. ¹⁸

La mise en évidence et la compréhension de la couche SEI ont marqué un point tournant dans l'expansion des PLis avec des anodes de graphite puisqu'elles ont permis d'améliorer la cyclabilité de ces piles. Par ailleurs, il existe d'autres types d'anodes qui ne nécessitent pas une couche SEI pour leur fonctionnement. L'oxyde de titane lithié, $\text{Li}_4\text{Tl}_5\text{O}_{12}$ (LTO), ayant une structure de type spinelle est considéré comme un matériau de choix. ²⁰⁻²² Ce matériau présente des propriétés remarquables qui ont permis son entrée dans le marché des BLIs. Il se démarque, en particulier, par sa stabilité thermique et son aptitude à subir des

cyclages rapides. Par contre, son potentiel de 1.5 V est plus haut que celui du graphite, ce qui limite son usage dans des piles utilisant des cathodes de haut potentiel.

Un autre matériau d'anode à base d'étain (Sn) a aussi réussi à percer le marché des BLIs en 2005. Il s'agit d'un matériau composite Sn/Co/C où l'étain joue le rôle du matériau actif tandis que le cobalt et le carbone servent de matrice.²³

En dehors de ces matériaux, il existe plusieurs autres familles d'anodes qui promettent des propriétés électrochimiques intéressantes. Notamment, les matériaux à base de silicium, d'oxydes métalliques en encore d'alliages métallique de lithium ont fait l'objet de nombreux travaux de recherche.^{9, 10, 23-25} Néanmoins, ces anodes restent encore au stade de développement.

2.2.2 L'électrolyte:

Pour les PLIs, Il existe plusieurs formulations d'électrolyte.¹¹ Parmi celles-ci, on distingue les gels-polymères²⁶⁻²⁸, les électrolytes solides^{27, 29, 30}, ou en encore les électrolytes liquides.^{29, 31-33} Des systèmes hybrides mettant ensemble des formulations mixtes existent aussi.³⁴⁻³⁹ D'autres électrolytes utilisant des liquides ioniques ont également été rapportés.^{40, 41} Cependant, l'électrolyte liquide reste encore le plus répandu dans les PLIs commerciales. À l'exception des laboratoires de recherche qui développent de nouvelles formulations d'électrolytes; l'électrolyte liquide est aussi le plus utilisé dans les laboratoires de recherche.

Indépendamment de sa formulation, l'électrolyte consiste en un sel de lithium dispersé dans une matrice. Dans le cas d'un électrolyte liquide, il s'agit d'un sel de lithium dissout dans un solvant organique; en général des carbonates d'alkyle. Dans ce document, l'appellation «électrolyte» désigne généralement l'électrolyte liquide. Cet électrolyte doit répondre à certains critères pour assurer le bon fonctionnement de la pile. Ce dernier doit tout d'abord être électrochimiquement stable vis-à-vis des réactions d'oxydoréduction qui se déroulent au niveau des cathodes et anodes. Ceci est dicté par les niveaux d'énergie des

orbitales moléculaires, la plus haute orbitale occupée (*HOMO highest occupied molecular orbital*) et la plus basse orbitale vacante (*LUMO lowest occupied molecular orbital*), de l'électrolyte par rapport aux potentiels électrochimiques de l'anode, μ_A , et de la cathode, μ_C . La Figure 2.4 montre le positionnement de ces niveaux énergétiques de l'électrolyte vis-à-vis des potentiels électrochimiques d'électrodes des PLis.⁴² Ces niveaux définissent la fenêtre électrochimique, E_g , de l'électrolyte qui est d'environ 4.5 V dépendamment des combinaisons de sels et de solvants utilisées.

Outre la stabilité électrochimique de l'électrolyte, la conductivité ionique (σ_i) et la viscosité (η) sont des paramètres importants dans le choix d'un électrolyte pour les PLis. Ces deux paramètres sont liés à la mobilité de l'ion lithium Li^+ dans le milieu électrolytique. Par conséquent, la viscosité a une incidence directe sur la résistance interne de la pile ainsi que la quantité du Li^+ réellement échangée entre la cathode et l'anode lors d'un cyclage. Comme cette quantité échangée du Li^+ définit la capacité de la pile, il en résulte que la mobilité de cet ion affecte directement la capacité réversible (en mAh) des Plis, surtout à des vitesses de décharge élevées. Le nombre de transport de l'ion Li^+ , qui définit sa contribution au courant total résultant d'une réaction d'oxydoréduction, doit être proche de l'unité pour éviter la polarisation due au gradient de concentration du Li^+ .

Par ailleurs, la stabilité thermique de l'électrolyte est aussi un paramètre critique non seulement pour le fonctionnement des PLis mais aussi pour leur commercialisation. Afin de prévenir l'autodécharge d'une pile pendant son entreposage, la conductivité électronique (σ_e) de l'électrolyte doit être faible.^{11,42} À titre indicatif, le Tableau 2.1 résume les critères requis pour un électrolyte destiné à l'usage dans une PLi.

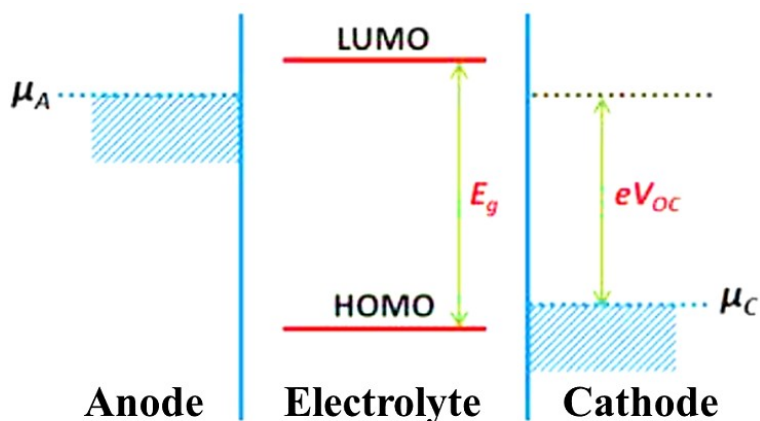


Figure 2.4 : Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires de l'électrolyte par rapport aux potentiels chimiques de l'anode et la cathode mettant en évidence la fenêtre électrochimique d'un électrolyte pour une PLi. ⁴²

Tableau 2.1: Critères du choix d'un électrolyte pour les PLis. ^{11, 42}

Fenêtre électrochimique (V)	4.5— 5*
Conductivité ionique σ_i à température ambiante (S/cm)	$> 10^{-4}$
Conductivité électronique σ_e (S/cm)	$< 10^{-10}$
Viscosité (cP)	0.5— 1.5*
Plage de température opérationnelle (°C)	-20 — 60

* Valeur qui dépend du choix du solvant

Finalement, la stabilité chimique vis-à-vis des autres composantes de la pile et la capacité de former une couche SEI stable à la surface des électrodes, lorsqu'elle est requise, sont aussi à considérer dans la sélection de l'électrolyte. Ces caractéristiques résultent des propriétés intrinsèques de chacune des composantes de l'électrolyte; à savoir le sel et le

solvant. Dans d'autres cas, l'ajout d'additifs pourrait aussi être sollicité afin de répondre aux critères exigés par une application donnée. Il s'en suit donc qu'il faut porter un soin particulier lors du choix du sel et du solvant pour assurer un meilleur fonctionnement de la pile.

Le Tableau 2.2 présente une liste non exhaustive des sels de lithium les plus utilisés dans les PLis. Pour ces sels, il importe qu'ils soient très solubles dans les solvants, qu'ils aient de très bonnes conductivités ioniques et qu'ils soient stables chimiquement thermiquement et électrochimiquement. Pour des fins de commercialisation, des sels à faible coût sont toujours recherchés.

Tableau 2.2 : Description des avantages et inconvénients des sels de lithium les plus utilisés dans la technologie Li-ion. ^{11, 42, 43}

Sels de lithium	Avantages	Faiblesses
Hexafluorophosphate de lithium LiPF_6 (le plus utilisé commercialement)	<ul style="list-style-type: none"> • Excellente conductivité ionique • Bonne stabilité électrochimique 	<ul style="list-style-type: none"> • Hygroscopique • Formation de HF (en présence de trace d'eau > 15 ppm) • Faible stabilité thermique • Coût élevé
Tétrafluoroborate de lithium LiBF_4	<ul style="list-style-type: none"> • Coût faible 	<ul style="list-style-type: none"> • Moins hygroscopique que LiPF_6 • Conductivité ionique faible
Perchlorate de lithium LiClO_4	<ul style="list-style-type: none"> • Coût moyen • Bonne stabilité électrochimique 	<ul style="list-style-type: none"> • Moins stable quand il est sec. • Conductivité ionique moyenne
Bis-trifluorométhanesulfonylimide de lithium LiTFSI	<ul style="list-style-type: none"> • Bonne conductivité ionique 	<ul style="list-style-type: none"> • Coût élevé • Corrosif vis-à-vis de l'aluminium
Hexafluoroarsenate de lithium LiAsF_6	<ul style="list-style-type: none"> • Bonne conductivité ionique 	<ul style="list-style-type: none"> • Toxique (contient l'arsenic) • Faible stabilité thermique
Bis-(oxalato)borate de lithium LiBOB	<ul style="list-style-type: none"> • Stabilité thermique • Haute température d'opération (cyclage à haute température) 	<ul style="list-style-type: none"> • Conductivité ionique faible • Faible solubilité dans les carbonates
Triflate de lithium LiSO_3CF_3	<ul style="list-style-type: none"> • Bonne stabilité thermique • Stable par rapport à l'eau 	<ul style="list-style-type: none"> • Corrosif vis-à-vis de l'aluminium en dessus de 2.8 V • Faible conductivité ionique.

Du côté des solvants, les plus fréquemment utilisés sont des liquides organiques à base de carbonates d'alkyle. D'autres solvants organiques tels que l'acétonitrile ou le tétrahydrofurane sont aussi utilisés quoique rarement. Selon les caractéristiques recherchées pour une application spécifique, les combinaisons sels-solvants peuvent différer. Ceci est aussi vrai pour les solvants carbonatés. Dans la majorité des cas, ces solvants sont utilisés sous forme de mélanges pour compenser leurs faiblesses et atteindre les valeurs désirées en matière de viscosité, constante diélectrique et densité. D'autre part, ces mélanges ont pour but de favoriser ou d'inhiber certains phénomènes qui ont lieu à l'interface électrolyte-électrode au cours des cyclages. À titre d'exemple, le carbonate d'éthylène (*EC ethylene carbonate*) favorise la formation d'une meilleure couche SEI à la surface de l'anode. Cependant, il est solide à température ambiante (voir Tableau 2.3); d'où la nécessité de le mélanger avec un autre solvant moins visqueux à la même température. De plus, certains de ces solvants peuvent co-intercaler avec l'ion Li^+ dans les électrodes. Pour empêcher ce phénomène, le carbonate d'éthylène est utilisé dans la formulation des électrolytes.¹³ Le Tableau 2.3 liste les principaux solvants carbonatés conventionnels avec leurs propriétés.

Tableau 2.3: Propriétés des solvants carbonatés les plus utilisés dans les électrolytes dans les PLis. ^{11, 44}

	Température de fusion (T _f en °C)	Température d'ébullition (T _{éb} en °C)	Constante diélectrique ϵ	Viscosité (η en cP)	Densité (d en g/mL)
Carbonate d'éthylène (EC ^{**})	248	39	89.6 [*]	1.86 [*]	1.41
Carbonate de propylène (PC ^{**})	242	- 48	64.4	2.5	1.21
Carbonate de diméthyle (DMC ^{**})	90	4	3.12	0.59	1.07
Carbonate de diéthyle (DEC ^{**})	126	-43	2.82	0.75	0.97
1,2- Diéthoxyméthane (DME ^{**})	84	-58	7.2	0.46	0.87

* à 40 °C

^{**} abréviations des noms anglais pour alléger le texte, voir la liste d'abréviations.

2.2.3 La cathode:

Comme pour l'anode, la cathode est typiquement un matériau solide cristallin capable d'intercaler de façon réversible les ions Li^+ . Le choix pour les matériaux d'anode, étant restreint, c'est la diversité des matériaux de cathode qui définit la richesse de cette technologie. Ainsi, elle peut couvrir une assez large gamme de potentiel opérationnel selon la cathode utilisée. En effet, plusieurs familles de cathodes sont déjà rendues au stade de la commercialisation et de nombreux autres matériaux sont encore en cours de développement.

Il existe différentes façons de classifier ces cathodes. Selon leur potentiel : on distingue les cathodes dites de « bas potentiel », qui opèrent en bas de 3 V, et celles dessus de cette valeur, appelées de « haut potentiel ». Ces dernières ont un potentiel compris entre 3.5 et 4.5 V afin de ne pas dépasser la fenêtre électrochimique des électrolytes conventionnels. Évidemment, ces potentiels sont donnés par rapport au lithium métallique et renseignent sur la différence de potentiel entre la cathode et l'anode dans la pile à 0.1 V près (lorsque l'anode est du graphite). La cathode doit avoir un potentiel suffisamment élevé pour qu'elles puissent offrir d'une ddp considérable et atteindre une densité d'énergie élevée.

De nos jours, ce sont les cathodes de haut potentiel qui suscitent le plus d'intérêt en recherche. Ceci découle de la nécessité de développer des BLIs de grande taille opérant à de plus hautes tensions. En plus d'améliorer les caractéristiques électrochimiques des cathodes, les chercheurs se préoccupent également du coût et de l'impact environnemental des matériaux en développement. Au bout du compte, c'est dans une vision écoresponsable que ces matériaux sont développés. Dans ce qui suit, seules les cathodes de haut potentiel seront traitées et seront simplement appelées cathodes.

Indépendamment de leur classe, les cathodes doivent posséder une conductivité électronique élevée et être inertes vis-à-vis des autres composantes des PLIs; particulièrement

l'électrolyte. Les structures cristallines des cathodes doivent rester invariables, ou très peu variables, suite à l'insertion/désinsertion du lithium. Elles doivent aussi assurer une bonne diffusion de ce dernier dans la structure pour limiter la résistance interne de la pile. D'ailleurs, selon les canaux de diffusion de l'ion Li^+ offerts par la structure, il est possible de classer ces structures. On distingue alors des structures ayant un réseau unidimensionnel (1D), bidimensionnel (2D) et tridimensionnel (3D). La Figure 2.5 montre un exemple de structure pour chacun des réseaux. Il s'agit, selon l'empilement des atomes dans la maille cristalline, des canaux que l'ion Li^+ peut emprunter lors de son intercalation/désintercalation. Il est clair que pour le réseau unidimensionnel, les ions Li^+ ne peuvent se déplacer que selon une seule direction (b cas de LiFePO_4). Pour LiCoO_2 , ces derniers ont une mobilité en deux dimensions dans le plan ab. Quant à LiMn_2O_4 , sa structure offre plus de liberté à l'ion Li^+ selon les trois axes. Un degré de liberté élevé de la mobilité du Li^+ est recherché.

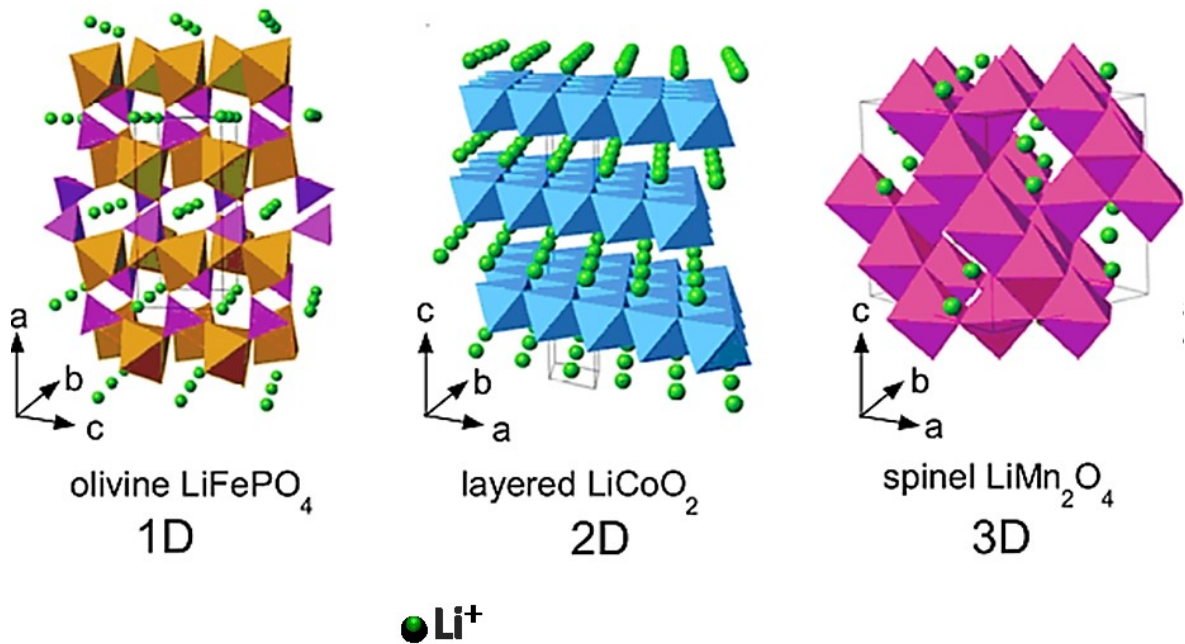


Figure 2.5 : Illustration des trois types de réseaux de diffusion du Li^+ dans les structures cristallines des matériaux de cathodes. ⁴⁵

Cette distribution s'avère d'une grande importance dans l'intercalation/désintercalation du Li^+ dans la cathode. En effet, la mobilité (ou diffusion) de l'ion Li^+ , et par conséquent sa quantité intercalée, agit sur la capacité réversible pratique de la cathode.⁴⁶⁻⁴⁹ Des chemins de diffusion, du Li^+ , bloqués dans la structure limitent cette capacité. Par contre, la quantité du Li^+ disponible pour l'intercalation est dictée par la nature même de la structure. Celle-ci permet de distinguer trois familles principales de cathode; les oxydes lamellaires, les oxydes ayant une structure de type spinelle et les composés polyanioniques. Sur le plan pratique, ces trois familles présentent, entre autres, des capacités et des potentiels différents. Le Tableau 2.4 donne les potentiels et capacités d'un exemple de composé pour chaque famille de cathodes.

Tableau 2.4: Caractéristiques électrochimiques des principaux matériaux de chaque famille de cathodes.⁴⁵

Famille de composés	Exemple	Potentiel (V vs. Li^+/Li)	Capacité spécifique
Oxydes lamellaires	LiCoO_2	4.2* (3.9**)	272* (140**)
Oxydes de type	LiMn_2O_4	4.1* (3.8**)	148* (120**)
Oxyde	LiFePO_4	3.5* (3.3**)	170* (160**)

*Valeurs théoriques, ** valeurs expérimentales (pratiques)

Dans le reste de ce chapitre, les oxydes métalliques lamellaires seront décrits brièvement, alors que les deux autres familles de cathodes seront présentées plus en détail. Notamment, le LiMn_2O_4 , le $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ ainsi et le LiFePO_4 sont au cœur du travail réalisé

dans le cadre de cette thèse. Leurs principes de fonctionnement, leurs avantages et inconvénients ainsi que les motivations derrière leur choix pour l'étude seront précisés.

a Les oxydes lamellaires:

Les oxydes lamellaires sont des oxydes de métaux lithiés de la formule générale LiMO_2 (où $M=\text{Co}$, Ni ou Mn). Ils ont une structure rhomboédrique de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ décrite par le groupe d'espace $R\bar{3}m$, (voir la Figure 2.6).⁴ On distingue les oxydes simples (LiCoO_2 , LiMnO_2 et LiNiO_2) et les oxydes mixtes (principalement $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$). Évidemment, tous ces composés présentent des propriétés structurales semblables contrôlant leur mécanisme d'insertion/désinsertions du lithium. Toutefois, la présence de différents couples redox dans chacun des composés dicte les valeurs des caractéristiques électrochimiques propres à chaque produit, à savoir, le potentiel opérationnel et la capacité.

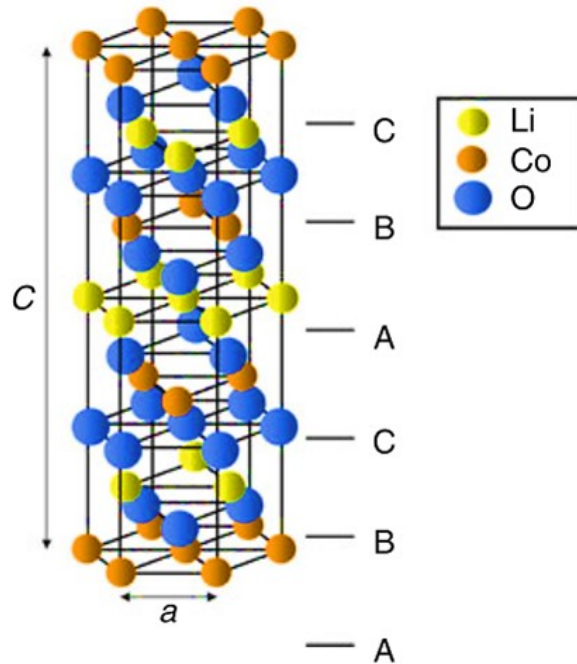


Figure 2.6 : Maille cristalline décrivant la structure rhomboédrique de LiCoO_2 .⁴

L'oxyde de cobalt lithié LiCoO_2 est le composé vedette de cette famille. Il a été utilisé dans les premières PLi commerciales et est encore très largement présent en industrie. Introduit par Goodenough comme cathode pour PLi, ce matériau a fait preuve d'une très bonne cyclabilité pour un taux d'insertion du lithium réversible allant jusqu'à la moitié de la quantité disponible dans la structure. En d'autres mots, $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ est cyclé entre $x=0$ (cathode déchargée) et $x=0.5$ (cathode chargée). Ce taux d'insertion du lithium ($\Delta x=0.5$) est limité par la stabilité structurale de ce matériau. En effet, une fois excédée la valeur de $\Delta x=0.5$, la délithiation de LiCoO_2 engendre un changement graduel et irréversible de sa structure cristalline comme le montre la Figure 2.7.⁵⁰ Ainsi, en forçant le cyclage de cette cathode au-delà de ce taux, la qualité du cyclage est rapidement détériorée; menant à la réduction durée de vie effective de la pile. Ceci limite alors la capacité réversible pour cette cathode à 140 mAh/g (au lieu de 272 mAh/g comme valeur théorique). En outre, cet état

compromet aussi la stabilité thermique de la cathode en présence de l'électrolyte. Une perte d'oxygène suite à la déstabilisation de la structure occasionne des réactions exothermiques au sein de la pile. Ces réactions ont été attribuées à la combustion du solvant de l'électrolyte.^{51, 52} Parmi les solutions proposées pour remédier à ce problème, figure l'enrobage de la surface des particules du LiCoO_2 par des oxydes de métaux tels que ZrO_2 , Al_2O_3 , AlPO_4 , TiO_2 ou encore le dopage de la structure avec de l'aluminium.⁵³⁻⁵⁸ Cependant, en pratique, le cyclage de cette cathode ne dépasse pas encore le taux de $\Delta x=0.5$.

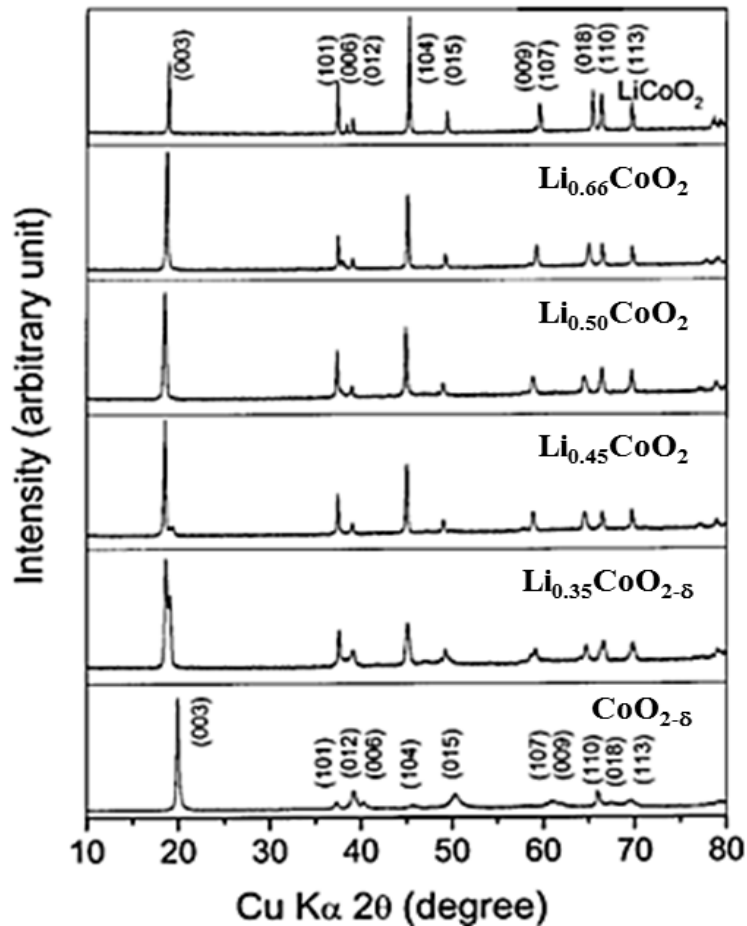


Figure 2.7 : Évolution de la structure cristalline de LiCoO_2 suite à une délithiation de la cathode à un taux supérieur à 50%.⁵⁰

b Les oxydes de type spinelle:

Pour cette famille de cathodes, les matériaux sont aussi des oxydes de métaux lithiés dont la principale différence par rapport aux oxydes lamellaires réside dans la structure cristalline. Plus particulièrement, la structure de type spinelle offre un réseau tridimensionnel pour la diffusion du Li^+ (voir la Figure 2.5). En ce qui a trait aux caractéristiques électrochimiques, notamment la capacité, les oxydes de types spinelle ont une faible valeur comparée aux oxydes lamellaires. Par contre, le coût élevé du cobalt, la toxicité et la faible stabilité thermique du LiCoO_2 ont fait appel au besoin d'autres alternatives quitte à sacrifier une partie de la capacité.

Les oxydes de type spinelle de formule LiM_2O_4 (M étant principalement le manganèse Mn), se positionnent bien comme alternatives. L'oxyde de manganèse LiMn_2O_4 est le composé le plus étudié dans cette gamme de cathodes; d'autres oxydes mixtes existent aussi. Il est actuellement disponible dans de nombreuses batteries commerciales depuis plus d'une quinzaine d'années. Ce matériau a l'avantage d'utiliser le manganèse qui est plus abondant et moins toxique que le cobalt. L'oxyde de manganèse LiMn_2O_4 possède aussi une meilleure stabilité thermique que l'oxyde de cobalt lamellaire LiCoO_2 .⁴⁵

La Figure 2.8 a montre la structure cristalline de LiMn_2O_4 avec les positions des atomes dans la maille cubique. Pour l'intercalation réversible du lithium dans la formule $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (avec $0 \leq x \leq 1$), le lithium occupe les sites tétraédriques $8a$. Ceci correspond au plateau à environ 4 V de la courbe de décharge de cette cathode présentée dans la Figure 2.8 b. Ce plateau est attribué à la réduction de Mn^{4+} au Mn^{3+} (lors de la décharge). Les sites octaédriques $16c$ de la structure, qui sont vides, peuvent accueillir du lithium si la cathode est déchargée à un potentiel en dessous de 3 V. Cette opération engendre un plateau dans la région de 3 V correspondant à $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ (avec $1 \leq x \leq 2$) comme le montre la Figure 2.8 b. Pouvoir cycler de façon réversible et efficace $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ (pour x compris entre 0 et 2)

permettrait à LiMn_2O_4 d'atteindre une excellente capacité de 260 mAh/g et de détrôner LiCoO_2 du marché des BLIs. Cependant, l'intercalation correspondante au plateau de 3 V entraîne une détérioration très rapide de la capacité. En effet, une transition de phase du système cubique au tétragonal, autour de 3 V, est à l'origine de cette chute de capacité.⁴ Elle est due à l'effet Jahn-Teller des ions Mn^{3+} .^{59,60} Par conséquent, le cyclage pratique des piles contenant une cathode LiMn_2O_4 est limité au plateau de 4 V.

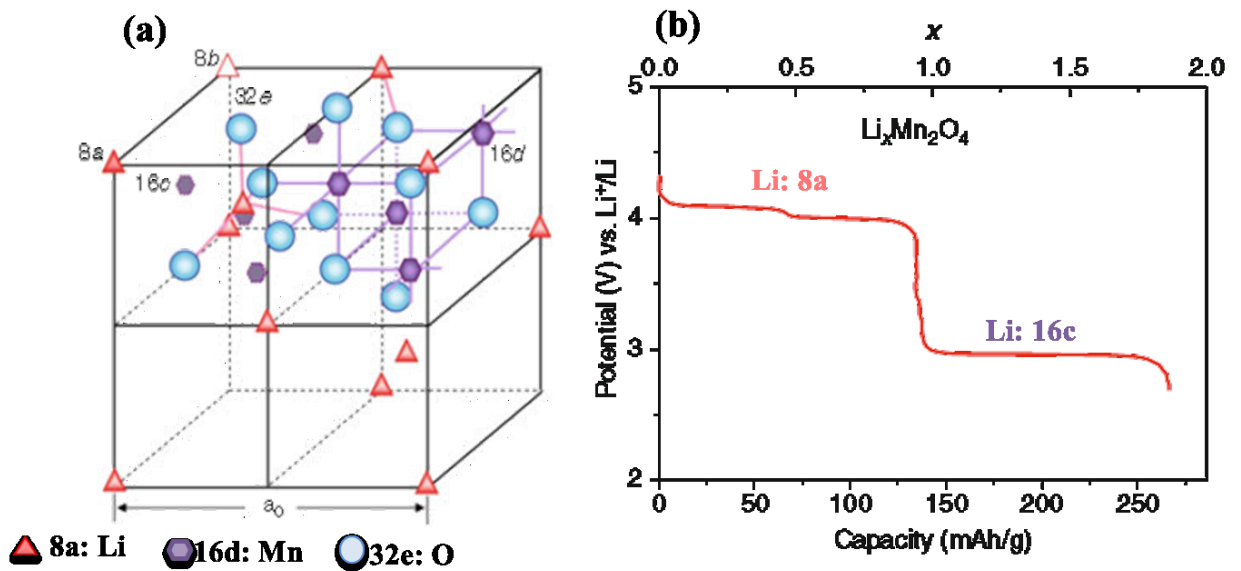


Figure 2.8 : (a) Structure cristalline de type spinelle $\text{A}[\text{B}]_2\text{O}_4$ montrant les sites occupés par le lithium (8a), le manganèse (16d) et l'oxygène (32e) pour LiMn_2O_4 et (b) profil de décharge de LiMn_2O_4 montrant la variation du potentiel et de la capacité en fonction de x dans $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$.⁴

Même en se limitant au plateau de 4 V, à une température de 55 °C, le cyclage de LiMn_2O_4 montre une chute graduelle de la capacité dont plusieurs raisons sont responsables. Des études ont montré que la réaction de dismutation du Mn^{3+} ainsi que l'utilisation de sels d'électrolyte fluorés sont à l'origine de ce problème.^{23, 61-66} En effet la réaction de

dismutation ($2 \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$) conduit à la formation des ions Mn^{2+} qui sont solubles dans l'électrolyte. D'autre part, les électrolytes fluorés ont tendance à former HF en présence des traces d'eau ce qui accélère la dissolution du manganèse. Ainsi, la diminution du taux de manganèse dans la structure originale mène à sa déstabilisation. Également, la formation de lacunes d'oxygène dans le réseau cristallin et la coexistence de deux systèmes cubiques au cours du processus de charge-décharge contribuent à cette déstabilisation.^{4, 11, 67, 68}

Plusieurs approches ont été proposées pour pallier à ce problème. L'enrobage des particules de LiMn_2O_4 par des oxydes qui inhibent la réaction de dismutation de Mn^{3+} , l'utilisation de sels non fluorés comme LiBOB et le dopage de la structure ont effectivement pu limiter la dissolution du manganèse.⁶⁹⁻⁷⁶ La substitution partielle du manganèse dans la structure a été également proposée en utilisant des métaux tels que Fe, Mg, Co, Ti ou Cr.⁷⁷⁻⁷⁹ Des substitutions mixtes ont aussi été rapportées.^{80, 81} L'idée est de minimiser la quantité de Mn^{3+} pour éviter tous les problèmes liés à cet ion et maintenir une structure cristalline stable. La Figure 2.9 montre un exemple de l'effet de quelques substitutions partielles dans la structure LiMn_2O_4 qui ont permis d'améliorer la capacité à des régimes de décharges rapides.²³ Seulement, dans d'autres cas, cette substitution a été aussi associée à une diminution de la densité d'énergie.^{77, 82, 83}

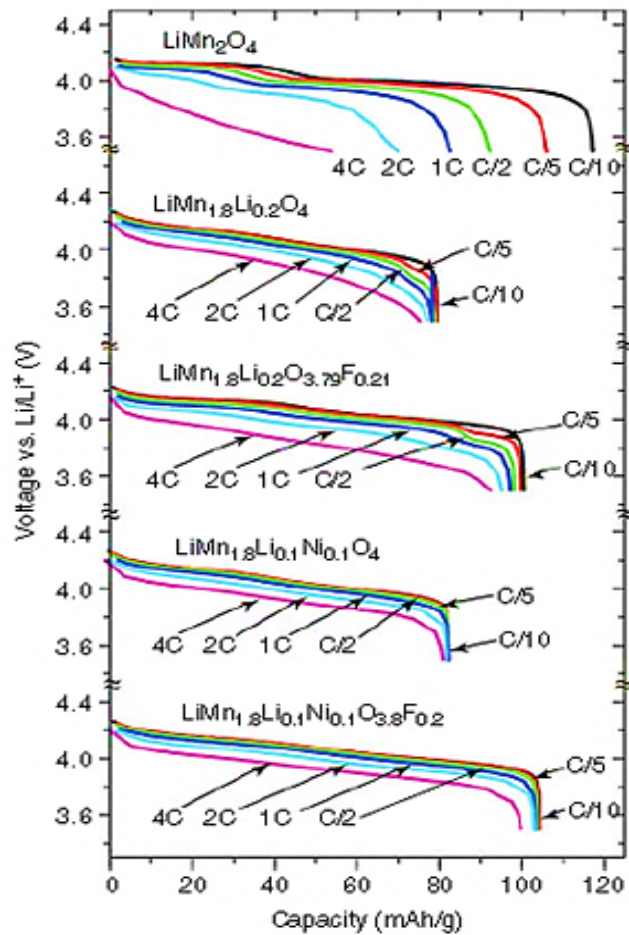


Figure 2.9 : Effet de la substitution métallique partielle dans la structure LiMn_2O_4 sur la capacité de décharge. ²³

La substitution du quart de manganèse par le nickel formant $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ a suscité beaucoup d'intérêt chez des chercheurs du domaine. Effectivement, dans cette structure tout le manganèse a un degré d'oxydation de (+IV). ⁸⁴ Par conséquent, la dismutation du Mn^{3+} est éliminée. À la base, cette approche a été suggérée par Amine et *al.* pour supprimer l'effet Jahn-Teller associé aux ions Mn^{3+} et pouvoir exploiter le plateau de 3 V de la cathode. Un an plus tard, le groupe de Dahn a montré qu'en portant $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ à un plus haut potentiel, ce matériau peut intercaler du lithium à ~ 4.7 V. En plus, le plateau caractéristique

de LiMn_2O_4 à 4.1 V n'était pas observé; ceci étant le résultat de l'absence des ions Mn^{3+} . Dans la structure $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$, l'ion Mn^{4+} est un ion spectateur tandis que le nickel subit les réactions d'oxydoréduction suite à l'insertion/désinsertion de Li^+ en deux étapes; mettant en jeu les couples $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ et $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}$.⁸⁵ Dans plusieurs cas, un petit épaulement dans les courbes de cyclage autour de 4.1 V a été rapporté.^{86,87} Il est dû principalement à la présence de traces du manganèse sous la forme Mn^{3+} .

Ainsi, $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ possède un plateau caractéristique à 4.7 V et une capacité théorique de 148 mAh/g (110-120 mAh/g pratique); on parle souvent de la classe de cathodes de 5 V. Ceci fait de ce matériau une cathode prometteuse pour les applications nécessitant une haute densité d'énergie. C'est la raison pour laquelle plusieurs chercheurs se sont penchés sur la synthèse de ce matériau. En plus d'explorer différentes voies synthétiques, ils se sont concentrés sur l'amélioration de la pureté de ce matériau. La présence d'impuretés accélère de façon drastique la détérioration de ses performances électrochimiques. En effet, il est très difficile de préparer $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ sans avoir l'oxyde de nickel lithié ($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$) présent comme principale impureté.^{84,88} À cet égard, le dopage de la structure au fluor ($\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{4-\delta}\text{F}_\delta$) ou le traitement thermique sous haute pression d'oxygène suite à la synthèse ont montré une amélioration de la pureté de $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$.^{83,89-91}

Plusieurs méthodes de synthèses sont utilisées pour la préparation de $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$. Parmi ces dernières, on distingue à titre d'exemples la réaction à l'état solide⁹²⁻⁹⁴, la co-précipitation⁹⁵⁻⁹⁷ et la méthode hydrothermale.⁹⁸⁻¹⁰⁰ La méthode de synthèse affecte significativement les propriétés électrochimiques de $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ comme l'ont établi de nombreuses études.^{83,87,101-104}

De façon générale, il est très fréquent de préparer les matériaux d'électrodes via la réaction à l'état solide puisqu'elle permet une meilleure cristallinité. Cependant, elle aboutit

à des particules de grande taille; ce qui nuit à la réponse électrochimique souhaitée en imposant de longs chemins de diffusion pour l'ion lithium.

Contrairement à la synthèse par réaction à l'état solide, les voies synthétiques de la chimie douce permettent de mieux contrôler l'homogénéité des particules, leur morphologie et leur taille ⁶⁷; et ce à des températures modérées. Parmi ces méthodes, la méthode sol-gel est la plus utilisée dans le cas de $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$. Elle a d'abord été rapportée pour la première fois par le groupe de Tarascon pour la synthèse de LiMn_2O_4 ¹⁰⁵ puis adopté par le groupe d'Amine pour $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$. ¹⁰⁶ Elle offre un grand choix pour les précurseurs et une flexibilité dans le traitement thermique à adopter. Elle peut se faire en une seule étape ou en deux; à savoir une calcination suivie d'un recuit. D'autres études ont rapporté une synthèse en deux étapes mais avec une décomposition à basse température (entre 400 et 450 °C) du gel sec (constitué du mélange des précurseurs dissouts dans un solvant). Ensuite, la poudre résultante de cette décomposition est calcinée à haute température (entre 600 et 850 °C). ^{84, 107} Cette dernière est un paramètre critique qui affecte les performances électrochimiques de ce matériau. En effet, en fonction de la température et de l'atmosphère de synthèse, il est possible d'avoir deux types de distributions cristallographiques décrites par les groupes d'espace $P4_332$ et $Fd\bar{3}m$. ¹⁰⁸ Les deux structures sont de type spinelle; la première, dite ordonnée, est une maille cubique primitive tandis que la deuxième (désordonnée) est à faces centrées. Ces appellations font référence à la façon dont les ions Mn^{4+} et Ni^{2+} sont distribués dans la structure. À une température de 700 °C, une transition de la structure désordonnée à la structure ordonnée a été rapportée. ¹⁰⁹ La Figure 2.10 montre la différence de la distribution des ions Mn^{4+} et Ni^{2+} dans les deux types de structures. Dans la structure ordonnée, les ions Mn^{4+} occupent les sites octaédriques $12b$ alors que les ions Ni^{2+} sont localisés dans les sites octaédriques $4a$. Par contre, les deux ions métalliques sont distribués d'une façon arbitraire sur les sites octaédrique $16d$ de la structure désordonnée. ^{85, 109}

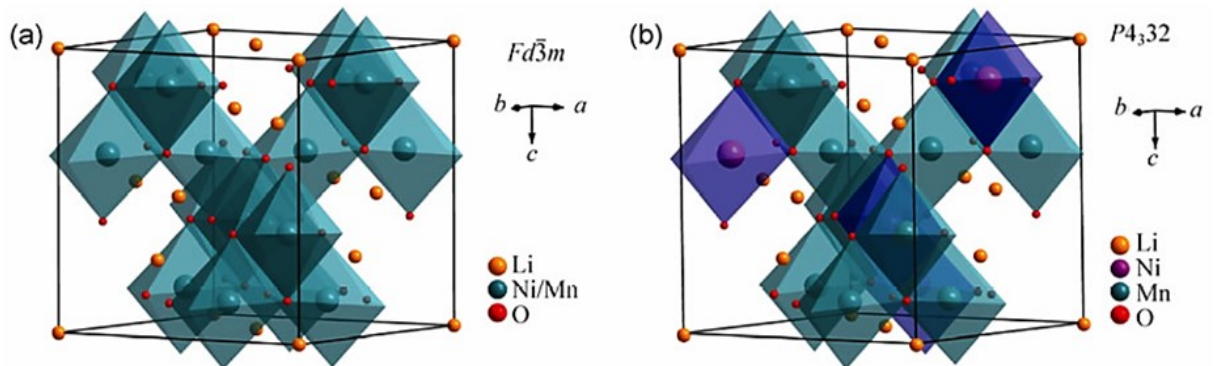


Figure 2.10 : Structures cristallines de $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ selon les deux distributions des ions métalliques Mn^{4+} et Ni^{2+} : (a) groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ et (b) $P4_332$.¹⁰⁹

En pratique, la cathode avec la structure désordonnée présente une meilleure qualité de cyclage que celle qui adopte la structure ordonnée.¹¹⁰ Yang *et al.* ont attribué ceci à l'absence des ions Mn^{3+} susceptibles d'être dissouts dans l'électrolyte. Une dissolution du manganèse dans l'électrolyte accompagnée d'une perte d'oxygène, dans le cas de la structure ordonnée, causent une diminution de la capacité.¹⁰⁹ La Figure 2.11 schématise le mécanisme, proposé par Yang *et al.*, responsable du déclin de la qualité du cyclage.¹⁰⁹

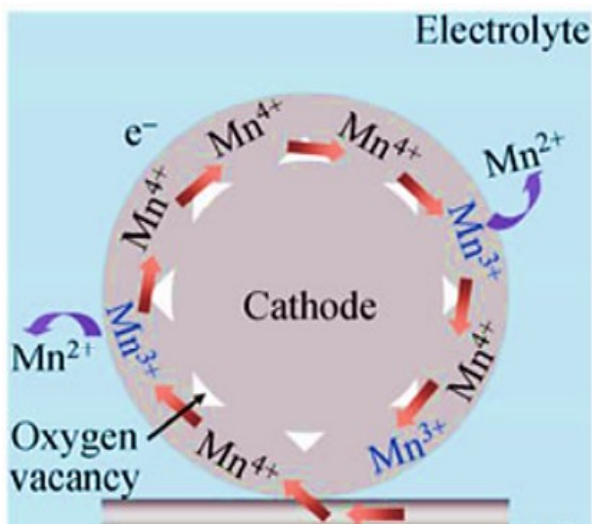


Figure 2.11 : Schématisation du mécanisme de dissolution du Mn³⁺ (sous forme de Mn²⁺) dans l'électrolyte suite au cyclage dans le cas de la structure ordonnée $P4_332$ de LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄.¹⁰⁹

De nombreuses tentatives de stabilisation de la structure LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ ont été examinées via différentes approches. La substitution partielle du nickel et/ou du manganèse dans la structure LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄, par un métal X (X= Fe, Mg, Cr, Al, Co, Ru ou Ti), a contribué à pallier à ce problème.⁷⁸ D'autre part, le dopage de la structure à l'aluminium a aussi permis d'améliorer la capacité de décharge de façon significative.¹¹¹ Finalement, plusieurs études ont rapporté l'effet de l'enrobage des particules de LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄, par des oxydes métalliques, sur l'inhibition de la dissolution du manganèse dans l'électrolyte.⁷⁸ Ces solutions proposées ont permis effectivement de contourner les problèmes fondamentaux liés à la stabilité structurale de LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄. Par contre, le potentiel opérationnel du LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ frôle la limite supérieure de la fenêtre électrochimique des électrolytes conventionnels largement utilisés (à base de solvants carbonatés). Par conséquent, il faut envisager des électrolytes capables de soutenir un cyclage prolongé de ce type de cathode opérant à un haut potentiel. L'utilisation d'électrolytes à base de liquides ioniques soulève beaucoup d'intérêts pour les PLis et peut, dans ce cas, contribuer à élargir la fenêtre

électrochimique de ces électrolytes. Cependant, leur viscosité élevée et faible conductivité ionique empêchent encore leur adoption comme électrolytes effectifs pour les PLis. Récemment, Zhang *et al.* ont proposé une alternative aux solvants carbonatés purs en les mélangeant avec le sulfolane (sulfone de tétraméthylène $(\text{CH}_2)_4\text{SO}_2$).¹¹² Ce mélange a permis d'éviter l'oxydation de l'électrolyte à haut potentiel en bloquant le transfert d'électrons de la *HOMO* de l'électrolyte vers $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$. Ceci via la formation d'une couche SEI, à base de composés sulfurés, à la surface de la cathode ($\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$). Une amélioration de la qualité du cyclage ainsi qu'une meilleure stabilité thermique ont été observées avec cet électrolyte.¹¹²

Certes, $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ présente un grand intérêt en ce qui a trait à ses propriétés électrochimiques. Toutefois, cet intérêt doit s'étendre sur plusieurs niveaux pour permettre sa commercialisation; notamment, sa stabilité thermique. Même avec l'avancée de l'étude de Zhang *et al.*¹¹² discutée ci-dessus, une compréhension de la stabilité thermique de ce matériau à l'échelle fondamentale est nécessaire. Malheureusement, cet aspect est très peu abordé dans la littérature pour ce matériau.¹¹³⁻¹¹⁶ C'est la raison pour laquelle nous nous sommes intéressés à faire une étude plus approfondie de la stabilité thermique de $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ par calorimétrie adiabatique. L'étude fait l'objet d'un article présenté au chapitre 6 de ce document.

Les deux familles d'oxydes métalliques discutées ci-dessus ont permis aux BLIs de révolutionner le monde des appareils électroniques portables. Ils ont même réussi à percer la zone des batteries de grandes tailles telles que les batteries pour véhicules électriques. Cependant, la survenue de quelques incidents liés à la sécurité de ces batteries fait surgir la question de la stabilité thermique de ces systèmes. D'autre part, la demande croissante en énergie appelle à la réduction du coût des batteries en partant du coût des matériaux d'électrodes entre autres. La Figure 2.12 montre les prix des métaux d'intérêt pour les cathodes utilisées dans la technologie Li-ion en 2015 et leur abondance dans la croûte terrestre.

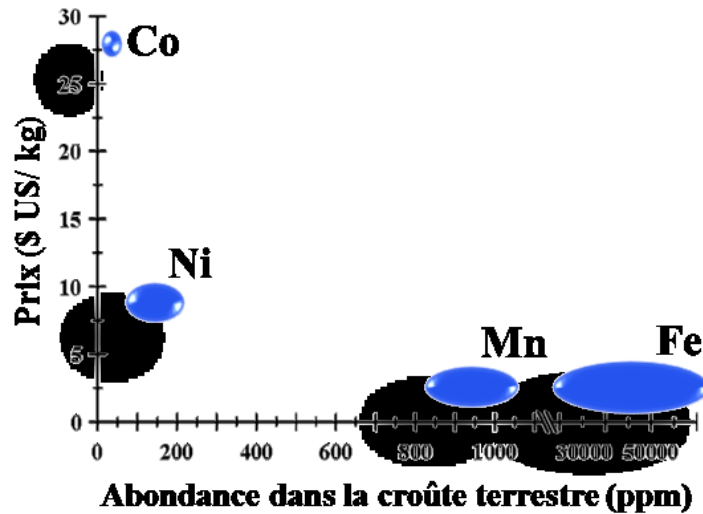


Figure 2.12 : Prix au kilogramme en dollar américain des principaux métaux d'intérêt pour la technologie Li-ion.⁶⁸

Il s'en suit que des électrodes à base de fer présenteraient un grand intérêt économique et environnemental pour cette technologie. En outre, pour les oxydes métalliques, l'utilisation de couples redox (métaux de transition) d'un degré d'oxydation élevé et instable a été étroitement liée à l'instabilité chimique de la cathode en entier. Par conséquent, les recherches se sont orientées vers la substitution de ces métaux de transition par d'autres ayant un plus faible degré d'oxydation. Cependant, à l'intérieur de cette même structure d'oxydes, ceci abaissera le potentiel d'opération et diminuera donc la densité d'énergie de la cathode. D'où le besoin d'un autre type de composés.

c Les composés polyanioniques:

Les composés polyanioniques sont des composés dont la structure est décrite par un réseau de polyèdres polyanioniques $(X_mO_{3m+1})^{n-}$ (où X= Si, P, As, S Mo ou W). Parmi ces

composés, ceux qui présentent un intérêt pour la technologie Li-ion sont des composés polyanioniques, de métaux de transition, lithiés $\text{LiM}(\text{X}_m\text{O}_{3m+1})$ avec $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$. Dans ces structures, les métaux de transition M sont répartis sur des octaèdres MO_6 . À la différence des oxydes métalliques, dans ces composés, l'oxygène est impliqué dans des liaisons plus covalentes (X-O) ce qui rend plus difficile son départ de la structure. Ceci constitue un grand avantage en matière de stabilité structurale et chimique des composés polyanioniques. ¹¹

Par ailleurs, l'effet inductif de l'atome X , dans le groupement polyanionique, influence le niveau d'énergie du couple redox (M^{n+}/M^{m+}). En effet, la force de la liaison X-O agit sur le caractère covalent de la liaison M-O . Une liaison X-O forte diminue la covalence de la liaison M-O . Par conséquent, le couple redox (M^{n+}/M^{m+}) voit son énergie diminuer. Par le même fait, l'écart entre ce dernier par rapport à celui du lithium est élargi; ceci en comparaison avec un oxyde métallique ayant le même couple (M^{n+}/M^{m+}). Le diagramme de densité des états, présenté dans la Figure 2.13, illustre cette différence pour le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ dans un oxyde métallique en comparaison avec différents composés polyanioniques. ¹¹

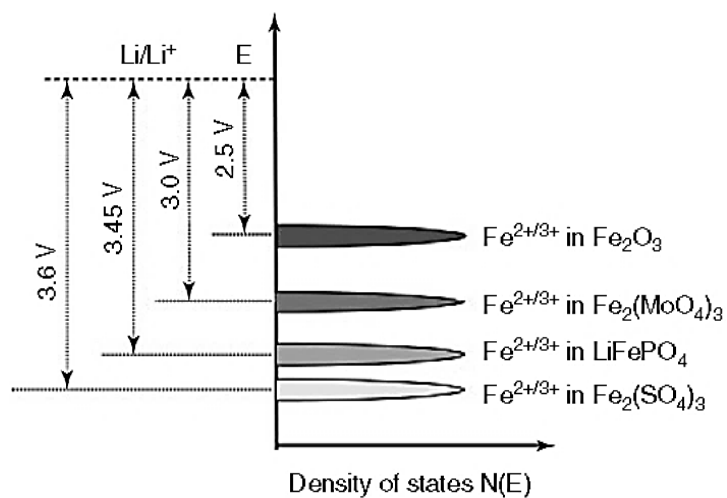


Figure 2.13 : Niveaux d'énergies du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ selon leurs environnements chimiques dans une structure. ¹¹

Cet effet est présent même à l'intérieur de cette catégorie (composés polyanioniques) selon la nature du groupement en question (c.à.d. selon X). Gutierrez *et al.*¹¹⁷ ont étudié l'évolution du caractère covalent pour différentes structures polyanioniques X_nO_m (voir Figure 2.14 a) et ont évalué l'effet de ce dernier sur le potentiel de différentes cathodes polyanioniques et différents métaux de transition (voir Figure 2.14 b).

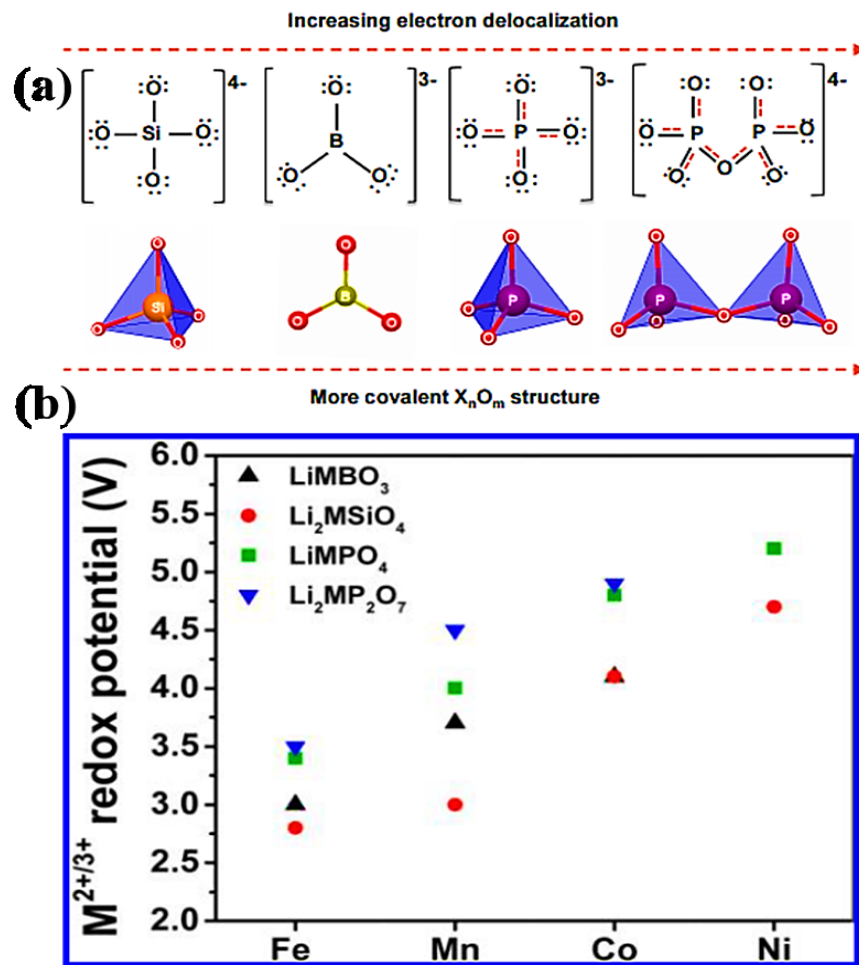


Figure 2.14 : (a) Effet de la nature du polyanion sur le caractère covalent dans la structure X_nO_m et (b) effet de la nature du polyanion sur le potentiel d'opération pour différentes cathodes polyanioniques.¹¹⁷

À la lumière de ce qui précède, les propriétés de ces composés polyanioniques ont poussé de nombreuses équipes de recherche à explorer la faisabilité de les intégrer comme cathodes pour la technologie Li-ion.^{118, 119} Parmi les structures polyanioniques les plus étudiées, on retrouve les structures de type NASICON (un acronyme de *Na super ionic conductors*) et celles de type olivine ((Mg, Fe)₂SiO₄). Grâce à leurs propriétés de conduction ionique, les composés de type NASICON ont été d'abord utilisés comme électrolytes solides

avant d'être considérés pour les cathodes dans les BLIs. À titre d'exemples, des cathodes, telles que $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ¹¹⁹, $\text{Li}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ¹²⁰ et $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ¹²¹ ont été étudiées entre 1987 et 1996.

Ce n'est qu'en 1997 que les composés phosphatés ont particulièrement attiré plus d'attention depuis leur première introduction par Goodenough.¹²² Il s'agit de phosphates de métaux lithiés LiMPO_4 (où $M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ et Ni) ayant une structure olivine dont le matériau qui a eu le plus de succès est le phosphate de fer lithié LiFePO_4 . Ce matériau cristallise dans le système orthorhombique (voir Figure 2.15) avec une structure décrite par le groupe d'espace *Pnma*. Cette structure offre un réseau unidimensionnel (selon l'axe *b*) pour la diffusion de l'ion Li^+ . Avec un potentiel opérationnel de 3.45 V, une capacité théorique de 170 mAh/g, l'abondance du fer et la stabilité chimique promise par la structure, ce matériau est devenu une cathode de choix pour les BLIs.

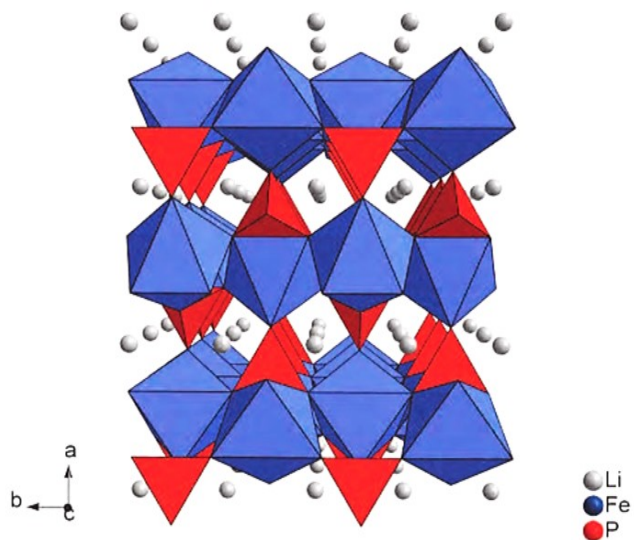


Figure 2.15 : Structure olivine du LiFePO_4 .¹²³

Pour LiFePO_4 , le processus de charge-décharge est assuré par l'équilibre entre deux phases de mêmes structures cristallines (LiFePO_4 : triphylite et FePO_4 : hétérosite). Néanmoins, une diminution du volume de la maille d'environ 6.81% est observée lors de la délithiation (charge) du matériau.¹²⁴ La coexistence de ces deux phases est traduite par des courbes de charge-décharge sous forme de plateau plutôt qu'une rampe (ce qui est le cas des oxydes métalliques). C'est-à-dire que l'insertion/désinsertion du Li^+ se fait au même potentiel; soit 3.45 V. la Figure 2.16 montre une courbe de décharge d'une pile utilisant LiFePO_4 comme cathode avec les structures (délithiée et lithiée) correspondantes au début et la fin de la décharge, respectivement.

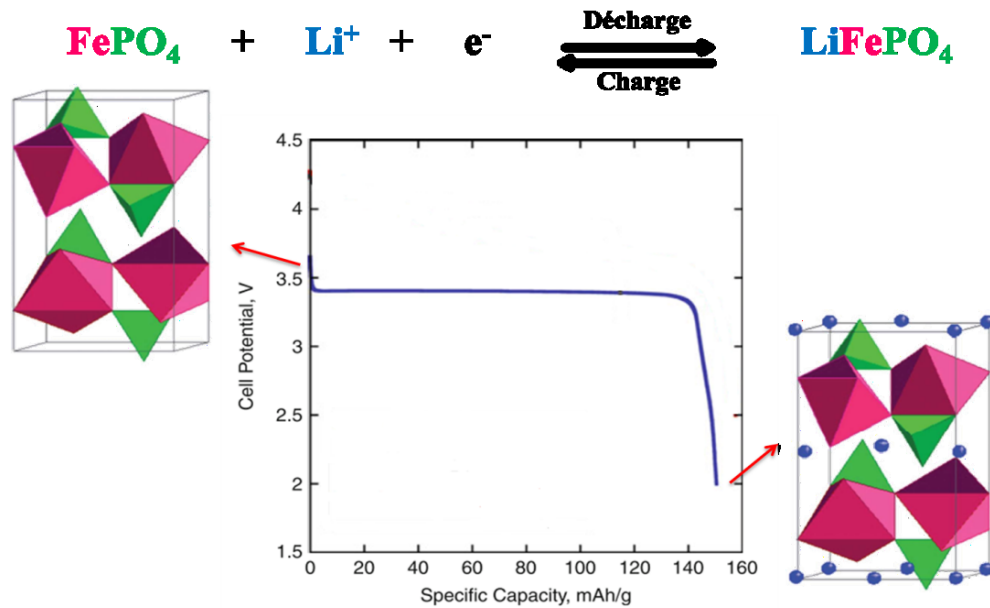


Figure 2.16 : Profil de décharge d'une pile contenant LiFePO_4 comme cathode qui montre l'état délithié et lithié de la structure au début et à la fin de la décharge.^{4, 125}

À l'interface de ces deux phases, l'ion Li^+ a une faible diffusion (de l'ordre de $10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$). Ceci a fait qu'au début, la capacité de décharge pratique a été limitée à moins de 120 mAh/g; et ce même à des régimes de décharge très lents.¹²² Deux raisons étaient à

l'origine de cette faible capacité; à savoir, la faible diffusion du Li^+ dans la structure et la conductivité électronique très faible de ce matériau. En effet, LiFePO_4 est un isolant électrique (conductivité électronique de l'ordre de 10^{-10} S/cm à la température ambiante).¹²³ Pour pallier à ce problème, Chung a proposé le dopage de la structure par des ions supervalents (ex.: Ti^{4+} , Nb^{5+} , Zr^{4+} , W^{6+}) et a réussi à améliorer la conductivité électronique d'environ huit ordre de grandeur avec le niobium à 1%.¹²⁶ Cette approche a ouvert la porte à d'autres chercheurs pour essayer d'autres types dopants, dans différents sites dans la structure, tels que les terres rares¹²⁷ ou des anions comme (Cl^-)¹²⁸ et (F^-)¹²⁹. Même si le dopage de la structure de LiFePO_4 a pu améliorer la conductivité électronique du matériau, la taille des ions dopants ainsi que le manque de contrôle des sites de dopage ont pu engendrer des défauts de structures dans quelques cas. Par conséquent, les performances électrochimiques ont pu être affectées à la baisse; surtout quand les défauts de structure bloquent le chemin de diffusion des ions Li^+ .

Parallèlement à la tentative de dopage, Ravet *et al.*^{130, 131} ont proposé en 1999 une approche plus efficace; l'enrobage des particules de LiFePO_4 par une couche conductrice de carbone. On parle donc de C- LiFePO_4 . Cette méthode a l'avantage de ne pas affecter la structure cristalline du matériau en volume, offre un grand choix de précurseurs de carbone abordables et permet à coup sûr une meilleure conductivité électronique à LiFePO_4 en plus d'être facile à réaliser. En effet, la carbonisation de matières organiques, ajoutées lors de la synthèse, permet de déposer une couche de carbone sur les particules de LiFePO_4 . La Figure 2.17 montre une image de microscopie électronique à transmission où la surface de LiFePO_4 est couverte d'une couche de carbone.¹³²

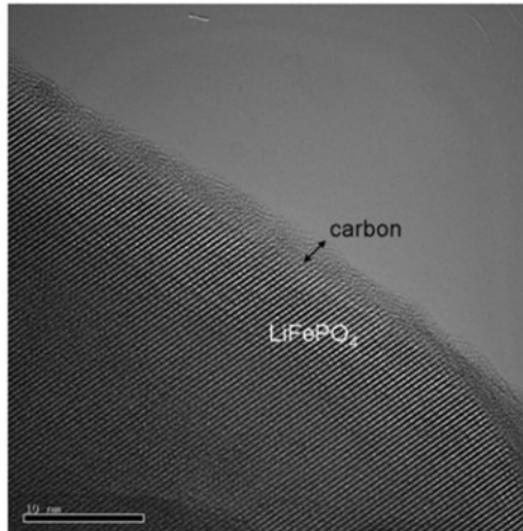


Figure 2.17 : Micrographie électronique à transmission à haute résolution mettant en évidence la couche de carbone déposée à la surface de LiFePO₄.¹³²

Suite à cette première proposition, de nombreux travaux ont traité plusieurs aspects de cette approche. À savoir, les précurseurs de carbone utilisés¹³³⁻¹⁴¹, la quantité de ce dernier^{142, 143}, l'épaisseur de la couche de carbone^{125, 133, 144}, l'effet de cette dernière sur l'ordre à la surface^{145, 146} et très récemment, la formation d'une nouvelle phase inactive à l'interface couche de carbone-LiFePO₄.¹⁴⁷

Certes, la quantité de carbone à la surface est proportionnelle à la conductivité électronique. Par contre, comme le carbone est inactif dans le fonctionnement de la pile, sa présence diminue la densité d'énergie de la cathode; la densité d'énergie volumique étant la plus touchée. D'autre part, le fait d'ajouter trop de carbone conduit non seulement à une couche épaisse mais crée aussi une couche qui n'est pas uniforme à la surface des particules de LiFePO₄. Ceci peut même aller à jusqu'à former des sortes d'îlots dans des endroits et laisser d'autres complètement désertés. En conséquence, l'ion Li⁺ a plus de difficulté à franchir cette couche épaisse et diffuse mal, dans le premier cas, et la conductivité électronique n'est pas du tout corrigée dans le deuxième cas. Dans la plupart des travaux

réalisés à ce sujet, on parle d'une épaisseur acceptable entre 3 et 5 nm.^{133, 144} En ce qui a trait à la quantité des précurseurs en pourcentage massique, le spectre des valeurs est plutôt large. On retrouve des valeurs allant de 1.1 à 20%. Cette valeur dépend fortement de la nature du précurseur.^{125, 135, 136, 143, 148-150} L'idée est d'avoir une couche à peine épaisse pour assurer la conductivité électronique sans affecter la densité d'énergie de la cathode. Par ailleurs, l'efficacité de la couche de carbone dépend également de la nature de ce dernier. Un degré de graphitisation du carbone et une surface spécifique élevés ont été corrélés avec de meilleurs résultats.¹⁵⁰⁻¹⁵² Il est donc difficile de définir une couche de carbone optimale pour LiFePO_4 . Mais, on retient que l'homogénéité et l'uniformité de cette couche sont primordiales pour remplir sa mission sans nuire à la réponse électrochimique de matériau actif.

Au cours du processus d'enrobage (*coating*), le même carbone utilisé pour cette couche sert aussi d'agent réducteur pour Fe^{3+} (en Fe^{2+}); une impureté indésirable et inactive dans le processus de charge-décharge.¹⁵³ En plus, cette couche permet également d'éviter la croissance des cristaux LiFePO_4 ou leur ré-agglomération.¹⁴³ Ce dernier point s'avère très pertinent pour remédier à la diffusion du Li^+ limitée selon l'axe b. En effet, lors des premiers essais de ce matériau en piles¹²², seulement 70% du lithium disponible pouvait participer à l'opération de charge-décharge à cause de cette diffusion limitée. En fait, un défaut cristallin dans la structure, selon la direction b, bloque cette diffusion et limite par le même fait la capacité délivrée. La Figure 2.18 présente une illustration de ce phénomène comme Malik *et al.* l'ont conçu.¹⁵⁴

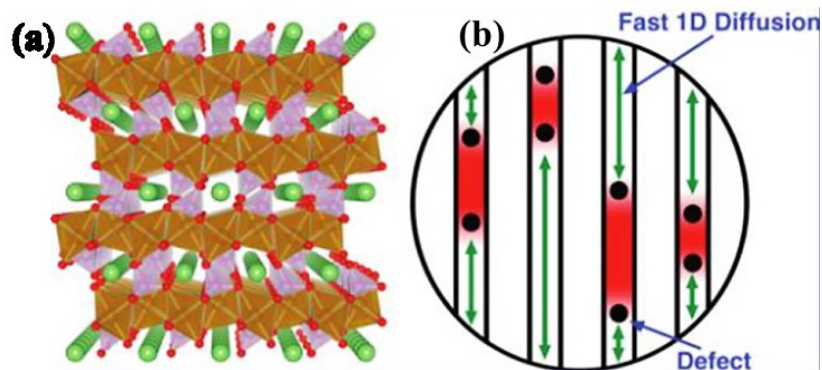


Figure 2.18 : (a) Structure cristalline de LiFePO₄ selon la direction [010] montrant les canaux de diffusion de Li⁺ et (b) illustration du blocage du Li⁺ dans un chemin de diffusion contenant des défauts cristallins. ¹⁵⁴

Intuitivement, la réduction de la taille des particules de LiFePO₄ aiderait à améliorer la diffusion de Li⁺ dans la structure. Ceci peut être réalisé par la réduction mécanique (broyage), post-synthèse, de la taille des particules. La réduction de la taille des particules peut aussi être accomplie lors de la synthèse en utilisant des voies qui permettent de contrôler ce paramètre de près. Effectivement, ces deux approches ont porté fruit dans de nombreuses études. Il a été possible de réduire la taille des particules de LiFePO₄ préparé par la réaction à l'état fondu d'un lingot jusqu'à l'échelle nanométrique en obtenant de très bonnes performances électrochimiques. ¹⁵⁵⁻¹⁵⁷ En adoptant cette approche, Zaghbi et *al.* ont rapporté jusqu'à 20000 cycles à 10 C avec des capacités proches des valeurs attendues pour un tel régime. ¹⁵⁸

Yamada était le premier à proposer des conditions de synthèse, par réaction à l'état solide, qui limitent la croissance cristalline des cristaux de LiFePO₄. ¹⁵⁹ Une température comprise entre 500 et 600 °C était optimale pour limiter la croissance de cristaux au-delà de 600 °C et permettre la réduction des ions Fe³⁺, indésirables, en haut de 500 °C. Ensuite, d'autres voies synthétiques ont été développées; notamment à des températures plus basses. ^{144, 160-162} Ces dernières ont montré qu'elles permettent un meilleur contrôle de la taille des

grains, de la distribution de leur taille et de l'uniformité de leur morphologie. Tous ces paramètres sont étroitement liés aux performances électrochimiques du phosphate de fer lithié. À savoir, la capacité, la cinétique d'intercalation du Li^+ , la cyclabilité et l'aptitude à survivre à des régimes de cyclages agressifs. La formulation de l'électrode composite intervient aussi.¹⁶³

D'une façon générale, les méthodes de synthèse de LiFePO_4 peuvent être classifiées en deux grandes catégories. À savoir, les méthodes de la voie sèche qui sont réalisées à des températures assez élevées^{124, 155-157, 160, 164} et la voie humide où les températures de synthèses sont modérées.^{134, 151, 159, 165-169} Le schéma présenté dans la Figure 2.19 résume les principales méthodes de synthèse de LiFePO_4 selon les deux catégories. Il est à noter que la majorité des méthodes par voie humide peuvent être réalisées dans des fours à micro-ondes permettant ainsi un chauffage uniforme et de courte durée.¹⁷⁰⁻¹⁷⁵

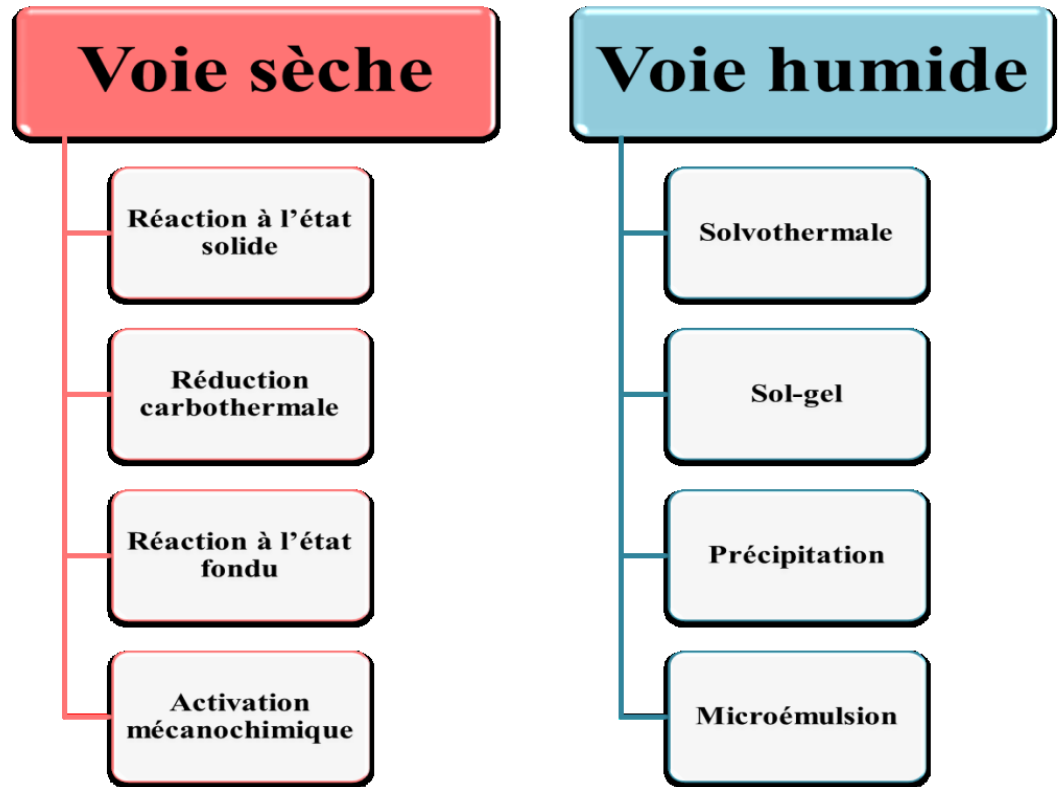


Figure 2.19 : Les différentes méthodes de synthèses de LiFePO_4 .

Le but de toutes ces méthodes est de préparer une poudre LiFePO_4 avec des particules de taille réduite, de forme homogène et de distribution de taille uniforme; le tout avec le meilleur rapport pureté-prix. Une des formes des particules les plus intéressantes a été proposée par le groupe de Manthiram.^{11, 171, 176, 177} Il s'agit de nanobâtonnets développés selon le plan perpendiculaire à l'axe b de la maille cristalline (direction [010], voir Figure 2.20). L'intérêt de cette forme réside dans le chemin raccourci que Li^+ doit parcourir. Par conséquent, la probabilité que le canal de diffusion de Li^+ soit bloqué est réduite. Ainsi la capacité réversible délivrée (166 mAh/g à C/15) était très proche de la valeur théorique.

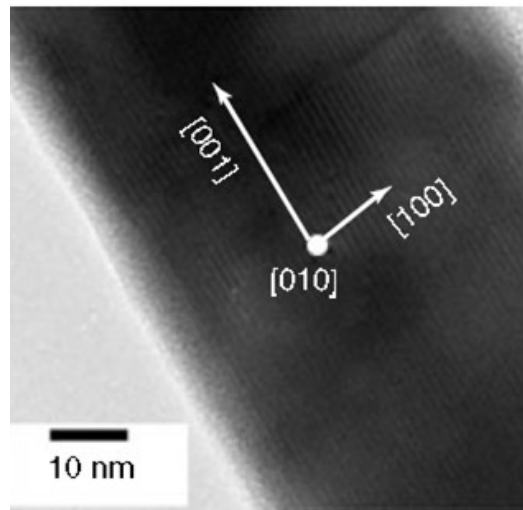


Figure 2.20 : Micrographie en transmission électronique à haute résolution d'un nanobâtonnet de LiFePO₄ préparé par méthode solvothermale dans un four à micro-onde.
11

La maîtrise de la taille des particules de LiFePO₄ jusqu'à l'échelle nanométrique a poussé Gaberscek et *al.* à remettre en question la nécessité d'investir dans une couche de carbone à la surface de ces particules.¹⁷⁸ Ils ont corrélé une meilleure cyclabilité de LiFePO₄ avec une très petite taille des particules; et ce indépendamment de la présence du revêtement de carbone en surface. Ils ont revendiqué que la réduction de la taille des particules est plus importante du moment qu'il y a des interfaces ponctuelles conductrices pour assurer le transfert d'électrons. Même si cette corrélation reste valide pour les échantillons étudiés, l'optimisation du fonctionnement de LiFePO₄, en pratique, ne peut pas se passer de la présence d'une couche conductrice à la surface des particules pour compenser le caractère d'isolant électrique du matériau.

Dans cette vision, malgré son effet bénéfique sur le fonctionnement de la cathode LiFePO₄, l'enrobage au carbone des matériaux nanostructurés a deux inconvénients. D'abord, il est difficile de réussir une couche conductrice uniforme à la surface des nanoparticules. En effet, quand la taille des nanoparticules à revêtir est proche de celle des

particules du revêtement, la réalisation de ce dernier devient difficile et peut induire une dispersion aléatoire des nanoparticules.⁴² En deuxième lieu, pour de tels nanomatériaux revêtus, la densité d'énergie résultante est réduite. Ceci étant une conséquence directe de la diminution de la densité tapée (*tap density*). Il a été possible de surmonter cette difficulté en remplaçant la couche de carbone par un polymère conducteur.¹³⁷

Une des raisons majeures qui ont valu au phosphate de fer lithié son expansion dans le marché est sa stabilité thermique remarquable, qui est bien plus élevée que celle des autres matériaux de cathodes. Une autre raison réside dans la facilité de sa préparation via différentes méthodes et avec différentes propriétés morphologiques. Ainsi, pour accommoder les caractéristiques électrochimiques recherchées, il est possible d'ajuster, en conséquences, les propriétés morphologique de ce matériau en optant pour l'une des méthodes de synthèses en particulier. La taille des particules est l'une des propriétés les plus critiques pour un meilleur fonctionnement LiFePO_4 .

Le développement de plusieurs cathodes pour BLIs a montré qu'il y a un lien étroit entre leur instabilité thermique et leur surface spécifique et/ou taille des particules. Dans cette vision, nous avons évalué cet effet pour LiFePO_4 préparé par trois méthodes différentes ayant ainsi des caractéristiques morphologiques distinctes. Cette étude a abouti à un article qui fait l'objet du chapitre 5.

2.3 Principe de fonctionnement:

Le terme Li-ion désigne la technologie qui utilise des électrodes permettant d'insérer (plus précisément d'intercaler) des ions lithium (Li^+) dans leurs structures respectives de façon réversible. Ceci confère aux piles au Li-ion la caractéristique d'être rechargeables plusieurs fois ce qui les catégorise dans la case des batteries secondaires.⁴⁴ Il convient ici de faire la différence entre les piles au Li-ion et les piles au lithium. En effet, pour ces dernières,

du lithium métallique est utilisé comme anode et une grande variété de composés inorganiques à base de métaux peuvent servir de cathode. Dans ce cas, l'anode (lithium métallique) n'est pas un matériau d'insertion. Par conséquent, ces piles ne sont pas rechargeables et sont dites primaires.⁴⁴ Le présent document s'intéresse seulement aux piles au Li-ion.

La Figure 2.21 illustre, de façon simplifiée, les différentes étapes du processus réversible d'un cycle de charge-décharge pour une pile au Li-ion. Les PLis sont fabriquées à l'état déchargé avec des cathodes lithiées. Pour les charger, un courant électrique est appliqué aux bornes de celles-ci. Les électrons sont donc acceptés par le carbone de l'anode (graphite) qui est réduit en conséquence. Pour équilibrer les charges, les ions lithium ont intercalés entre les plans du graphite. La pile est ainsi dite chargée (Figure 2.21 a). Lors de son utilisation (pendant la décharge) et suite aux réactions d'oxydoréduction (Éq. 2.1 et 2.2), la pile est sollicitée et les électrons se mobilisent de l'électrode négative vers l'électrode positive (Figure 2.21 b) en créant un courant électrique permettant ainsi d'alimenter un circuit externe. Ce transfert est équilibré par le déplacement de charges positives sous forme d'ions lithium (Li^+) dans le même sens (Figure 2.21 b). Ce processus dure jusqu'à épuisement de l'énergie disponible où la pile est dite déchargée (Figure 2.21 c). Ainsi le cycle reprend pour charger la pile de nouveau (Figure 2.21 d).

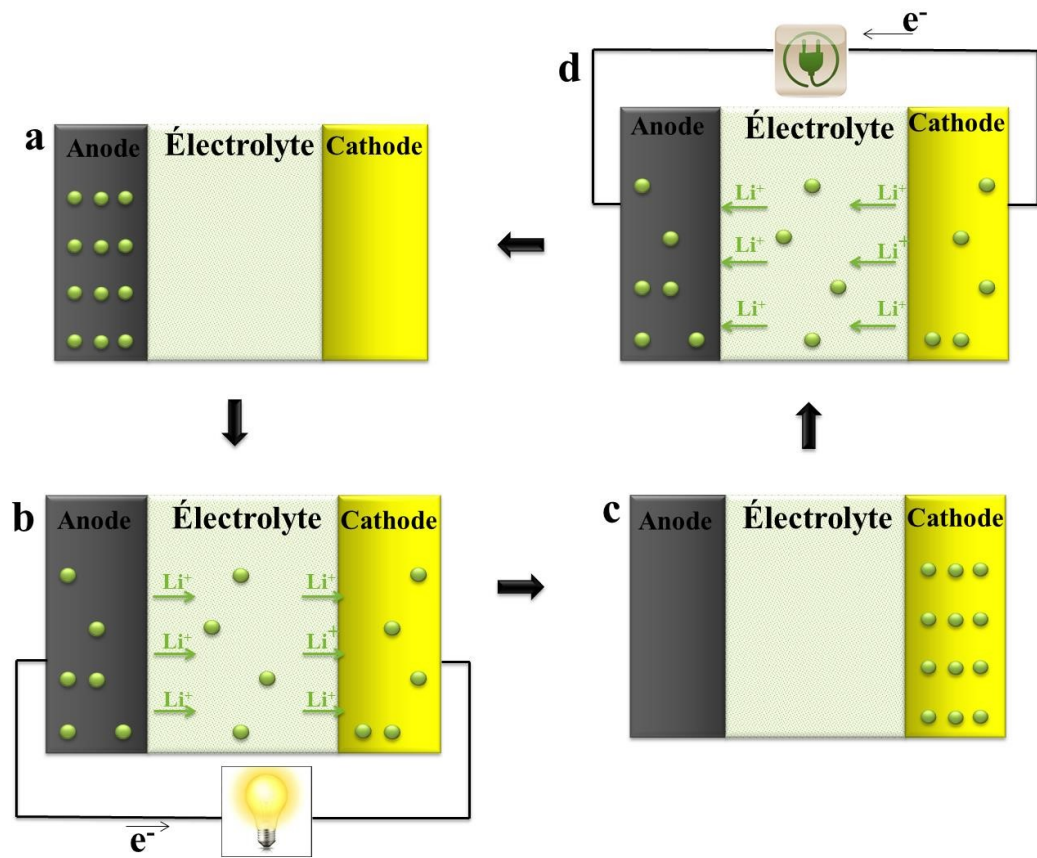


Figure 2.21 : Schéma simplifié montrant les différents états d'une pile au Li-ion en cyclage: (a) complètement chargée, (b) en décharge (en utilisation), (c) complètement déchargée et (d) en charge.

De façon générale, pour une pile ayant un oxyde d'un métal M lithié (LiMO_2) comme cathode et du graphite (C pour carbone graphitique) comme anode, Les réactions suivantes ont lieu au cours de la décharge (utilisation de la pile):

Au niveau de l'anode:



Au niveau de la cathode:



La quantité x désigne le nombre de moles d'ions lithium (Li^+), par mole de LiMO_2 , intercalé entre les deux électrodes. À l'anode, les électrons circulent dans le circuit externe (voir Figure 2.21 b) en occasionnant la désintercalation des ions lithium de l'anode (graphite lithié Li_xC_6) qui se déplacent vers la cathode ($\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2$). Au niveau de celle-ci, l'ion métallique M^{n+} subit une réduction et, en présence des Li^+ , la cathode est donc lithiée (LiMO_2) et est prête pour une nouvelle charge.¹⁷⁹ La réaction globale, qui décrit le phénomène cyclique de charge-décharge, s'écrit donc comme suit:



Comme le montre la Figure 2.22 a, au cours de la charge à courant constant, le voltage de la pile augmente avec la capacité spécifique de la cathode jusqu'à une valeur maximal. À ce point la pile est complètement chargée et le phénomène inverse se produit jusqu'à la décharge complète de la pile. Ceci s'applique au cas général des piles au Li-ion. Cependant, les valeurs des capacités spécifiques ainsi que les potentiels caractéristiques de chaque pile dépendent des types d'électrodes utilisés comme le montre la Figure 2.22 b. Les cinq profils correspondent à des piles au Li-ion utilisant la même anode (graphite) combinée à différents types de cathodes. La différence entre les profils résulte principalement de la différence des structures cristallines des cathodes ainsi que le métal de transition électroactif dans ces dernières. En général, ces courbes adoptent deux formes différentes; des profils en rampe ou en plateau.

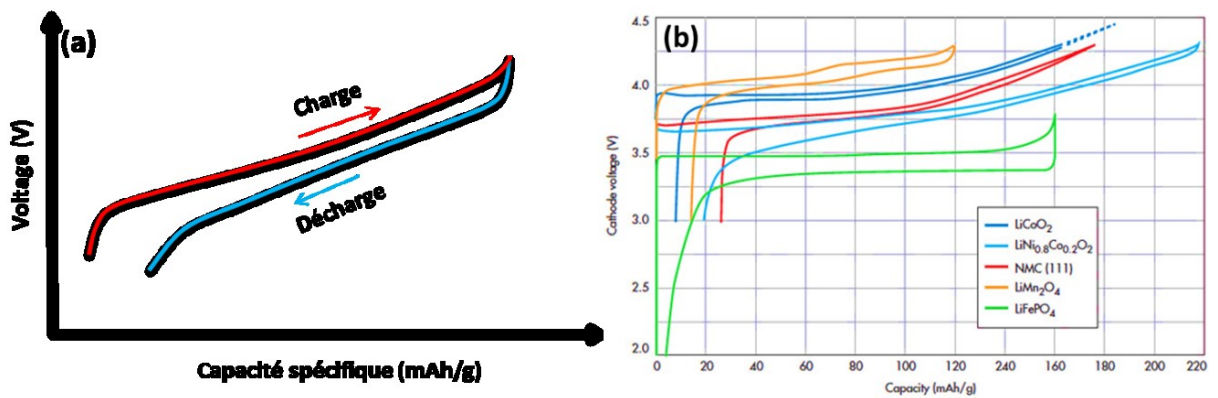


Figure 2.22 : Profils typiques d'un cycle charge-décharge d'une pile au lithium-ion montrant: (a) le sens de la charge et décharge pour une pile donnée indépendamment des électrodes qui la constituent et (b) des exemples de profils caractéristiques pour quelques cathodes communément utilisées.¹³²

2.4 Grandeurs et paramètres caractéristiques d'une pile au Li-ion:

Il existe plusieurs paramètres qui caractérisent les PLis à des niveaux d'importance différents. Certains sont dictés par le choix de matériaux électroactifs (c.-à-d. les cathodes et anodes) utilisés dans ces dernières tandis que d'autres sont liés à l'utilisation des PLis. Il importe aussi de dire que l'importance de chacun des paramètres dépend de l'utilisation des PLis. Dans le cadre de ce travail, seulement quelques paramètres fondamentaux sont jugés indispensables à la compréhension des résultats.

2.4.1 La force électromotrice:

La force électromotrice (FEM) d'une pile mesure la différence de potentiel entre ses deux électrodes. Elle est exprimée par rapport au couple Li^+/Li comme référence

($E^0(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3.03 \text{ V vs. ENH}$). Comme c'est le cas du potentiel pour les cathodes, cette FEM définit une des façons de classer des PLis. Il est aussi fréquent d'appeler la FEM tension nominale (T) de la pile. Elle est donc déterminée par le choix des électrodes utilisés et dépend également de l'état de charge de la pile dans certains cas (où les courbes de cyclage sont sous forme de rampes).⁴⁴

2.4.2 La capacité:

La capacité (Q) d'une pile est la quantité de courant électrique produite, au cours de sa décharge, suite aux réactions d'oxydoréductions mises en jeu. Il est possible d'évaluer une capacité pour chacune des électrodes. Elle est exprimée en ampère-heure (Ah) et dépend de la masse molaire du matériau électroactif, du nombre d'électrons échangé et des vitesses de décharge. La capacité de décharge n'est autre que la quantité de courant emmagasinée lors du processus la charge. Pour des fins pratiques, il est donc plus judicieux de parler de capacité délivrée à la décharge comme il s'agit du mode utilisation de la pile. Pour des études au laboratoire avec des petites piles, la capacité est en générale exprimée en mAh. De manière générale, il convient plutôt d'utiliser le mAh/g pour rapporter la capacité par unité de masse du matériau actif de l'électrode.⁴⁴ On parle donc de capacité spécifique. Pour un matériau donné, la valeur théorique de la capacité peut être calculée en utilisant l'équation 2.4 ci-dessous:

$$Q = \frac{\Delta x F}{3600 MM} \quad \text{Éq. 2.4}$$

Où Δx est la quantité de lithium insérée dans l'électrode, F est la constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C/mol}$) et MM est la masse molaire du matériau d'électrode en g/mol.

En pratique, cette valeur théorique n'est jamais atteinte. Pour certains matériaux, les valeurs expérimentales sont beaucoup plus proches des valeurs théoriques que pour d'autres. On parle donc de capacité réversible délivrée par une électrode donnée. Elle peut être contrôlée par la nature de l'électrode elle-même mais peut aussi être limitée par les conditions expérimentales imposées lors des processus de charge/décharge. En particulier, la capacité réversible diminue de façon très significative quand la vitesse de charge et/ou de décharge augmente. Dans ce cas, l'insertion (ou la désinsertion) de la quantité Δx d'ions lithium dans l'électrode (ou de l'électrode) doit se faire au cours d'intervalles de temps de plus en plus courts. Comme la diffusion de l'ion Li^+ est un facteur limitant dans ce processus, la quantité Δx pratique est plus petite que sa valeur théorique. Ceci engendre, à la sortie, une valeur de la capacité en dessous de la valeur attendue. Il est donc plus prudent de rapporter une valeur de capacité spécifique pour une vitesse de décharge (ou de charge) donnée. On définit donc le régime de charge et de décharge.

2.4.3 Le régime de charge et de décharge:

Ce régime (*C-rate*) est un paramètre qui définit la condition expérimentale en matière de courant pour une charge et/ou une décharge. Il détermine le courant qu'il faut appliquer à la pile pour atteindre la capacité théorique dans un intervalle de temps donné. Cette dimension du temps compare ce paramètre, par abus de langage, à une vitesse (de charge et/ou de décharge). Le régime de charge (ou de décharge) est noté comme C/t . Où t définit le temps qui permet de compléter une charge (ou décharge) à courant constant. Par exemple, un régime permettant d'effectuer une charge en deux heures est noté $C/2$. Une décharge effectuée en 30 minutes (0.5 h) est donc notée comme $2C$ (c.-à-d. $C/0.5$). La Figure 2.23 illustre l'effet du régime de charge et de décharge sur la capacité délivrée à différents courants constants. Les plus grandes vitesses (courants importants) engendrent une chute de la

capacité, et ce pour tous les types d'électrodes. Il est possible que, pour un cyclage, le courant appliqué à la charge soit différent de celui appliqué à la décharge.⁴⁴

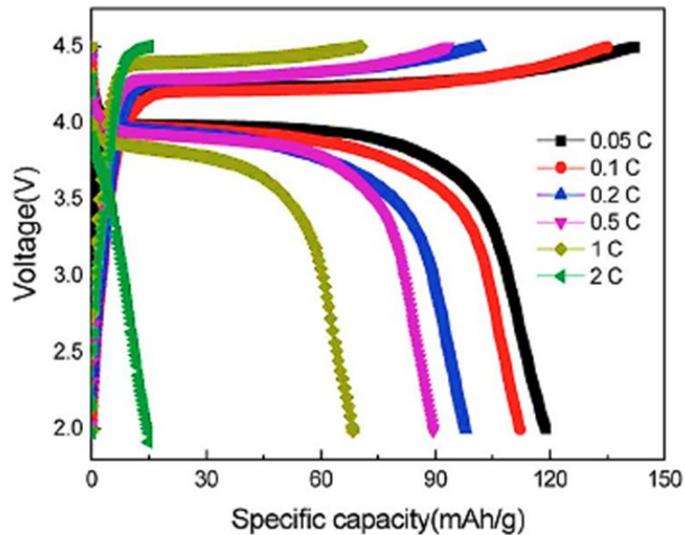


Figure 2.23 : Effet de la vitesse de charge-décharge sur la capacité spécifique d'une électrode.¹⁸⁰

2.4.4 L'efficacité coulombique:

L'efficacité coulombique (*Coulombic efficiency CE*) caractérise la réversibilité des réactions d'oxydoréduction qui se produisent pendant la charge et la décharge pour chaque cycle. Elle est définie comme étant le rapport de la capacité de décharge (Q_d) sur la capacité de charge (Q_c); exprimée en pourcentage.⁴⁴

$$CE = \frac{Q_d}{Q_c} \times 100$$

Éq. 2.5

2.4.5 L'énergie:

L'énergie d'une pile (W), exprimée en watt-heure (Wh) est le produit de sa capacité (Q) multipliée par sa tension nominale (T). Rapportée au volume ou à la masse du matériau actif de l'électrode, cette énergie est dite volumique en Wh/L ou massique en Wh/g, respectivement. ⁴⁴

$$W = Q \times T$$

Éq. 2. 6

2.4.6 La cyclabilité:

La cyclabilité est une façon de définir la durée de vie d'une pile. Elle donne le nombre de cycle charge-décharge effectué, par une pile, dans un régime de courant déterminé selon un critère de capacité donné. Par exemple, pour un critère de capacité de 90% de la capacité nominale, une pile a effectué 1000 cycles dans un régime de courant à C/10. En d'autres mots, cette pile a été cyclée (chargée-déchargée) 1000 fois, chaque cycle durant 20 heures (10 charge 10 en décharge), sans que sa capacité chute en dessous de 90% de sa capacité nominale. ⁴⁴

2.5 Conclusion:

Depuis un quart de siècle, la technologie Li-ion a révolutionné le monde des appareils électroniques portatifs de différentes tailles. C'était la raison pour laquelle les BLIs ont été qualifiées comme candidat de choix pour alimenter des systèmes de plus grandes tailles;

notamment les voitures électriques. Effectivement, cette technologie a aussi réalisé des pas très remarquables vers ce genre d'applications. Ceci a pu être atteint, principalement, grâce à la diversité des cathodes qui ont été mises à la disposition de cette technologie. Certes, les types d'électrodes qui peuvent être utilisés dans une pile au Li-ion sont nombreux. Mais, à date, LiFePO_4 , LiCoO_2 et LiMn_2O_4 sont les cathodes qui sont bien établies avec une certaine maturité au niveau de la maîtrise de leur préparation et la compréhension des principes qui gouvernent leur utilisation. La sélection d'un de ces matériaux parmi les autres dépendra toujours de la finalité de l'application. En d'autres mots, le potentiel recherché, si l'application est à vocation puissance, la durée de vie recherchée, les régimes d'utilisation, la taille de la batterie et les enjeux économiques, sécuritaires et environnementaux visés. Tous ces paramètres sont à ajuster en fonction de la morphologie de ces matériaux, leur taille des particules, les méthodes de synthèses, les modifications des surfaces, les formulations et la conception finale de la batterie avec toutes ses autres composantes. Cependant, tout ceci se fait dans le cadre de ce que les matériaux de cathodes offrent de façon intrinsèque. La Figure 2.24 résume, en comparant, les principales propriétés intrinsèques des trois matériaux LiFePO_4 , LiCoO_2 , et LiMn_2O_4 .

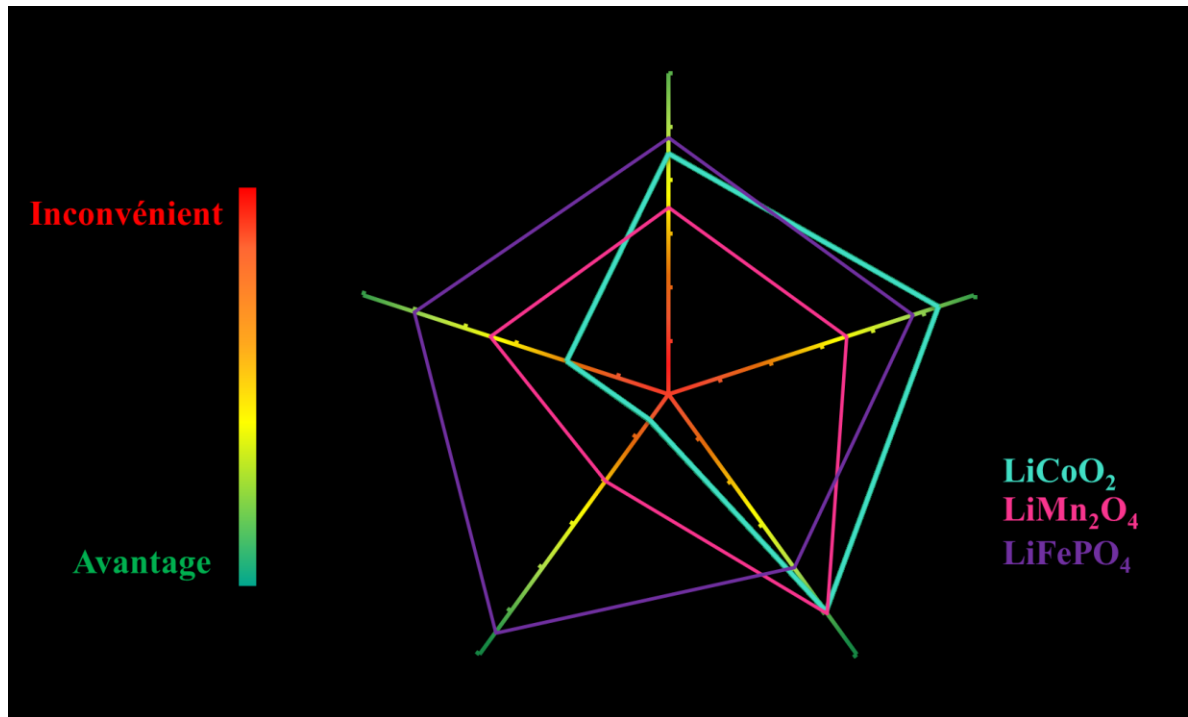


Figure 2.24 : Résumé des propriétés intrinsèques des trois principaux matériaux de cathodes commerciaux pour les BLIs.

2.6 Références :

1. Tarascon, J. M.; Armand, M., Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* **2001**, 414, (6861), 359-367.
2. Orsini, F.; du Pasquier, A.; Beaudouin, B.; Tarascon, J. M.; Trentin, M.; Langenhuizen, N.; de Beer, E.; Notten, P., In situ SEM study of the interfaces in plastic lithium cells. *J. Power Sources* **1999**, 81–82, 918-921.
3. Neudecker, B.; Dudney, N.; Bates, J., “Lithium-Free” Thin-Film Battery with In Situ Plated Li Anode. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, (2), 517-523.
4. Brodd, R. J., *Batteries for sustainability: selected entries from the encyclopedia of sustainability science and technology*. Springer Science & Business Media: **2012**.

5. Aurbach, D.; Levi, M. D.; Levi, E.; Schechter, A., Failure and Stabilization Mechanisms of Graphite Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, 101, (12), 2195-2206.
6. Aurbach, D.; Markovsky, B.; Shechter, A.; Ein-Eli, Y.; Cohen, H., A Comparative Study of Synthetic Graphite and Li Electrodes in Electrolyte Solutions Based on Ethylene Carbonate-Dimethyl Carbonate Mixtures. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, (12), 3809-3820.
7. Peled, E.; Menachem, C.; Bar-Tow, D.; Melman, A., Improved Graphite Anode for Lithium-Ion Batteries Chemically: Bonded Solid Electrolyte Interface and Nanochannel Formation. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, (1), L4-L7.
8. Nagaura, T.; Tozawa, K., Lithium ion rechargeable battery. *Prog. Batteries Solar Cells* **1990**, 9, 209.
9. Goriparti, S.; Miele, E.; De Angelis, F.; Di Fabrizio, E.; Proietti Zaccaria, R.; Capiglia, C., Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries. *J. Power Sources* **2014**, 257, 421-443.
10. Lahiri, I.; Choi, W., Carbon Nanostructures in Lithium Ion Batteries: Past, Present, and Future. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2013**, 38, (2), 128-166.
11. Daniel, C.; Besenhard, J. O., *Handbook of Battery Materials*. Wiley: **2011**.
12. Wang, H.; Cui, L.-F.; Yang, Y.; Sanchez Casalongue, H.; Robinson, J. T.; Liang, Y.; Cui, Y.; Dai, H., Mn₃O₄-Graphene Hybrid as a High-Capacity Anode Material for Lithium Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, (40), 13978-13980.
13. Verma, P.; Maire, P.; Novák, P., A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries. *Electrochim. Acta* **2010**, 55, (22), 6332-6341.
14. Gnanaraj, J. S.; Thompson, R. W.; Iaconatti, S. N.; DiCarlo, J. F.; Abraham, K. M., Formation and Growth of Surface Films on Graphitic Anode Materials for Li-Ion Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, 8, (2), A128-A132.
15. Pinson, M. B.; Bazant, M. Z., Theory of SEI Formation in Rechargeable Batteries: Capacity Fade, Accelerated Aging and Lifetime Prediction. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, 160, (2), A243-A250.

16. Peled, E., The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model. *J. Electrochem. Soc.* **1979**, 126, (12), 2047-2051.
17. Fong, R.; von Sacken, U.; Dahn, J. R., Studies of Lithium Intercalation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, 137, (7), 2009-2013.
18. Choi, N.-S.; Chen, Z.; Freunberger, S. A.; Ji, X.; Sun, Y.-K.; Amine, K.; Yushin, G.; Nazar, L. F.; Cho, J.; Bruce, P. G., Challenges Facing Lithium Batteries and Electrical Double-Layer Capacitors. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, (40), 9994-10024.
19. Aurbach, D., Review of selected electrode–solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries. *J. Power Sources* **2000**, 89, (2), 206-218.
20. Zhao, L.; Hu, Y.-S.; Li, H.; Wang, Z.; Chen, L., Porous Li₄Ti₅O₁₂ Coated with N-Doped Carbon from Ionic Liquids for Li-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **2011**, 23, (11), 1385-1388.
21. Bruce, P. G.; Scrosati, B.; Tarascon, J.-M., Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, (16), 2930-2946.
22. Ferg, E.; Gummow, R. J.; de Kock, A.; Thackeray, M. M., Spinel Anodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, 141, (11), L147-L150.
23. Dahn, J. R.; Mar, R. E.; Abouzeid, A., Combinatorial Study of Sn_{1-x}Co_x (0 < x < 0.6) and [Sn_{0.55}Co_{0.45}]_{1-y}C_y (0 < y < 0.5) Alloy Negative Electrode Materials for Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, (2), A361-A365.
24. Reddy, M. V.; Subba Rao, G. V.; Chowdari, B. V. R., Metal Oxides and Oxysalts as Anode Materials for Li Ion Batteries. *Chem. Rev.* **2013**, 113, (7), 5364-5457.
25. Wu, H.; Yu, G.; Pan, L.; Liu, N.; McDowell, M. T.; Bao, Z.; Cui, Y., Stable Li-ion battery anodes by in-situ polymerization of conducting hydrogel to conformally coat silicon nanoparticles. *Nat Commun* **2013**, 4.
26. Meyer, W. H., Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **1998**, 10, (6), 439-448.

27. Fergus, J. W., Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **2010**, 195, (15), 4554-4569.
28. Sung, H. y.; Wang, Y. y.; Wan, C. c., Preparation and Characterization of Poly (vinyl chloride-co-vinyl acetate)-Based Gel Electrolytes for Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, 145, (4), 1207-1211.
29. Knauth, P., Inorganic solid Li ion conductors: An overview. *Solid State Ionics* **2009**, 180, (14–16), 911-916.
30. Bohnke, O., The fast lithium-ion conducting oxides $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ from fundamentals to application. *Solid State Ionics* **2008**, 179, (1–6), 9-15.
31. Han, H.-B.; Zhou, S.-S.; Zhang, D.-J.; Feng, S.-W.; Li, L.-F.; Liu, K.; Feng, W.-F.; Nie, J.; Li, H.; Huang, X.-J., Lithium bis (fluorosulfonyl) imide (LiFSI) as conducting salt for nonaqueous liquid electrolytes for lithium-ion batteries: physicochemical and electrochemical properties. *J. Power Sources* **2011**, 196, (7), 3623-3632.
32. Aurbach, D.; Talyosef, Y.; Markovsky, B.; Markevich, E.; Zinigrad, E.; Asraf, L.; Gnanaraj, J. S.; Kim, H.-J., Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: a review. *Electrochim. Acta* **2004**, 50, (2–3), 247-254.
33. Berhaut, C. L.; Porion, P.; Timperman, L.; Schmidt, G.; Lemordant, D.; Anouti, M., LiTDI as electrolyte salt for Li-ion batteries: transport properties in EC/DMC. *Electrochim. Acta* **2015**, 180, 778-787.
34. Guerfi, A.; Dontigny, M.; Charest, P.; Petitclerc, M.; Lagacé, M.; Vijh, A.; Zaghbi, K., Improved electrolytes for Li-ion batteries: Mixtures of ionic liquid and organic electrolyte with enhanced safety and electrochemical performance. *J. Power Sources* **2010**, 195, (3), 845-852.
35. Nakagawa, H.; Fujino, Y.; Kozono, S.; Katayama, Y.; Nukuda, T.; Sakaebe, H.; Matsumoto, H.; Tatsumi, K., Application of nonflammable electrolyte with room temperature ionic liquids (RTILs) for lithium-ion cells. *J. Power Sources* **2007**, 174, (2), 1021-1026.

36. Lombardo, L.; Brutti, S.; Navarra, M. A.; Panero, S.; Reale, P., Mixtures of ionic liquid–Alkylcarbonates as electrolytes for safe lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **2013**, 227, 8-14.
37. Guerfi, A.; Dontigny, M.; Kobayashi, Y.; Vijn, A.; Zaghbi, K., Investigations on some electrochemical aspects of lithium-ion ionic liquid/gel polymer battery systems. *J. Solid State Electrochem.* **2009**, 13, (7), 1003-1014.
38. Balducci, A.; Jeong, S.; Kim, G.; Passerini, S.; Winter, M.; Schmuck, M.; Appetecchi, G.; Marcilla, R.; Mecerreyes, D.; Barsukov, V., Development of safe, green and high performance ionic liquids-based batteries (ILLIBATT project). *J. Power Sources* **2011**, 196, (22), 9719-9730.
39. Sirisopanaporn, C.; Fericola, A.; Scrosati, B., New, ionic liquid-based membranes for lithium battery application. *J. Power Sources* **2009**, 186, (2), 490-495.
40. Lewandowski, A.; Świdarska-Mocek, A., Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries—An overview of electrochemical studies. *J. Power Sources* **2009**, 194, (2), 601-609.
41. Markevich, E.; Baranchugov, V.; Aurbach, D., On the possibility of using ionic liquids as electrolyte solutions for rechargeable 5V Li ion batteries. *Electrochem. Commun.* **2006**, 8, (8), 1331-1334.
42. Goodenough, J. B.; Park, K.-S., The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, (4), 1167-1176.
43. Goodenough, J. B.; Kim, Y., Challenges for Rechargeable Li Batteries†. *Chem. Mater.* **2009**, 22, (3), 587-603.
44. Linden, D.; Reddy, T. B., *Handbook of Batteries*. 3rd. 3rd. ed.; McGraw-Hill: 2002.
45. Julien, C. M.; Mauger, A.; Zaghbi, K.; Groult, H., Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *Inorganics* **2014**, 2, (1), 132-154.
46. Huang, C. K.; Sakamoto, J. S.; Wolfenstine, J.; Surampudi, S., The Limits of Low-Temperature Performance of Li-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, (8), 2893-2896.

47. Andriiko, A. A.; Rudenok, P. V.; Nyrkova, L. I., Diffusion coefficient of Li^+ in solid-state rechargeable battery materials. *J. Power Sources* **1998**, 72, (2), 146-149.
48. Montoro, L. A.; Rosolen, J. M., The role of structural and electronic alterations on the lithium diffusion in $\text{Li}_x\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$. *Electrochim. Acta* **2004**, 49, (19), 3243-3249.
49. Tang, X.-C.; Li, L.-X.; Lai, Q.-L.; Song, X.-W.; Jiang, L.-H., Investigation on diffusion behavior of Li^+ in LiFePO_4 by capacity intermittent titration technique (CITT). *Electrochim. Acta* **2009**, 54, (8), 2329-2334.
50. Venkatraman, S.; Shin, Y.; Manthiram, A., Phase Relationships and Structural and Chemical Stabilities of Charged $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_{2-\delta}$ and $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ Cathodes. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, 6, (1), A9-A12.
51. MacNeil, D. D.; Dahn, J. R., Can an Electrolyte for Lithium-Ion Batteries Be Too Stable? *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, (1), A21-A28.
52. MacNeil, D.; Dahn, J., The reaction of charged cathodes with nonaqueous solvents and electrolytes: I. $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148, (11), A1205-A1210.
53. Cho, J., Improved thermal stability of LiCoO_2 by nanoparticle AlPO_4 coating with respect to spinel $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$. *Electrochem. Commun.* **2003**, 5, (2), 146-148.
54. Cho, J.; Kim, G., Enhancement of Thermal Stability of LiCoO_2 by LiMn_2O_4 Coating. *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, 2, (6), 253-255.
55. Cho, J.; Kim, Y. J.; Park, B., Novel LiCoO_2 Cathode Material with Al_2O_3 Coating for a Li Ion Cell. *Chem. Mater.* **2000**, 12, (12), 3788-3791.
56. Zhou, F.; Zhao, X.; Lu, Z.; Jiang, J.; Dahn, J. R., The Effect of Al Substitution on the Reactivity of Delithiated $\text{LiNi}_{(0.5-z)}\text{Mn}_{(0.5-z)}\text{Al}_{1-2z}\text{O}_2$ with Nonaqueous Electrolyte. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, 11, (9), A155-A157.
57. Buta, S.; Morgan, D.; Van der Ven, A.; Aydinol, M.; Ceder, G., Phase Separation Tendencies of Aluminum-Doped Transition-Metal Oxides ($\text{LiAl}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$) in the α - NaFeO_2 Crystal Structure. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, (12), 4335-4338.
58. Julien, C., Local structure and electrochemistry of lithium cobalt oxides and their doped compounds. *Solid State Ionics* **2003**, 157, (1), 57-71.

59. Yamaguchi, H.; Yamada, A.; Uwe, H., Jahn-Teller transition of LiMn_2O_4 studied by x-ray-absorption spectroscopy. *Physical Review B* **1998**, 58, (1), 8-11.
60. Chung, K. Y.; Kim, K.-B., Investigations into capacity fading as a result of a Jahn-Teller distortion in 4 V LiMn_2O_4 thin film electrodes. *Electrochim. Acta* **2004**, 49, (20), 3327-3337.
61. Amatucci, G. G.; Schmutz, C. N.; Blyr, A.; Sigala, C.; Gozdz, A. S.; Larcher, D.; Tarascon, J. M., Materials' effects on the elevated and room temperature performance of CLiMn_2O_4 Li-ion batteries. *J. Power Sources* **1997**, 69, (1-2), 11-25.
62. Dai, Y.; Cai, L.; White, R. E., Capacity Fade Model for Spinel LiMn_2O_4 Electrode. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, 160, (1), A182-A190.
63. Jang, D. H.; Shin, Y. J.; Oh, S. M., Dissolution of Spinel Oxides and Capacity Losses in 4 V $\text{Li} / \text{Li}_x \text{Mn}_2 \text{O}_4$ Cells. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, (7), 2204-2211.
64. Xia, Y.; Zhou, Y.; Yoshio, M., Capacity Fading on Cycling of 4 V $\text{Li} / \text{LiMn}_2 \text{O}_4$ Cells. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, (8), 2593-2600.
65. Lu, C.-H.; Lin, S.-W., Dissolution Kinetics of Spinel Lithium Manganate and its Relation to Capacity Fading in Lithium Ion Batteries. *J. Mater. Res.* **2002**, 17, (06), 1476-1481.
66. Aoshima, T.; Okahara, K.; Kiyohara, C.; Shizuka, K., Mechanisms of manganese spinels dissolution and capacity fade at high temperature. *J. Power Sources* **2001**, 97-98, 377-380.
67. Julien, C. M.; Mauger, A., Review of 5-V electrodes for Li-ion batteries: status and trends. *Ionics* **2013**, 19, (7), 951-988.
68. Masaki, Y.; Brodd Ralph, J.; Akiya, K., *Lithium-Ion Batteries, Science and Technologies*. 1 ed.; Springer, New York: 2009.
69. Yamada, A., Lattice Instability in $\text{Li}(\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x})\text{O}_4$. *J. Solid State Chem.* **1996**, 122, (1), 160-165.

70. Blyr, A.; Du Pasquier, A.; Amatucci, G.; Tarascon, J. M., Origin of self-discharge mechanism in LiMn_2O_4 -based Li-ion cells: A chemical and electrochemical approach. *Ionics* **1997**, 3, (5-6), 321-331.
71. Amine, K.; Liu, J.; Kang, S.; Belharouak, I.; Hyung, Y.; Vissers, D.; Henriksen, G., Improved lithium manganese oxide spinel/graphite Li-ion cells for high-power applications. *J. Power Sources* **2004**, 129, (1), 14-19.
72. Nieto, S.; Majumder, S. B.; Katiyar, R. S., Improvement of the cycleability of nanocrystalline lithium manganate cathodes by cation co-doping. *J. Power Sources* **2004**, 136, (1), 88-98.
73. Yi, T.-F.; Zhu, Y.-R.; Zhu, X.-D.; Shu, J.; Yue, C.-B.; Zhou, A.-N., A review of recent developments in the surface modification of LiMn_2O_4 as cathode material of power lithium-ion battery. *Ionics* **2009**, 15, (6), 779-784.
74. Guan, D.; Jeevarajan, J. A.; Wang, Y., Enhanced cycleability of LiMn_2O_4 cathodes by atomic layer deposition of nanosized-thin Al_2O_3 coatings. *Nanoscale* **2011**, 3, (4), 1465-1469.
75. Esbenshade, J. L.; Fox, M. D.; Gewirth, A. A., $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{Au}$ Particles as Cathodes for Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, 162, (1), A26-A29.
76. Liu, Q.; Wang, S.; Tan, H.; Yang, Z.; Zeng, J., Preparation and doping mode of doped LiMn_2O_4 for Li-Ion batteries. *Energies* **2013**, 6, (3), 1718-1730.
77. Wu, H.; Liu, W.; Ma, G.; Huang, S.; Wang, F.; Ding, L.; Zhang, Y., Influence of Co-substitution on Structure and Electrochemical Performances of Li-rich Spinel LiMn_2O_4 . *Integrated Ferroelectrics* **2015**, 164, (1), 23-32.
78. Dou, S., Review and prospects of Mn-based spinel compounds as cathode materials for lithium-ion batteries. *Ionics* **2015**, 21, (11), 3001-3030.
79. Eftekhari, A.; Moghaddam, A. B.; Yazdani, B.; Moztafzadeh, F., Effects of metal source in metal substitution of lithium manganese oxide spinel. *Electrochim. Acta* **2006**, 52, (4), 1491-1498.

80. Cui, P.; Liang, Y., Synthesis and electrochemical performance of modified LiMn_2O_4 by Zn^{2+} and PO_4^{3-} co-substitution. *Solid State Ionics* **2013**, 249–250, 129-133.
81. Bao, S.-J.; Liang, Y.-Y.; Zhou, W.-J.; He, B.-L.; Li, H.-L., Enhancement of the electrochemical properties of LiMn_2O_4 through Al^{3+} and F^- co-substitution. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 291, (2), 433-437.
82. Amatucci, G. G.; Pereira, N.; Zheng, T.; Tarascon, J.-M., Failure Mechanism and Improvement of the Elevated Temperature Cycling of LiMn_2O_4 Compounds Through the Use of the $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-z}$ Solid Solution. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148, (2), A171-A182.
83. Yi, T.-F.; Xie, Y.; Ye, M.-F.; Jiang, L.-J.; Zhu, R.-S.; Zhu, Y.-R., Recent developments in the doping of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode material for 5 V lithium-ion batteries. *Ionics* **2011**, 17, (5), 383-389.
84. Zhong, Q.; Bonakdarpour, A.; Zhang, M.; Gao, Y.; Dahn, J. R., Synthesis and Electrochemistry of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, (1), 205-213.
85. Amdouni, N.; Zaghbi, K.; Gendron, F.; Mauger, A.; Julien, C. M., Structure and insertion properties of disordered and ordered $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinels prepared by wet chemistry. *Ionics* **2006**, 12, (2), 117-126.
86. Shimoda, K.; Murakami, M.; Komatsu, H.; Arai, H.; Uchimoto, Y.; Ogumi, Z., Delithiation/Lithiation Behavior of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Studied by In Situ and Ex Situ $^{6,7}\text{Li}$ NMR Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, 119, (24), 13472-13480.
87. Liu, D.; Zhu, W.; Trottier, J.; Gagnon, C.; Barry, F.; Guerfi, A.; Mauger, A.; Groult, H.; Julien, C. M.; Goodenough, J. B.; Zaghbi, K., Spinel materials for high-voltage cathodes in Li-ion batteries. *RSC Advances* **2014**, 4, (1), 154-167.
88. Lee, E.-S.; Nam, K.-W.; Hu, E.; Manthiram, A., Influence of Cation Ordering and Lattice Distortion on the Charge–Discharge Behavior of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ Spinel between 5.0 and 2.0 V. *Chem. Mater.* **2012**, 24, (18), 3610-3620.
89. Du, G.; NuLi, Y.; Yang, J.; Wang, J., Fluorine-doped $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ for 5V cathode materials of lithium-ion battery. *Mater. Res. Bull.* **2008**, 43, (12), 3607-3613.

90. Oh, S.-W.; Park, S.-H.; Kim, J.-H.; Bae, Y. C.; Sun, Y.-K., Improvement of electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel material by fluorine substitution. *J. Power Sources* **2006**, 157, (1), 464-470.
91. Xu, X.; Yang, J.; Wang, Y.; NuLi, Y.; Wang, J., $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{3.975}\text{F}_{0.05}$ as novel 5V cathode material. *J. Power Sources* **2007**, 174, (2), 1113-1116.
92. Chen, Z.; Zhu, H.; Ji, S.; Linkov, V.; Zhang, J.; Zhu, W., Performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ prepared by solid-state reaction. *J. Power Sources* **2009**, 189, (1), 507-510.
93. Fang, H.-s.; Wang, Z.-x.; Li, X.-h.; Guo, H.-j.; Peng, W.-j., Exploration of high capacity $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ synthesized by solid-state reaction. *J. Power Sources* **2006**, 153, (1), 174-176.
94. Fang, H.-s.; Wang, Z.-x.; Li, X.-h.; Guo, H.-j.; Peng, W.-j., Low temperature synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel. *Mater. Lett.* **2006**, 60, (9), 1273-1275.
95. Fan, Y.; Wang, J.; Ye, X.; Zhang, J., Physical properties and electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode material prepared by a coprecipitation method. *Mater. Chem. Phys.* **2007**, 103, (1), 19-23.
96. Fang, X.; Ding, N.; Feng, X.; Lu, Y.; Chen, C., Study of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ synthesized via a chloride-ammonia co-precipitation method: electrochemical performance, diffusion coefficient and capacity loss mechanism. *Electrochim. Acta* **2009**, 54, (28), 7471-7475.
97. Chang, Z.; Dai, D.; Tang, H.; Yu, X.; Yuan, X.-Z.; Wang, H., Effects of precursor treatment with reductant or oxidant on the structure and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. *Electrochim. Acta* **2010**, 55, (19), 5506-5510.
98. Huang, X.; Zhang, Q.; Gan, J.; Chang, H.; Yang, Y., Hydrothermal synthesis of a nanosized $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode material for high power lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 158, (2), A139-A145.
99. Hao, X.; Austin, M. H.; Bartlett, B. M., Two-step hydrothermal synthesis of submicron $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-\delta}$ for lithium-ion battery cathodes ($x= 0.02$, $\delta= 0.12$). *Dalton Trans.* **2012**, 41, (26), 8067-8076.

100. Liu, C.; Wang, Z.; Shi, C.; Liu, E.; He, C.; Zhao, N., Nanostructured Hybrid Layered-Spinel Cathode Material Synthesized by Hydrothermal Method for Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, 6, (11), 8363-8368.
101. Hwang, B.; Wu, Y.; Venkateswarlu, M.; Cheng, M.; Santhanam, R., Influence of synthesis conditions on electrochemical properties of high-voltage $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel cathode material. *J. Power Sources* **2009**, 193, (2), 828-833.
102. Santhanam, R.; Rambabu, B., Research progress in high voltage spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ material. *J. Power Sources* **2010**, 195, (17), 5442-5451.
103. Yang, T.; Sun, K.; Lei, Z.; Zhang, N.; Lang, Y., The influence of holding time on the performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode for lithium ion battery. *J. Alloys Compd.* **2010**, 502, (1), 215-219.
104. Alcantara, R.; Jaraba, M.; Lavela, P.; Tirado, J., Optimizing preparation conditions for 5 V electrode performance, and structural changes in $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel. *Electrochim. Acta* **2002**, 47, (11), 1829-1835.
105. Barboux, P.; Tarascon, J. M.; Shokoohi, F. K., The use of acetates as precursors for the low-temperature synthesis of LiMn_2O_4 and LiCoO_2 intercalation compounds. *J. Solid State Chem.* **1991**, 94, (1), 185-196.
106. Amine, K.; Tukamoto, H.; Yasuda, H.; Fujita, Y., A New Three-Volt Spinel $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ for Secondary Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, (5), 1607-1613.
107. Kunduraci, M.; Amatucci, G. G., Synthesis and Characterization of Nanostructured 4.7 V $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ Spinels for High-Power Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, (7), A1345-A1352.
108. Cabana, J.; Casas-Cabanas, M.; Omenya, F. O.; Chernova, N. A.; Zeng, D.; Whittingham, M. S.; Grey, C. P., Composition-Structure Relationships in the Li-Ion Battery Electrode Material $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. *Chem. Mater.* **2012**, 24, (15), 2952-2964.

109. Yang, J.; Han, X.; Zhang, X.; Cheng, F.; Chen, J., Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode for rechargeable lithium ion batteries: Nano vs micro, ordered phase ($P4_332$) vs disordered phase ($Fd-3m$). *Nano Res.* **2013**, 6, (9), 679-687.
110. Moorhead-Rosenberg, Z.; Huq, A.; Goodenough, J. B.; Manthiram, A., Electronic and Electrochemical Properties of $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ Spinel Cathodes As a Function of Lithium Content and Cation Ordering. *Chem. Mater.* **2015**.
111. Liu, X.; Li, D.; Mo, Q.; Guo, X.; Yang, X.; Chen, G.; Zhong, S., Facile synthesis of aluminum-doped $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ hollow microspheres and their electrochemical performance for high-voltage Li-ion batteries. *J. Alloys Compd.* **2014**, 609, 54-59.
112. Zhang, Q.; Chen, J.-J.; Wang, X.-Y.; Yang, C.; Zheng, M.-S.; Dong, Q.-F., Enhanced electrochemical performance and thermal stability of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ using an electrolyte with sulfolane. *PCCP* **2015**, 17, (16), 10353-10357.
113. Oh, S.-W.; Park, S.-H.; Kim, J.-H.; Bae, Y. C.; Sun, Y.-K., Improvement of electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel material by fluorine substitution. *J. Power Sources* **2006**, 157, (1), 464-470.
114. Zhou, F.; Zhao, X. M.; van Bommel, A.; Xia, X.; Dahn, J. R., Comparison of $\text{LiLi}_{1/9}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{5/9}\text{O}_2$, $\text{LiLi}_{1/5}\text{Ni}_{1/5}\text{Mn}_{3/5}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, and $\text{LiNi}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as High Voltage Positive Electrode Materials. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 158, (2), A187-A191.
115. Sclar, H.; Haik, O.; Menachem, T.; Grinblat, J.; Leifer, N.; Meitav, A.; Luski, S.; Aurbach, D., The Effect of ZnO and MgO Coatings by a Sono-Chemical Method, on the Stability of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ as a Cathode Material for 5 V Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, 159, (3), A228-A237.
116. Huang, Y. Y.; Zeng, X. L.; Zhou, C.; Wu, P.; Tong, D. G., Electrochemical performance and thermal stability of GaF_3 -coated $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ as 5 V cathode materials for lithium ion batteries. *J. Mater. Sci.* **2013**, 48, (2), 625-635.
117. Gutierrez, A.; Benedek, N. A.; Manthiram, A., Crystal-Chemical Guide for Understanding Redox Energy Variations of $\text{M}^{2+/3+}$ Couples in Polyanion Cathodes for Lithium-Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2013**, 25, (20), 4010-4016.

118. Manthiram, A.; Goodenough, J. B., Lithium insertion into $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ frameworks. *J. Power Sources* **1989**, 26, (3–4), 403-408.
119. Manthiram, A.; Goodenough, J. B., Lithium insertion into $\text{Fe}_2(\text{MO}_4)_3$ frameworks: Comparison of $\text{M} = \text{W}$ with $\text{M} = \text{Mo}$. *J. Solid State Chem.* **1987**, 71, (2), 349-360.
120. Weppner, W.; Schulz, H.; Delmas, C.; Nadiri, A.; Soubeyroux, J. L., Proceedings of the 6th International Conference on Solid State Ionics The nasicon-type titanium phosphates $\text{ATi}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}$) as electrode materials. *Solid State Ionics* **1988**, 28, 419-423.
121. Nanjundaswamy, K. S.; Padhi, A. K.; Goodenough, J. B.; Okada, S.; Ohtsuka, H.; Arai, H.; Yamaki, J., Synthesis, redox potential evaluation and electrochemical characteristics of NASICON-related-3D framework compounds. *Solid State Ionics* **1996**, 92, (1–2), 1-10.
122. Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B., Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, (4), 1188-1194.
123. Molenda, J. M. a. M., Composite Cathode Material for Li-Ion Batteries Based on LiFePO_4 System In *Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses*, Cuppoletti, D. J., Ed. InTech: Poland, **2011**; pp 621-636.
124. Prosini, P. P., *Iron Phosphate Materials as Cathodes for Lithium Batteries: The Use of Environmentally Friendly Iron in Lithium Batteries*. Springer London: **2011**.
125. Wang, J.; Sun, X., Understanding and recent development of carbon coating on LiFePO_4 cathode materials for lithium-ion batteries. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, (1), 5163-5185.
126. Chung, S.-Y.; Bloking, J. T.; Chiang, Y.-M., Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes. *Nat. Mater.* **2002**, 1, (2), 123-128.
127. Cho, Y.-D.; Fey, G. T.-K.; Kao, H.-M., Physical and electrochemical properties of La-doped LiFePO_4/C composites as cathode materials for lithium-ion batteries. *J. Solid State Electrochem.* **2008**, 12, (7-8), 815-823.

128. Sun, C. S.; Zhang, Y.; Zhang, X. J.; Zhou, Z., Structural and electrochemical properties of Cl-doped LiFePO₄/C. *J. Power Sources* **2010**, 195, (11), 3680-3683.
129. Lu, F.; Zhou, Y.; Liu, J.; Pan, Y., Enhancement of F-doping on the electrochemical behavior of carbon-coated LiFePO₄ nanoparticles prepared by hydrothermal route. *Electrochim. Acta* **2011**, 56, (24), 8833-8838.
130. Ravet, N.; Goodenough, J.; Besner, S.; Simoneau, M.; Hovington, P.; Armand, M., 196th Electrochemical Society Meeting. *Hawaii, October 1999*.
131. Ravet, N.; Chouinard, Y.; Magnan, J. F.; Besner, S.; Gauthier, M.; Armand, M., Electroactivity of natural and synthetic triphylite. *J. Power Sources* **2001**, 97–98, (0), 503-507.
132. Dahlin, G. R.; Strøm, K. E., *Lithium Batteries: Research, Technology, and Applications*. Nova Science Publishers, Inc.: New York, **2010**; p 226.
133. Wang, Y.; Sun, B.; Park, J.; Kim, W.-S.; Kim, H.-S.; Wang, G., Morphology control and electrochemical properties of nanosize LiFePO₄ cathode material synthesized by coprecipitation combined with in situ polymerization. *J. Alloys Compd.* **2011**, 509, (3), 1040-1044.
134. Liu, Y.; Cao, C.; Li, J., Enhanced electrochemical performance of carbon nanospheres–LiFePO₄ composite by PEG based sol–gel synthesis. *Electrochim. Acta* **2010**, 55, (12), 3921-3926.
135. Ju, S. H.; Kang, Y. C., LiFePO₄/C cathode powders prepared by spray pyrolysis from the colloidal spray solution containing nano-sized carbon black. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, 107, (2–3), 328-333.
136. Chen, M.; Shao, L.-L.; Yang, H.-B.; Zhao, Q.-Y.; Yuan, Z.-Y., Organophosphonic acid as precursor to prepare LiFePO₄/carbon nanocomposites for high-power lithium ion batteries. *Electrochim. Acta* **2015**, 168, 59-68.
137. Lepage, D.; Michot, C.; Liang, G.; Gauthier, M.; Schougaard, S. B., A soft chemistry approach to coating of LiFePO₄ with a conducting polymer. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, (30), 6884-6887.

138. Mei, R.; Yang, Y.; Song, X.; An, Z.; Zhang, J., Triple carbon coated LiFePO₄ composite with hierarchical conductive architecture as high-performance cathode for Li-ion batteries. *Electrochim. Acta* **2015**, 153, 523-530.
139. Wang, Y.; Mei, R.; Yang, X., Enhanced electrochemical properties of LiFePO₄/C synthesized with two kinds of carbon sources, PEG-4000 (organic) and Super p (inorganic). *Ceram. Int.* **2014**, 40, (6), 8439-8444.
140. Wang, J.; Shao, Z.; Ru, H., Influence of carbon sources on LiFePO₄/C composites synthesized by the high-temperature high-energy ball milling method. *Ceram. Int.* **2014**, 40, (5), 6979-6985.
141. Huang, Y.-G.; Zheng, F.-H.; Zhang, X.-H.; Li, Q.-Y.; Wang, H.-Q., Effect of carbon coating on cycle performance of LiFePO₄/C composite cathodes using Tween80 as carbon source. *Electrochim. Acta* **2014**, 130, 740-747.
142. Doeff, M. M.; Wilcox, J. D.; Kostecki, R.; Lau, G., Optimization of carbon coatings on LiFePO₄. *J. Power Sources* **2006**, 163, (1), 180-184.
143. Chen, Z.; Dahn, J. R., Reducing Carbon in LiFePO₄/C Composite Electrodes to Maximize Specific Energy, Volumetric Energy, and Tap Density. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, 149, (9), A1184-A1189.
144. Bai, N.; Chen, H.; Zhou, W.; Xiang, K.; Zhang, Y.; Li, C.; Lu, H., Preparation and electrochemical performance of LiFePO₄/C microspheres by a facile and novel co-precipitation. *Electrochim. Acta* **2015**, 167, 172-178.
145. Zaghbi, K.; Mauger, A.; Gendron, F.; Julien, C. M., Surface Effects on the Physical and Electrochemical Properties of Thin LiFePO₄ Particles. *Chem. Mater.* **2008**, 20, (2), 462-469.
146. Julien, C. M.; Mauger, A.; Zaghbi, K., Surface effects on electrochemical properties of nano-sized LiFePO₄. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, (27), 9955-9968.
147. Wang, J.; Yang, J.; Tang, Y.; Liu, J.; Zhang, Y.; Liang, G.; Gauthier, M.; Karen Chen-Wiegart, Y.-c.; Norouzi Banis, M.; Li, X.; Li, R.; Wang, J.; Sham, T. K.; Sun, X., Size-

dependent surface phase change of lithium iron phosphate during carbon coating. *Nat Commun* **2014**, 5.

148. Zhi, X.; Liang, G.; Wang, L.; Ou, X.; Gao, L.; Jie, X., Optimization of carbon coatings on LiFePO₄: Carbonization temperature and carbon content. *J. Alloys Compd.* **2010**, 503, (2), 370-374.

149. Konarova, M.; Taniguchi, I., Preparation of LiFePO₄/C composite powders by ultrasonic spray pyrolysis followed by heat treatment and their electrochemical properties. *Mater. Res. Bull.* **2008**, 43, (12), 3305-3317.

150. Zhang, S. S.; Allen, J. L.; Xu, K.; Jow, T. R., Optimization of reaction condition for solid-state synthesis of LiFePO₄-C composite cathodes. *J. Power Sources* **2005**, 147, (1-2), 234-240.

151. Kim, J.-K.; Choi, J.-W.; Chauhan, G. S.; Ahn, J.-H.; Hwang, G.-C.; Choi, J.-B.; Ahn, H.-J., Enhancement of electrochemical performance of lithium iron phosphate by controlled sol-gel synthesis. *Electrochim. Acta* **2008**, 53, (28), 8258-8264.

152. Prosini, P. P.; Zane, D.; Pasquali, M., Improved electrochemical performance of a LiFePO₄-based composite cathode. *Electrochim. Acta* **2001**, 46, (23), 3517-3523.

153. Ravet, N.; Gauthier, M.; Zaghbi, K.; Goodenough; Mauger, A.; Gendron, F.; Julien, Mechanism of the Fe³⁺ Reduction at Low Temperature for LiFePO₄ Synthesis from a Polymeric Additive. *Chem. Mater.* **2007**, 19, (10), 2595-2602.

154. Malik, R.; Burch, D.; Bazant, M.; Ceder, G., Particle Size Dependence of the Ionic Diffusivity. *Nano Lett.* **2010**, 10, (10), 4123-4127.

155. MacNeil, D. D.; Devigne, L.; Michot, C.; Rodrigues, I.; Liang, G.; Gauthier, M., Melt Casting LiFePO₄ : II. Particle Size Reduction and Electrochemical Evaluation. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 157, (4), A463-A468.

156. Zaghbi, K.; Charest, P.; Dontigny, M.; Guerfi, A.; Lagacé, M.; Mauger, A.; Kopec, M.; Julien, C. M., LiFePO₄: From molten ingot to nanoparticles with high-rate performance in Li-ion batteries. *J. Power Sources* **2010**, 195, (24), 8280-8288.

157. Talebi-Esfandarani, M.; Rousselot, S.; Gauthier, M.; Sauriol, P.; Liang, G.; Dollé, M., LiFePO₄ synthesized via melt synthesis using low-cost iron precursors. *J. Solid State Electrochem.* **2015**, 1-9.
158. Zaghbi, K.; Dontigny, M.; Guerfi, A.; Charest, P.; Rodrigues, I.; Mauger, A.; Julien, C. M., Safe and fast-charging Li-ion battery with long shelf life for power applications. *J. Power Sources* **2011**, 196, (8), 3949-3954.
159. Yamada, A.; Chung, S. C.; Hinokuma, K., Optimized LiFePO₄ for Lithium Battery Cathodes. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148, (3), A224-A229.
160. Satyavani, T. V. S. L.; Srinivas Kumar, A.; Subba Rao, P. S. V., Methods of synthesis and performance improvement of lithium iron phosphate for high rate Li-ion batteries: A review. *Engineering Science and Technology, an International Journal* **2016**, 19, (1), 178-188.
161. Tarascon, J.-M.; Recham, N.; Armand, M.; Chotard, J.-N.; Barpanda, P.; Walker, W.; Dupont, L., Hunting for Better Li-Based Electrode Materials via Low Temperature Inorganic Synthesis. *Chem. Mater.* **2010**, 22, (3), 724-739.
162. Wang, J.; Sun, X., Olivine LiFePO₄: the remaining challenges for future energy storage. *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, (4), 1110-1138.
163. Koltypin, M.; Aurbach, D.; Nazar, L.; Ellis, B., More on the performance of LiFePO₄ electrodes—The effect of synthesis route, solution composition, aging, and temperature. *J. Power Sources* **2007**, 174, (2), 1241-1250.
164. Cho, T.-H.; Chung, H.-T., Synthesis of olivine-type LiFePO₄ by emulsion-drying method. *J. Power Sources* **2004**, 133, (2), 272-276.
165. Prosini, P. P.; Carewska, M.; Scaccia, S.; Wisniewski, P.; Passerini, S.; Pasquali, M., A New Synthetic Route for Preparing LiFePO₄ with Enhanced Electrochemical Performance. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, 149, (7), A886-A890.
166. Cheng, L.; Liang, G.; El Khakani, S.; MacNeil, D. D., Low cost synthesis of LiFePO₄/C cathode materials with Fe₂O₃. *J. Power Sources* **2013**, 242, 656-661.

167. Liu, H.-p.; Wang, Z.-x.; Li, X.-h.; Guo, H.-j.; Peng, W.-j.; Zhang, Y.-h.; Hu, Q.-y., Synthesis and electrochemical properties of olivine LiFePO_4 prepared by a carbothermal reduction method. *J. Power Sources* **2008**, 184, (2), 469-472.
168. Ellis, B.; Kan, W. H.; Makahnouk, W. R. M.; Nazar, L. F., Synthesis of nanocrystals and morphology control of hydrothermally prepared LiFePO_4 . *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, (30), 3248-3254.
169. Yang, J.; Bai, Y.; Qing, C.; Zhang, W., Electrochemical performances of Co-doped LiFePO_4/C obtained by hydrothermal method. *J. Alloys Compd.* **2011**, 509, (37), 9010-9014.
170. Song, M.-S.; Kang, Y.-M.; Kim, J.-H.; Kim, H.-S.; Kim, D.-Y.; Kwon, H.-S.; Lee, J.-Y., Simple and fast synthesis of $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ composite for lithium rechargeable batteries by ball-milling and microwave heating. *J. Power Sources* **2007**, 166, (1), 260-265.
171. Murugan, A. V.; Muraliganth, T.; Manthiram, A., Comparison of Microwave Assisted Solvothermal and Hydrothermal Syntheses of LiFePO_4/C Nanocomposite Cathodes for Lithium Ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, (37), 14665-14671.
172. Murugan, A. V.; Muraliganth, T.; Manthiram, A., Rapid microwave-solvothermal synthesis of phospho-olivine nanorods and their coating with a mixed conducting polymer for lithium ion batteries. *Electrochem. Commun.* **2008**, 10, (6), 903-906.
173. Praneetha, S.; Murugan, A. V., A rapid, one-pot microwave-solvothermal synthesis of a hierarchical nanostructured graphene/ LiFePO_4 hybrid as a high performance cathode for lithium ion batteries. *RSC Advances* **2013**, 3, (47), 25403-25409.
174. Zhang, Y.; Feng, H.; Wu, X.; Wang, L.; Zhang, A.; Xia, T.; Dong, H.; Liu, M., One-step microwave synthesis and characterization of carbon-modified nanocrystalline LiFePO_4 . *Electrochim. Acta* **2009**, 54, (11), 3206-3210.
175. Zeng, G.; Caputo, R.; Carriazo, D.; Luo, L.; Niederberger, M., Tailoring Two Polymorphs of LiFePO_4 by Efficient Microwave-Assisted Synthesis: A Combined Experimental and Theoretical Study. *Chem. Mater.* **2013**, 25, (17), 3399-3407.

176. Muraliganth, T.; Murugan, A. V.; Manthiram, A., Nanoscale networking of LiFePO₄ nanorods synthesized by a microwave-solvothermal route with carbon nanotubes for lithium ion batteries. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, (46), 5661-5668.
177. Murugan, A. V.; Muraliganth, T.; Ferreira, P. J.; Manthiram, A., Dimensionally Modulated, Single-Crystalline LiMPO₄ (M= Mn, Fe, Co, and Ni) with Nano-Thumblike Shapes for High-Power Energy Storage. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, (3), 946-952.
178. Gaberscek, M.; Dominko, R.; Jamnik, J., Is small particle size more important than carbon coating? An example study on LiFePO₄ cathodes. *Electrochem. Commun.* **2007**, 9, (12), 2778-2783.
179. Nishi, Y., Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future. *J. Power Sources* **2001**, 100, (1-2), 101-106.
180. Liu, L.; Song, T.; Han, H.; Park, H.; Xiang, J.; Liu, Z.; Feng, Y.; Paik, U., Electrospun porous lithium manganese phosphate-carbon nanofibers as a cathode material for lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, 3, (34), 17713-17720.

Chapitre 3 : La stabilité thermique des accumulateurs au Li-ion

3.1 Importance de la stabilité thermique des BLIs :

La production et le stockage de l'énergie, dans toutes ses formes, ont toujours été liés à la question de sécurité et aux risques associés à ces deux activités. C'est la raison pour laquelle des règlements de sécurité très serrés sont appliqués dans les stations de production de l'énergie (ex. centrales thermiques et nucléaires). Évidemment, les risques varient selon la taille des installations et les technologies mises en œuvre. En matière de sécurité, l'avantage de ces installations est qu'elles sont délimitées dans l'espace ce qui rend plus accommodant l'application des règlements de sécurité au sein de ces unités. En plus, seul du personnel qualifié est autorisé à y accéder.

Les batteries au Li-ion peuvent être considérées comme des petites unités de production de l'énergie (préalablement emmagasinée). Comme elles sont destinées à l'utilisation par le grand public, le risque associé à ces systèmes devient difficile à contrôler. Les BLIs ont gagné du terrain dans le marché des batteries rechargeables grâce à la grande densité d'énergie qu'elles peuvent stocker. On parle donc d'énergie électrochimique mais on a tendance à oublier que c'est une forme d'énergie susceptible de se transformer en énergie thermique (sous forme de chaleur) sous certaines conditions. Encore une fois, la taille de la batterie décide de la quantité d'énergie (électrochimique et donc thermique aussi).

Face à la demande croissante en énergie, l'utilisation des BLIs prend de l'envergure. Elle s'étend aux batteries en blocs (*battery pack*) pour les voitures électriques ou encore des batteries de très grandes tailles pour les parcs de stockage de l'énergie récupérée des sources renouvelables (ex. parcs d'éoliennes, ou de panneaux solaires). Ces dispositifs seront appelés simplement batteries dans le reste de ce chapitre; à ne pas confondre avec les piles qui seront utilisées pour désigner les cellules électrochimiques unitaires.

Dans de telles batteries, qui ne sont que des assemblages de petites cellules électrochimiques (piles) (voir la Figure 3.1), non seulement l'énergie mise en jeu est énorme mais elles simulent un environnement quasi-adiabatique. En effet, leur conception exige l'isolation de leurs composantes électriques. Malheureusement, cette isolation donne lieu à des systèmes qui dissipent peu (ou pas) la chaleur.

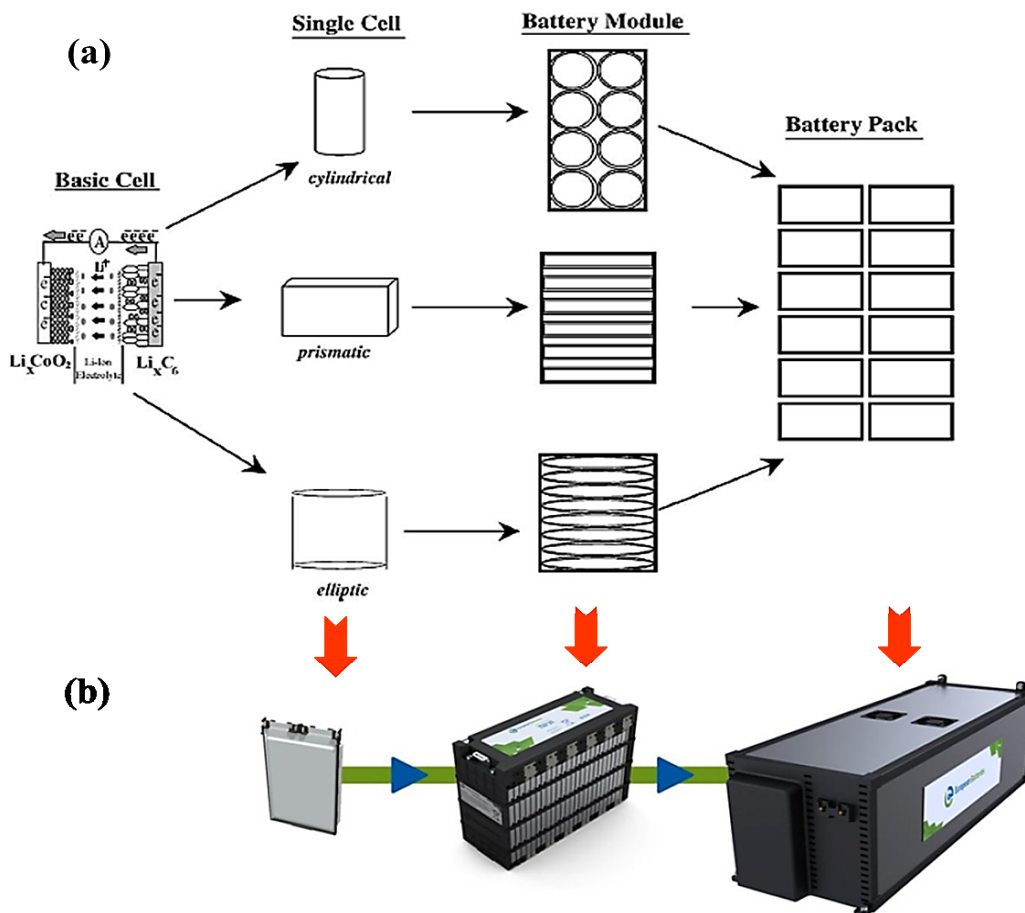


Figure 3.1 : (a) Schéma des composants électrochimiques d'une batterie au Li-ion en bloc ¹ et (b) images de produits commerciaux correspondants. ²

Ainsi, en cas d'incidents, ces systèmes peuvent subir un emballement thermique menant à d'énormes augmentations de la température. La Figure 3.2 montre les éventuelles

augmentations de la température, dans des conditions adiabatiques, dues aux dégagements de chaleur dans une pile au Li-ion cylindrique de 2.6 Ah. La contribution de chacune des composantes de la pile est soulignée dans cette figure.³ Évidemment, de telles réactions ne sont pas spontanées et se produisent sous l'effet d'un abus thermique, mécanique ou électrique. C'est dans cette vision que la sécurité à l'usage doit occuper une place importante dans le développement des BLIs et leur expansion.

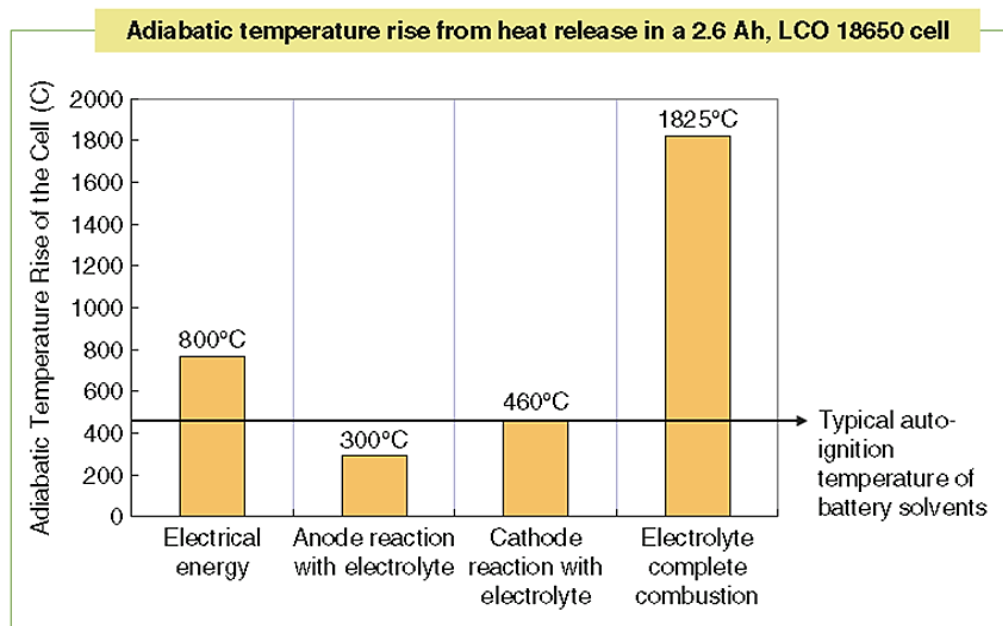


Figure 3.2 : Contribution des différentes composantes d'une pile au Li-ion à l'augmentation de sa température dans des conditions adiabatiques suite à un abus thermique.³

3.2 Origines de l'instabilité thermique dans les BLIs :

La nature des BLIs veut qu'elles ressentent une légère augmentation de la température au cours de leur fonctionnement normal. Ceci est dû à l'effet Joule suite au passage d'un courant électrique dans le circuit. Ce phénomène isolé ne menace pas la sécurité de la batterie tant que sa résistance interne et les courants appliqués restent raisonnables d'une part et que

cette chaleur ne reste pas confinée dans la batterie d'autre part. ⁴ Mais ce sont plutôt les augmentations de température d'autres origines qui affectent la stabilité thermique du système. La température est le paramètre principal qui gouverne la stabilité thermique des BLIs; l'aspect majeur de leur sécurité. Cette dernière peut être définie à plusieurs échelles. C'est la raison pour laquelle lors de leur fabrication, les BLIs passent un certain nombre de tests de sécurité. ⁵ Elles sont soumises à :

- Des contraintes mécaniques (ex. pénétration au clou, écrasement);
- Un stress thermique : Elles sont chauffées pour tester leur tolérance à la température;
- Des contraintes électriques : Elles sont soumises à des courts-circuits et des surcharges pour en évaluer les conséquences.

Toutes ces conditions d'abus simulent des conditions réelles que ces batteries peuvent subir au cours de leur utilisation. Elles finissent toutes par affecter la stabilité thermique de la batterie en augmentant sa température. ⁶⁻⁹ C'est cette augmentation de température qui initie la détérioration de la stabilité thermique dans une BLI. L'instabilité thermique des BLIs peut être attribuée à deux origines; intrinsèques et extrinsèques.

3.2.1 Origines intrinsèques :

Les origines intrinsèques de l'instabilité thermique des BLIs sont directement liées à la nature des matériaux électroactifs qui les constituent et au contact intime entre ces derniers dans une cellule électrochimique. Il est donc plus judicieux de définir cette catégorie au niveau de la pile plutôt qu'à l'échelle d'une batterie. Cependant, ceci n'exclut pas l'impact de cette instabilité sur l'ensemble de la batterie en cas d'incidents; l'ampleur des conséquences peut être démesurée.

Sur une échelle de température allant de l'ambiante à 300 °C (à titre indicatif des températures élevées), c'est au niveau de l'anode que la première réaction exothermique peut se produire (entre 80 et 100 °C). Elle implique principalement la décomposition de la couche SEI qui couvre la surface de l'anode graphitique. Certes, 80 °C n'est pas la température d'opération normale d'une PLi (à l'exception des piles-polymères) mais elle est facilement atteignable; ne serait-ce qu'à des endroits ponctuels. Il suffit que la réaction se déclenche à un seul point pour amener la température de l'ensemble à 80 °C et ainsi permettre à la réaction de se produire. La chaleur dégagée de cette première réaction exothermique initie d'autres réactions de l'anode avec l'électrolyte.¹⁰⁻¹⁴

Par ailleurs, la présence d'un électrolyte inflammable à l'intérieur de la pile n'aide pas la situation. En effet, les solvants dans les électrolytes liquides ont des points d'éclairs assez bas (dépendamment des mélanges). En présence de la chaleur émise par les réactions du côté de l'anode, le milieu électrolytique devient très vulnérable et peut initier une combustion partielle.^{11, 12, 15-20} Cette condition peut s'aggraver en présence d'oxygène.

Finalement, au niveau de la cathode, le principal souci lié aux matériaux, utilisés jusqu'à présent, est l'aptitude de ces derniers à libérer de l'oxygène de leurs structures cristallines. C'est une des raisons pour lesquelles l'oxyde de cobalt lithié (LiCoO_2), par exemple, n'est pas exploité à sa capacité maximale afin de prévenir ces réactions secondaires.²¹ Dans la majorité des cas, le dégagement d'oxygène s'accompagne d'une décomposition exothermique du matériau de cathode.^{14, 21-28} Ainsi la température du système s'élève et accélère d'autres réactions possibles à l'intérieur de la pile (fonte des séparateurs, décomposition du polymère liant, combustion des solvants, etc...).^{14, 29, 30} Le dégagement d'autres gaz peut aussi avoir lieu.³¹ D'autre part, dans un tel système à volume constant, les gaz dégagés s'accumulent à l'intérieur et mettent de la pression sur les parois de la pile pouvant ainsi occasionner son explosion dans des cas extrêmes.^{26, 30, 32} Dans ces conditions de pression et de température, les constantes de vitesses de toutes les réactions (notamment exothermiques) augmentent et peuvent engendrer un emballement thermique.³⁰ La Figure 3.3 décrit l'évolution de la vitesse de chauffe dans une pile

cylindrique soumise à une source de chaleur extérieure contrôlée. Les étapes qui mènent à l'emballement thermique sont décrites par une augmentation graduelle (accélération) de la vitesse de chauffe sondée au niveau de la pile (en °C/min). Autrement dit, l'accumulation de la chaleur dégagée des réactions qui se sont déroulées à l'intérieur de celle-ci.³³

En cas d'explosion de la pile, la combustion des solvants est complétée à l'air libre et génère une quantité de chaleur colossale qui fait augmenter encore plus la température de l'ensemble. Cette chaleur peut amener la température, de l'environnement adiabatique d'une pile cylindrique, à 1825 °C (voir la Figure 3.2).³

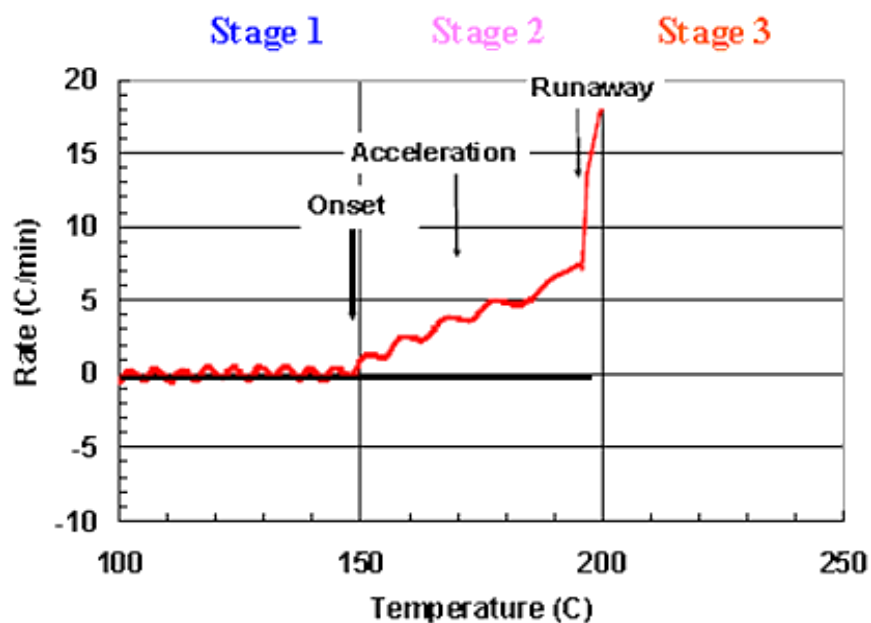


Figure 3.3 : Les étapes d'évolution de la température vers un emballement thermique à l'intérieur d'une pile au Li-ion soumise à une source de chaleur externe.³³

En somme, certes l'instabilité thermique purement intrinsèque des PLi relève seulement de l'aptitude des cathodes à larguer de l'oxygène de leurs structures et l'inflammabilité des solvants dans les électrolytes liquides. Le contact intime entre toutes les composantes actives d'une PLi rend la ligne qui sépare les origines intrinsèques des origines

extrinsèques très fine. En effet, il suffit qu'une des réactions exothermiques ait lieu et génère suffisamment de chaleur pour que le reste des réactions se déclenchent en cascade. Dans ce contexte, on peut dire que c'est l'anode qui initie la détérioration de la stabilité thermique d'une PLi mais c'est la cathode qui contrôle la quantité de chaleur dégagée.

L'étude de la stabilité thermique intrinsèque des matériaux électroactifs peut être réalisée via des calculs théoriques et des simulations.^{9, 24, 28, 34-40} Ces derniers permettent de prévoir la réactivité des matériaux électroactifs et d'étudier leur compatibilité. Ainsi des systèmes optimisés peuvent être envisagés pour les études expérimentales de la stabilité thermique. Celle-ci est réalisée à l'aide des techniques de caractérisation thermique (calorimétrie différentielle ou adiabatique, analyse gravimétrique, etc...).^{11, 12, 15, 18, 20, 27, 41-44} L'étude de la réactivité de chaque matériau individuellement est importante mais l'étude des réactions impliquant plus d'une composante permet de définir la stabilité thermique de l'ensemble.

A ce propos, la calorimétrie adiabatique a été utilisée au cours de cette thèse pour l'étude de la stabilité thermique des quelques matériaux de cathodes en présence d'un électrolyte conventionnel. Cette technique sera décrite en détail au Chapitre 4.

3.2.2 Origines extrinsèques :

À la différence des origines intrinsèques, les origines extrinsèques de l'instabilité thermique des PLis (et/ou BLIs) sont liées à la conception de ces dernières, à leurs conditions d'utilisation ainsi que toute autre contrainte extérieure.

Les contraintes extérieures englobent toutes les conditions d'abus qui peuvent se produire de façon non contrôlée au cours de l'utilisation des BLIs. Ces conditions ressemblent à celles simulées par les tests de sécurité discutés au début de ce chapitre (abus thermique, électrique et/ou mécanique).

En ce qui a trait à la conception, elle inclut aussi bien l'assemblage des cellules électrochimiques unitaires que celui des modules et blocs. D'abord, le choix des composantes électroactives (cathode, anode et électrolyte) influence l'instabilité du système. Une pile qui contient une cathode avec une grande facilité à libérer de l'oxygène, en plus d'un électrolyte ayant un point d'éclair très bas, présente certainement un degré d'instabilité plus élevé.

D'autre part, la présence d'impuretés (ex. des débris métalliques) peut induire des courts-circuits internes dans une pile. Ces derniers engendrent des îlots de chaleur ponctuels qui, dans la majorité des cas, s'élargissent pour chauffer l'ensemble de la pile. La Figure 3.4 illustre ce phénomène dans une pile cylindrique qui a subi un court-circuit contrôlé menant un emballement thermique.³

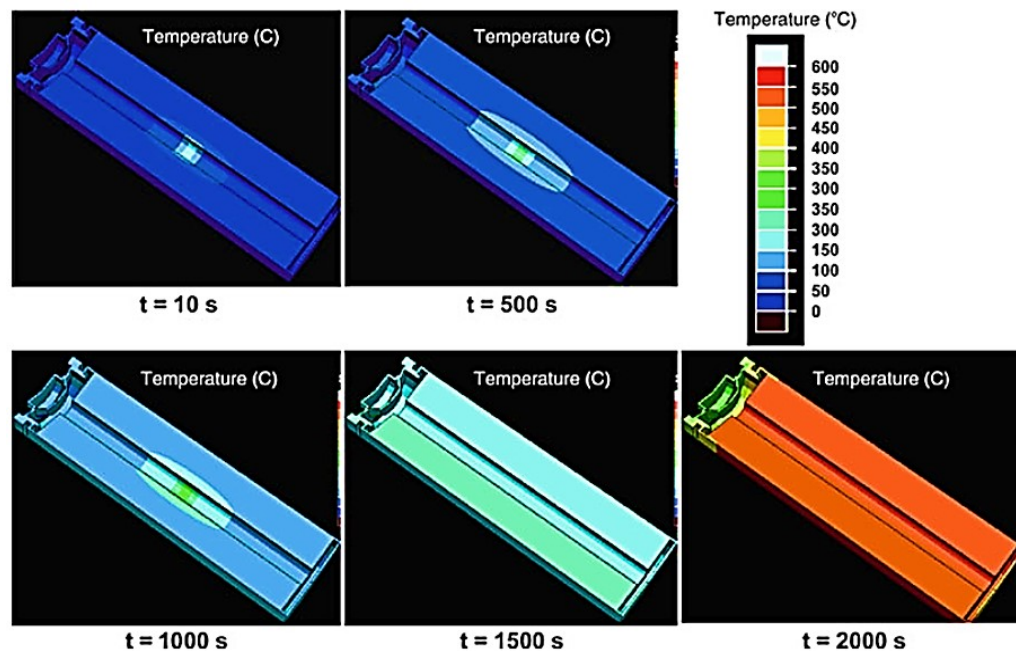


Figure 3.4 : Simulation de l'évolution de la température à l'intérieur d'une pile Li-ion cylindrique soumise à un court-circuit contrôlé.³

Pour ce qui est des batteries, comme elles contiennent des cellules unitaires, tous les problèmes liés à celles-ci s'appliquent donc aussi aux batteries. En plus, le défi est de maintenir le fonctionnement de toutes les cellules au même niveau. Notamment les niveaux

de charge et de décharge SOC (*state of charge*) et SOD (*state of discharge*). Idéalement, toutes les cellules d'une batterie doivent être synchronisées lors des charges et des décharges. Toutefois, il arrive qu'une (ou plus) des cellules soit décalée dans le temps au cours de ce processus (voir la Figure 3.5). Il s'en suit qu'au cours de la charge par exemple, cette cellule (qu'on va appeler «défectueuse») prend plus de temps à compléter sa charge. Dans le cas des assemblages en série, le courant est appliqué aux bornes du bloc en entier. Ceci veut dire que toutes les autres cellules (déjà chargées) reçoivent un excès de courant menant ainsi à leur surcharge, et ce pendant que la cellule défectueuse complète sa charge. De la même façon, si cette cellule défectueuse est chargée plus vite que les autres, c'est elle qui subit la surcharge. Dans les deux cas, une cellule (ou plus) est sujette à un abus électrique qui engendre une augmentation de la température du système.⁴⁵ Ainsi, et à l'instar des réactions en cascades qui se produisent au niveau des composantes d'une PLi suite à l'augmentation de la température, la stabilité thermique de l'ensemble du bloc est mise en péril.

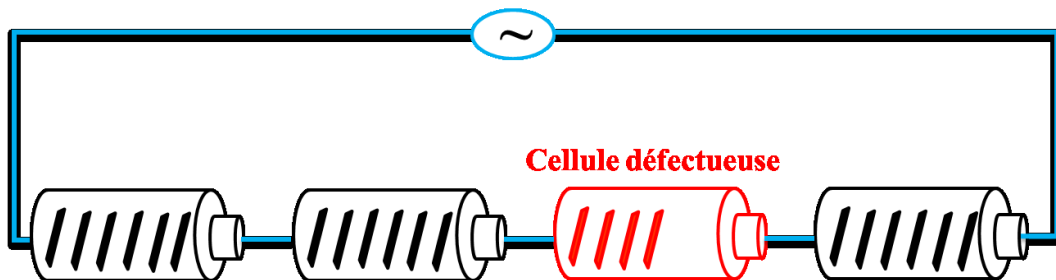


Figure 3.5 : Schéma simplifié d'un montage en série de cellules Li-ion dans une batterie dont une cellule est défectueuse avec un SOC plus bas que les autres.

3.3 Solutions pour améliorer la stabilité thermique des BLIs :

L'amélioration de la stabilité thermique des PLis (et BLIs) peut se faire à différentes échelles de la pile (ou la batterie) pour régler chacun des problèmes à l'origine de l'instabilité.

La Figure 3.6 résume les principales interventions rapportées qui ont été réalisées au niveau de chaque composante d'une PLi et une BLI.

À l'échelle de la batterie, deux approches sont adoptées. La première consiste éviter le dégagement de chaleur et la deuxième permet d'évacuer celle-ci lorsqu'elle est produite. Dans cette dernière approche, des circuits de refroidissement sont installés dans les BLIs. Ils permettent de dissiper la chaleur au besoin.^{46, 47} Pour éviter la production de celle-ci à la base, des petits dispositifs électroniques peuvent être installés sur chacune des piles. Ces dispositifs sont appelés des systèmes de gestion de la batterie BMS (*battery management system*). Ils permettent de contrôler la température, le courant et la tension de la pile et intervenir ainsi en cas d'anomalie.^{2, 30, 33} Dans une telle situation, le BMS déconnecte la cellule défectueuse du reste du bloc. Par ailleurs, l'utilisation des «séparateurs intelligents» permet aussi d'éviter des incidents lorsque la température atteint 130 °C.⁷ En effet, à cette température, les pores de ces séparateurs se ferment bloquant ainsi le passage des ions Li⁺. Par conséquent le fonctionnement de la cellule est arrêté. Finalement, les fusibles électriques et/ou thermiques permettent de couper une cellule, qui atteint un courant et/ou une température donnés, du reste du bloc.^{48, 49} Ces solutions sont efficaces mais ajoutent du poids à l'ensemble de la batterie ce qui a pour effet la diminution de sa densité d'énergie gravimétrique; l'image de marque de cette technologie.

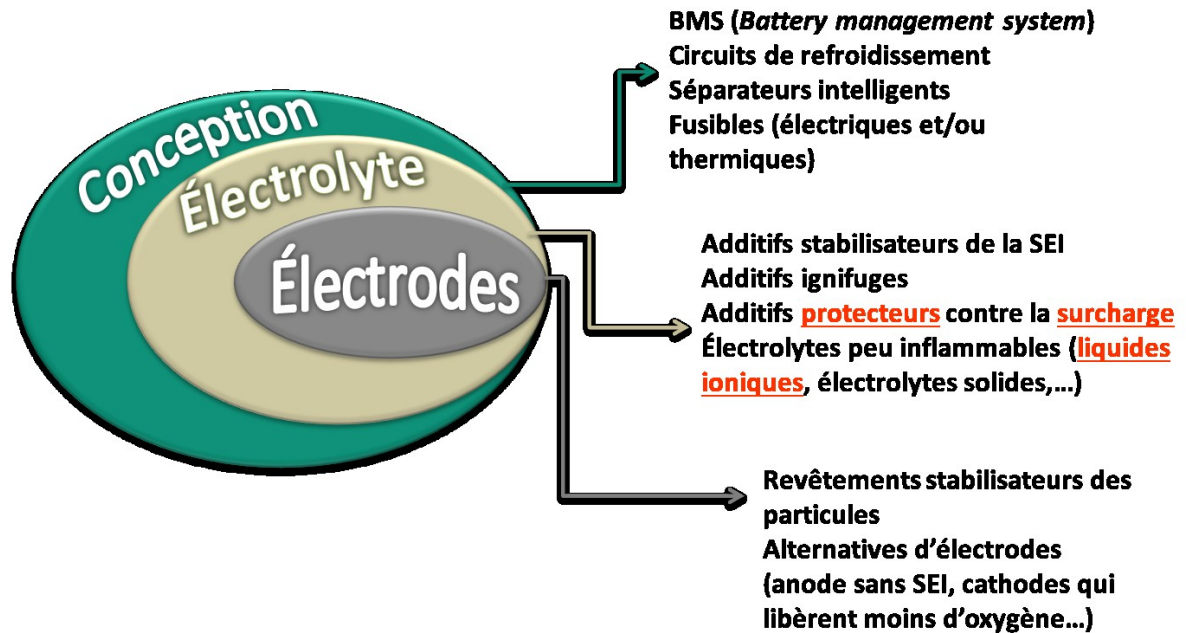


Figure 3.6 : Schéma résumant les niveaux d'intervention dans une pile (ou batterie) pour améliorer sa stabilité thermique.

Au niveau de la pile, pour ce qui est des cathodes, la modification de la surface des oxydes métalliques lithiés, en créant un écran entre l'électrolyte et ces matériaux, a permis de pousser les températures des réaction vers des valeurs plus élevées. Les modifications consistent en un revêtement des particules de la cathode par des oxydes ou des polymères.⁵⁰⁻⁵⁷ Cependant cette approche ne supprime pas l'aptitude de ces matériaux à libérer de l'oxygène. Des matériaux alternatifs aux oxydes métalliques, telles que le phosphate de fer lithié, sont fortement recherchés. En ce qui a trait à l'anode, ultimement, le remplacement des anodes graphitiques qui nécessitent la formation d'une SEI permettrait d'éviter la réaction de sa décomposition à des températures relativement basses. L'oxyde de titane lithié $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est un exemple d'alternative. Sinon, l'ajout d'additifs qui permettent la stabilisation de la SEI est aussi une option.⁵⁸ Ces additifs sont ajoutés à l'électrolyte lors de l'assemblage de la pile. D'autres types d'additifs électrolytiques peuvent aussi être ajoutés pour d'autres fins.^{58, 59} On distingue des additifs ignifuges (ou retardateurs de flammes) qui

ont pour rôle d'inhiber l'inflammabilité des électrolytes aux températures usuelles.^{60, 61} Un autre type d'additifs permet la protection des cathodes contre la surcharge; ils sont appelés des navettes redox (*redox shuttle*).⁶²⁻⁶⁷ Ces dernières sont des espèces électroactives capables de s'oxyder de façon réversible à un potentiel plus haut que celui de la cathode (qu'elles protègent) de quelques centaines de millivolts; typiquement 300 à 400 mV. Ainsi, lorsque la cathode subit une surcharge au-delà de son potentiel opérationnel, la navette redox s'oxyde dès que son potentiel est atteint. De cette façon, la cathode est protégée et l'augmentation de la température associée à la surcharge est évitée. La Figure 3.7 souligne l'effet de l'ajout, en solution d'une navette redox, dans l'électrolyte, sur la température de la cellule.⁵⁸

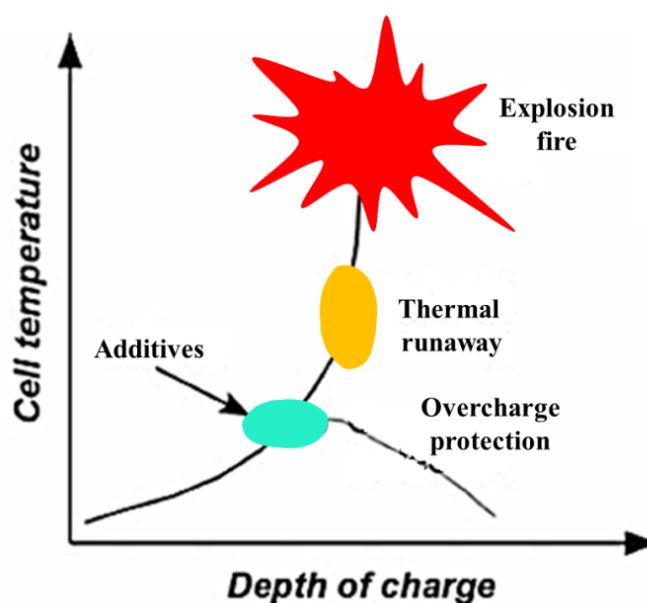


Figure 3.7 : Effet de l'ajout d'une navette redox dans l'électrolyte sur la température de la pile.⁵⁸

Lors d'une surcharge, la navette redox (S) est oxydée à l'interface cathode-électrolyte. La forme oxydée de la molécule (S^{+}) diffuse ensuite dans l'électrolyte vers l'anode où elle est réduite pour retrouver sa première forme. Ainsi, elle est prête pour

effectuer un nouveau cycle. La Figure 3.8 a décrit le principe de fonctionnement d'une navette redox dans une pile. De cette façon, lorsque la pile est soumise à une charge prolongée au-delà de son potentiel opérationnel (surcharge), la navette redox s'oxyde en maintenant le potentiel de la pile constant. La Figure 3.8 b montre un profil typique de cyclage d'une pile surchargée en présence et en absence d'une navette redox.

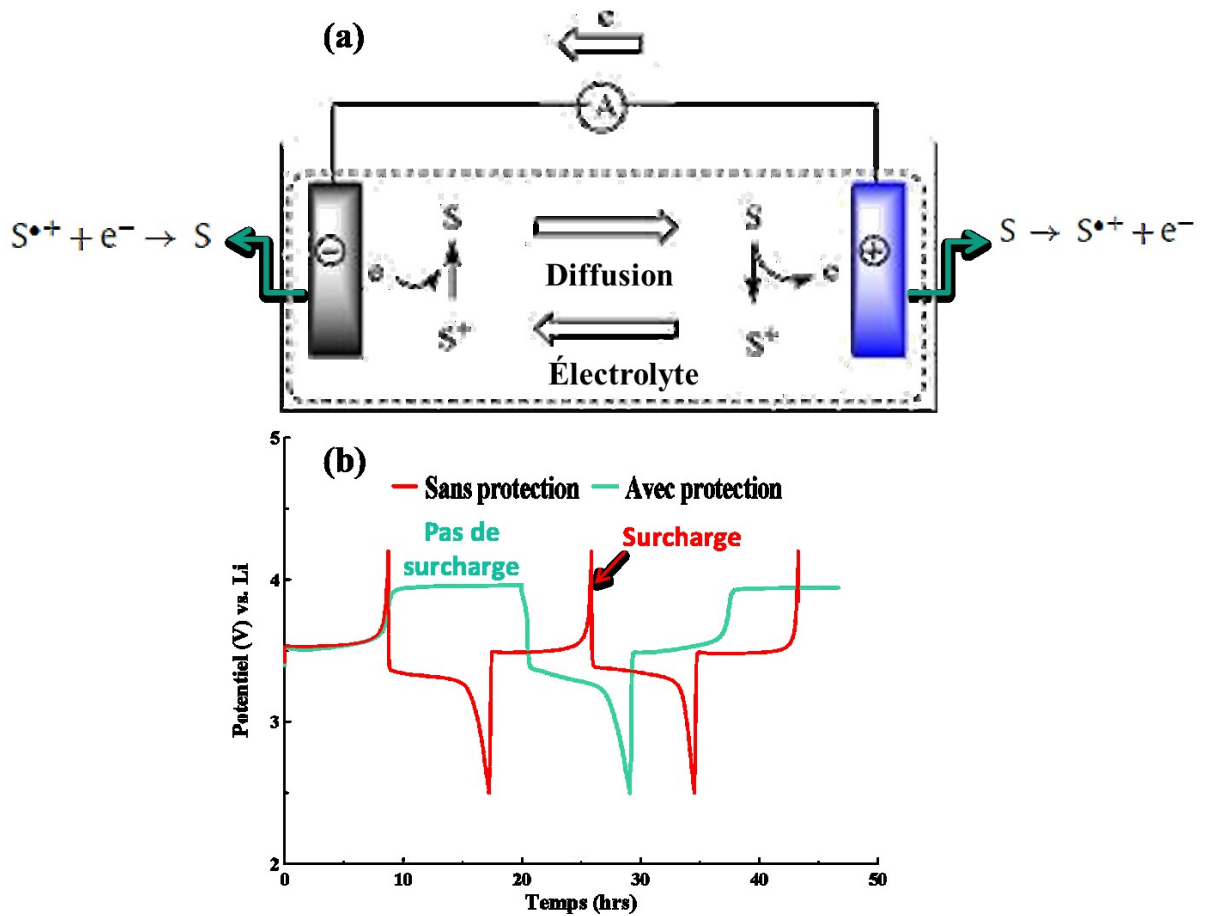


Figure 3.8 : (a) Description du principe de fonctionnement d'une navette redox (S) à l'intérieur d'une pile ⁶⁸ et (b) profil typique des courbes de cyclage, avec une surcharge contrôlée, d'une pile en présence et en absence de protection à la surcharge.

Plusieurs navettes redox ont été étudiées dans le but de les intégrer dans des PLis. ⁶⁹⁻⁷⁴ Des obstacles au niveau du potentiel, de la réversibilité des réactions

d'oxydoréduction et de la stabilité chimique et électrochimique ont limité le choix des navettes redox à quelques molécules.^{66, 70, 73} Le groupe de Dahn *et al.* était le premier à introduire une navette redox opérationnelle dans les PLis.⁶² Il s'agit du 2,5-di-*tert*-butyl-1,4-diméthoxybenzène (DDB). Le succès de cette molécule a permis sa commercialisation. Cette navette redox, avec un potentiel de ~ 3.9 V, a été conçue pour la cathode LiFePO_4 . Néanmoins, sa solubilité dans les électrolytes conventionnels est limitée à concentration maximale de 0.1 M, et ce dans un mélange spécifique de carbonates.

Finalement, pour remédier à l'inflammabilité des solvants dans les électrolytes, les liquides ioniques LIs ont été envisagés comme alternatives. Grâce à leur stabilité thermique, leur faible volatilité et leur fenêtre électrochimique assez large. Ces liquides ioniques sont des candidats potentiels pour remplacer les solvants carbonatés.⁷⁵⁻⁷⁹ Par contre, comme ils sont des sels fondus (sels dont la température de fusion est inférieure à 100 °C à pression normale), ces liquides sont très visqueux. En plus, leur conductivité ionique est plus basse que celles des électrolytes conventionnels. Des mélanges de liquides ioniques avec ces électrolytes ont été rapportés dans la littérature avec une amélioration de la stabilité thermique (notamment l'inflammabilité).^{80, 81} À cet égard, notre laboratoire a été le premier à proposer des liquides ioniques fonctionnalisés pour la protection à la surcharge des PLis.
82-86

Dans le cadre de cette thèse, un système hybride combinant une navette redox et un liquide ionique a été développé. Ils s'agit de liquides ioniques fonctionnalisés qui bénéficient des propriétés des liquides ioniques tout en assurant la protection contre la surcharge dans une PLi utilisant LiFePO_4 comme cathode.

3.4 Références :

1. Al-Hallaj, S.; Selman, J. R., Thermal modeling of secondary lithium batteries for electric vehicle/hybrid electric vehicle applications. *J. Power Sources* **2002**, 110, (2), 341-348.
2. Väyrynen, A.; Salminen, J., Lithium ion battery production. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2012**, 46, 80-85.
3. Brodd, R. J., *Batteries for sustainability: selected entries from the encyclopedia of sustainability science and technology*. Springer Science & Business Media: **2012**.
4. Yoshida, T.; Kitoh, K.; Ohtsubo, S.; Shionoya, W.; Katsukawa, H.; Yamaki, J.-i., Safety Performance of Large and High-Power Lithium-Ion Batteries with Manganese Spinel and Meso Carbon Fiber. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2007**, 10, (3), A60-A64.
5. Tobishima, S.-i.; Takei, K.; Sakurai, Y.; Yamaki, J.-i., Lithium ion cell safety. *J. Power Sources* **2000**, 90, (2), 188-195.
6. Ishikawa, H.; Mendoza, O.; Sone, Y.; Umeda, M., Study of thermal deterioration of lithium-ion secondary cell using an accelerated rate calorimeter (ARC) and AC impedance method. *J. Power Sources* **2012**, 198, 236-242.
7. Wu, M.-S.; Chiang, P.-C. J.; Lin, J.-C.; Jan, Y.-S., Correlation between electrochemical characteristics and thermal stability of advanced lithium-ion batteries in abuse tests? short-circuit tests. *Electrochim. Acta* **2004**, 49, (11), 1803-1812.
8. Santhanagopalan, S.; Ramadass, P.; Zhang, J., Analysis of internal short-circuit in a lithium ion cell. *J. Power Sources* **2009**, 194, (1), 550-557.
9. Spotnitz, R. M.; Weaver, J.; Yeduvaka, G.; Doughty, D. H.; Roth, E. P., Simulation of abuse tolerance of lithium-ion battery packs. *J. Power Sources* **2007**, 163, (2), 1080-1086.
10. Oh, S.-W.; Park, S.-H.; Kim, J.-H.; Bae, Y. C.; Sun, Y.-K., Improvement of electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel material by fluorine substitution. *J. Power Sources* **2006**, 157, (1), 464-470.
11. Wang, Q.; Sun, J.; Yao, X.; Chen, C., Thermal stability of $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DEC}$ electrolyte with charged electrodes for lithium ion batteries. *Thermochim. Acta* **2005**, 437, (1-2), 12-16.

12. Spotnitz, R.; Franklin, J., Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells. *J. Power Sources* **2003**, 113, (1), 81-100.
13. Jiang, J.; Dahn, J. R., Effects of solvents and salts on the thermal stability of LiC₆. *Electrochim. Acta* **2004**, 49, (26), 4599-4604.
14. Zaghbi, K.; Dube, J.; Dallaire, A.; Galoustov, K.; Guerfi, A.; Ramanathan, M.; Benmayza, A.; Prakash, J.; Mauger, A.; Julien, C. M., Enhanced thermal safety and high power performance of carbon-coated LiFePO₄ olivine cathode for Li-ion batteries. *J. Power Sources* **2012**, 219, 36-44.
15. Campion, C. L.; Li, W.; Lucht, B. L., Thermal Decomposition of LiPF₆-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 152, (12), A2327-A2334.
16. Ravdel, B.; Abraham, K. M.; Gitzendanner, R.; DiCarlo, J.; Lucht, B.; Campion, C., Thermal stability of lithium-ion battery electrolytes. *J. Power Sources* **2003**, 119–121, 805-810.
17. Gavritchev, K. S.; Sharpataya, G. A.; Smagin, A. A.; Malyi, E. N.; Matyukha, V. A., Calorimetric study of thermal decomposition of lithium hexafluorophosphate. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2003**, 73, (1), 71-83.
18. MacNeil, D. D.; Dahn, J. R., Can an Electrolyte for Lithium-Ion Batteries Be Too Stable? *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, (1), A21-A28.
19. Biensan, P.; Simon, B.; Pérès, J. P.; de Guibert, A.; Broussely, M.; Bodet, J. M.; Pertion, F., On safety of lithium-ion cells. *J. Power Sources* **1999**, 81–82, 906-912.
20. Gnanaraj, J.; Zinigrad, E.; Asraf, L.; Gottlieb, H.; Sprecher, M.; Aurbach, D.; Schmidt, M., The use of accelerating rate calorimetry (ARC) for the study of the thermal reactions of Li-ion battery electrolyte solutions. *J. Power Sources* **2003**, 119, 794-798.
21. MacNeil, D.; Dahn, J., The Reaction of Charged Cathodes with Nonaqueous Solvents and Electrolytes: II. LiMn₂O₄ charged to 4.2 V. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148, (11), A1211-A1215.
22. MacNeil, D.; Dahn, J., The reaction of charged cathodes with nonaqueous solvents and electrolytes: I. Li_{0.5}CoO₂. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148, (11), A1205-A1210.

23. Arai, H.; Tsuda, M.; Saito, K.; Hayashi, M.; Sakurai, Y., Thermal Reactions Between Delithiated Lithium Nickelate and Electrolyte Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, 149, (4), A401-A406.
24. Ceder, G., Opportunities and challenges for first-principles materials design and applications to Li battery materials. *MRS Bull.* **2010**, 35, (09), 693-701.
25. Nolis, G. M.; Omenya, F.; Zhang, R.; Fang, B.; Upreti, S.; Chernova, N. A.; Wang, F.; Graetz, J.; Hu, Y.-Y.; Grey, C. P.; Whittingham, M. S., Structure, defects and thermal stability of delithiated olivine phosphates. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, (38), 20482-20489.
26. Jhu, C.-Y.; Wang, Y.-W.; Wen, C.-Y.; Shu, C.-M., Thermal runaway potential of LiCoO₂ and Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ batteries determined with adiabatic calorimetry methodology. *Applied Energy* **2012**, 100, 127-131.
27. Hu, E.; Bak, S.-M.; Liu, J.; Yu, X.; Zhou, Y.; Ehrlich, S. N.; Yang, X.-Q.; Nam, K.-W., Oxygen-Release-Related Thermal Stability and Decomposition Pathways of Li_xNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Cathode Materials. *Chem. Mater.* **2014**, 26, (2), 1108-1118.
28. Nanda, J.; Martha, S. K.; Porter, W. D.; Wang, H.; Dudney, N. J.; Radin, M. D.; Siegel, D. J., Thermophysical properties of LiFePO₄ cathodes with carbonized pitch coatings and organic binders: Experiments and first-principles modeling. *J. Power Sources* **2014**, 251, 8-13.
29. Martha, S. K.; Haik, O.; Zinigrad, E.; Exnar, I.; Drezen, T.; Miners, J. H.; Aurbach, D., On the Thermal Stability of Olivine Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 158, (10), A1115-A1122.
30. Wang, Q. S.; Ping, P.; Zhao, X. J.; Chu, G. Q.; Sun, J. H.; Chen, C. H., Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery. *J. Power Sources* **2012**, 208, 210-224.
31. Hammami, A.; Raymond, N.; Armand, M., Lithium-ion batteries: Runaway risk of forming toxic compounds. *Nature* **2003**, 424, (6949), 635-636.
32. Feng, X.; Fang, M.; He, X.; Ouyang, M.; Lu, L.; Wang, H.; Zhang, M., Thermal runaway features of large format prismatic lithium ion battery using extended volume accelerating rate calorimetry. *J. Power Sources* **2014**, 255, 294-301.

33. Doughty, D.; Roth, E. P., A general discussion of Li ion battery safety. *Electrochem. Soc. Interface* **2012**, 21, (2), 37-44.
34. Ong, S. P.; Jain, A.; Hautier, G.; Kang, B.; Ceder, G., Thermal stabilities of delithiated olivine MPO_4 ($M = Fe, Mn$) cathodes investigated using first principles calculations. *Electrochem. Commun.* **2010**, 12, (3), 427-430.
35. Xie, Y.; Yu, H. T.; Yi, T. F.; Zhu, Y. R., Understanding the Thermal and Mechanical Stabilities of Olivine-Type $LiMPO_4$ ($M = Fe, Mn$) as Cathode Materials for Rechargeable Lithium Batteries from First Principles. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2014**, 6, (6), 4033-4042.
36. Liu, M.; Rong, Z.; Malik, R.; Canepa, P.; Jain, A.; Ceder, G.; Persson, K. A., Spinel compounds as multivalent battery cathodes: a systematic evaluation based on ab initio calculations. *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, (3), 964-974.
37. Al Hallaj, S.; Maleki, H.; Hong, J. S.; Selman, J. R., Thermal modeling and design considerations of lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **1999**, 83, (1?2), 1-8.
38. Ye, Y.; Shi, Y.; Cai, N.; Lee, J.; He, X., Electro-thermal modeling and experimental validation for lithium ion battery. *J. Power Sources* **2012**, 199, 227-238.
39. Zhu, C.; Li, X.; Song, L.; Xiang, L., Development of a theoretically based thermal model for lithium ion battery pack. *J. Power Sources* **2013**, 223, 155-164.
40. Sun, H.; Wang, X.; Tossan, B.; Dixon, R., Three-dimensional thermal modeling of a lithium-ion battery pack. *J. Power Sources* **2012**, 206, 349-356.
41. Pasquier, A. D.; Disma, F.; Bowmer, T.; Gozdz, A. S.; Amatucci, G.; Tarascon, J. M., Differential Scanning Calorimetry Study of the Reactivity of Carbon Anodes in Plastic Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, 145, (2), 472-477.
42. Wang, Q.; Sun, J.; Chen, C., Thermal Stability of Delithiated $LiMn_2O_4$ with Electrolyte for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, 154, (4), A263-A267.
43. Tamaru, M.; Chung, S. C.; Shimizu, D.; Nishimura, S.-i.; Yamada, A., Pyrophosphate Chemistry toward Safe Rechargeable Batteries. *Chem. Mater.* **2013**, 25, (12), 2538-2543.

44. Li, W.; Lucht, B. L., Lithium-Ion Batteries: Thermal Reactions of Electrolyte with the Surface of Metal Oxide Cathode Particles. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, (8), A1617-A1625.
45. Lamb, J.; Orendorff, C. J.; Steele, L. A. M.; Spangler, S. W., Failure propagation in multi-cell lithium ion batteries. *J. Power Sources* **2015**, 283, 517-523.
46. Zhao, R.; Zhang, S.; Gu, J.; Liu, J.; Carkner, S.; Lanoue, E., An experimental study of lithium ion battery thermal management using flexible hydrogel films. *J. Power Sources* **2014**, 255, 29-36.
47. Kizilel, R.; Sabbah, R.; Selman, J. R.; Al-Hallaj, S., An alternative cooling system to enhance the safety of Li-ion battery packs. *J. Power Sources* **2009**, 194, (2), 1105-1112.
48. Srinivasan, R.; Carkhuff, B. G.; Butler, M. H.; Baisden, A. C., Instantaneous measurement of the internal temperature in lithium-ion rechargeable cells. *Electrochim. Acta* **2011**, 56, (17), 6198-6204.
49. Dahlin, G. R.; Strøm, K. E., *Lithium Batteries: Research, Technology, and Applications*. Nova Science Publishers, Inc.: New York, 2010; p 226.
50. Cho, J.; Kim, G., Enhancement of Thermal Stability of LiCoO₂ by LiMn₂O₄ Coating. *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, 2, (6), 253-255.
51. Zhang, X.; Sun, S.; Wu, Q.; Wan, N.; Pan, D.; Bai, Y., Improved electrochemical and thermal performances of layered Li [Li_{0.2}Ni_{0.17}Co_{0.07}Mn_{0.56}]O₂ via Li₂ZrO₃ surface modification. *J. Power Sources* **2015**, 282, 378-384.
52. Zhao, S.; Bai, Y.; Ding, L.; Wang, B.; Zhang, W., Enhanced cycling stability and thermal stability of YPO₄-coated LiMn₂O₄ cathode materials for lithium ion batteries. *Solid State Ionics* **2013**, 247, 22-29.
53. Cho, J., Improved thermal stability of LiCoO₂ by nanoparticle AlPO₄ coating with respect to spinel Li_{1.05}Mn_{1.95}O₄. *Electrochem. Commun.* **2003**, 5, (2), 146-148.
54. Fu, Q.; Du, F.; Bian, X.; Wang, Y.; Yan, X.; Zhang, Y.; Zhu, K.; Chen, G.; Wang, C.; Wei, Y., Electrochemical performance and thermal stability of Li_{1.18}Co_{0.15}Ni_{0.15}Mn_{0.52}O₂ surface coated with the ionic conductor Li₃VO₄. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, 2, (20), 7555-7562.

55. Jung, E.; Park, Y. J., Characterization of thermally aged AlPO_4 -coated LiCoO_2 thin films. *Nanoscale research letters* **2012**, 7, (1), 1-4.
56. Myung, S.-T.; Lee, K.-S.; Yoon, C. S.; Sun, Y.-K.; Amine, K.; Yashiro, H., Effect of AlF_3 coating on thermal behavior of chemically delithiated $\text{Li}_{0.35}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, (10), 4710-4718.
57. Lin, C.-C.; Wu, H.-C.; Pan, J.-P.; Su, C.-Y.; Wang, T.-H.; Sheu, H.-S.; Wu, N.-L., Investigation on suppressed thermal runaway of Li-ion battery by hyper-branched polymer coated on cathode. *Electrochim. Acta* **2013**, 101, 11-17.
58. Masaki, Y.; Brodd Ralph, J.; Akiya, K., *Lithium-Ion Batteries, Science and Technologies*. 1 ed.; Springer, New York: 2009.
59. Zhang, S. S., A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **2006**, 162, (2), 1379-1394.
60. Mandal, B. K.; Padhi, A. K.; Shi, Z.; Chakraborty, S.; Filler, R., Thermal runaway inhibitors for lithium battery electrolytes. *J. Power Sources* **2006**, 161, (2), 1341-1345.
61. Yeon, D.; Lee, Y.; Ryou, M.-H.; Lee, Y. M., New flame-retardant composite separators based on metal hydroxides for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta* **2015**, 157, 282-289.
62. Chen, J.; Buhrmester, C.; Dahn, J. R., Chemical Overcharge and Overdischarge Protection for Lithium-Ion Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, 8, (1), A59-A62.
63. Moshurchak, L. M.; Lamanna, W. M.; Bulinski, M.; Wang, R. L.; Garsuch, R. R.; Jiang, J. W.; Magnuson, D.; Triemert, M.; Dahn, J. R., High-Potential Redox Shuttle for Use in Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, 156, (4), A309-A312.
64. Buhrmester, C.; Moshurchak, L.; Wang, R. C. L.; Dahn, J. R., Possible redox shuttle additives for chemical overcharge and overdischarge protection for lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, (2), A288-A294.
65. Moshuchak, L. M.; Bulinski, M.; Lamanna, W. M.; Wang, R. L.; Dahn, J. R., Direct comparison of 2,5-di-tert-butyl-1,4-dimethoxybenzene and 4-tert-butyl-1,2-dimethoxybenzene as redox shuttles in LiFePO_4 -based Li-ion cells. *Electrochem. Commun.* **2007**, 9, (7), 1497-1501.

66. Wang, R. L.; Dahn, J. R., Computational estimates of stability of redox shuttle additives for Li-ion cells. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, (10), A1922-A1928.
67. Buhrmester, C.; Chen, J.; Moshurchak, L.; Jiang, J. W.; Wang, R. L.; Dahn, J. R., Studies of aromatic redox shuttle additives for LiFePO₄-based Li-ion cells. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 152, (12), A2390-A2399.
68. Zhang, Z.; Zhang, L.; Schlueter, J. A.; Redfern, P. C.; Curtiss, L.; Amine, K., Understanding the redox shuttle stability of 3,5-di-tert-butyl-1,2-dimethoxybenzene for overcharge protection of lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **2010**, 195, (15), 4957-4962.
69. Adachi, M.; Tanaka, K.; Sekai, K., Aromatic Compounds as Redox Shuttle Additives for 4 V Class Secondary Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, (4), 1256-1261.
70. Zhang, L.; Zhang, Z.; Redfern, P. C.; Curtiss, L. A.; Amine, K., Molecular engineering towards safer lithium-ion batteries: a highly stable and compatible redox shuttle for overcharge protection. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, (8), 8204-8207.
71. Chen, J. H.; He, L. M.; Wang, R. L., The Stability of Redox Shuttles for Overcharge Protection in Lithium-Ion Cells: Studied by a Computational Model and Molecular Orbital Analysis. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, 160, (1), A155-A159.
72. Zhang, L.; Zhang, Z. C.; Wu, H. M.; Amine, K., Novel redox shuttle additive for high-voltage cathode materials. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, (8), 2858-2862.
73. Chen, Z.; Liu, J.; Jansen, A. N.; GirishKumar, G.; Casteel, B.; Amine, K., Lithium Borate Cluster Salts as Redox Shuttles for Overcharge Protection of Lithium-Ion Cells. *Electrochemical and Solid State Letters* **2010**, 13, (4), A39-A42.
74. Feng, J. K.; Ai, X. P.; Cao, Y. L.; Yang, H. X., A highly soluble dimethoxybenzene derivative as a redox shuttle for overcharge protection of secondary lithium batteries. *Electrochem. Commun.* **2007**, 9, (1), 25-30.
75. Bucher, N.; Hartung, S.; Arkhipova, M.; Yu, D.; Kratzer, P.; Maas, G.; Srinivasan, M.; Hoster, H. E., A novel ionic liquid for Li ion batteries - uniting the advantages of guanidinium and piperidinium cations. *Rsc Advances* **2014**, 4, (4), 1996-2003.
76. Fericola, A.; Scrosati, B.; Ohno, H., Potentialities of ionic liquids as new electrolyte media in advanced electrochemical devices. *Ionics* **2006**, 12, (2), 95-102.

77. Damen, L.; Lazzari, M.; Mastragostino, M., Safe lithium-ion battery with ionic liquid-based electrolyte for hybrid electric vehicles. *J. Power Sources* **2011**, 196, (20), 8692-8695.
78. Gómez, E.; Calvar, N.; Domínguez, Á., Thermal Behaviour of Pure Ionic Liquids. In 2015.
79. Le, M. L. P.; Tran, N. A.; Ngo, H. P. K.; Nguyen, T. G.; Tran, V. M., Liquid Electrolytes Based on Ionic Liquids for Lithium-Ion Batteries. *J. Solution Chem.* **2015**, 44, (12), 2332-2343.
80. Arbizzani, C.; Gabrielli, G.; Mastragostino, M., Thermal stability and flammability of electrolytes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **2011**, 196, (10), 4801-4805.
81. Guerfi, A.; Dontigny, M.; Charest, P.; Petitclerc, M.; Lagacé, M.; Vijn, A.; Zaghbi, K., Improved electrolytes for Li-ion batteries: Mixtures of ionic liquid and organic electrolyte with enhanced safety and electrochemical performance. *J. Power Sources* **2010**, 195, (3), 845-852.
82. Gélinas, B.; Rochefort, D., Synthesis and characterization of an electroactive ionic liquid based on the ferrocenylsulfonyl (trifluoromethylsulfonyl) imide anion. *Electrochim. Acta* **2015**, 162, 36-44.
83. Gélinas, B.; Forgie, J. C.; Rochefort, D., Conductivity and electrochemistry of ferrocenyl-imidazolium redox ionic liquids with different alkyl chain lengths. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, 161, (4), H161-H165.
84. Forgie, J. C.; Rochefort, D., Electroactive imidazolium salts based on 1, 4-dimethoxybenzene redox groups: synthesis and electrochemical characterisation. *Rsc Advances* **2013**, 3, (30), 12035-12038.
85. El Khakani, S.; Forgie, J. C.; MacNeil, D. D.; Rochefort, D., Redox Shuttles for Lithium-Ion Batteries at Concentrations up to 1 M Using an Electroactive Ionic Liquid Based on 2,5-di-tert-butyl-1,4-dimethoxybenzene. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, 162, (8), A1432-A1438.
86. Forgie, J. C.; El Khakani, S.; MacNeil, D. D.; Rochefort, D., Electrochemical characterisation of a lithium-ion battery electrolyte based on mixtures of carbonates with a

ferrocene-functionalised imidazolium electroactive ionic liquid. *PCCP* **2013**, 15, (20), 7713-7721.

Chapitre 4 : Techniques expérimentales

4.1 Diffraction des rayons X :

Dans l'étude des solides cristallins, l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est la technique par excellence pour la caractérisation structurale des échantillons. Elle s'avère d'une grande pertinence puisque que les longueurs d'onde typiques de ce rayonnement sont de l'ordre de grandeur des distances interatomiques dans la matière condensée. Dans le cadre de ce travail, c'est la DRX par des poudres (DRXP) polycristallines qui a été utilisée pour l'étude des matériaux de cathode. Une description plus complète des aspects de la DRX peut être consultée aux références 1 à 4. ¹⁻⁴

La diffraction des rayons X par les poudres repose sur l'interaction élastique d'un faisceau de rayons X avec certains plans atomiques de l'échantillon. En effet, au contact du faisceau avec celui-ci, tous les atomes reçoivent ce rayon incident. Par contre seuls les atomes qui répondent au critère de diffraction participent à la réponse. ¹ Ce critère de diffraction est défini par la loi de Bragg décrite par l'équation 4.1 et illustrée par le schéma simplifié de la Figure 4.1. ¹

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \qquad \text{Éq. 4.1}$$

Où n (l'ordre de diffraction) est un entier naturel supérieur ou égal à 1, λ est la longueur d'onde du faisceau monochromatique des rayons X, d (ou d_{hkl}) est la distance entre les familles de plans réticulaires (hkl) du réseau cristallin et θ est l'angle de diffraction (angle d'incidence des rayons X).

Idéalement, les poudres polycristallines sont constituées de monocristaux orientés de façon aléatoire. Par conséquent, il y aurait forcément un certain nombre de plans atomiques qui vérifient cette loi pour un angle d'incidence donné. Selon la distribution des atomes dans le réseau, cette interaction « rayon X-matière » peut engendrer des interférences constructives et d'autres destructives.¹ Ainsi le diffractogramme résultant regroupe des pics des interférences constructives pour différentes valeurs de 2θ .

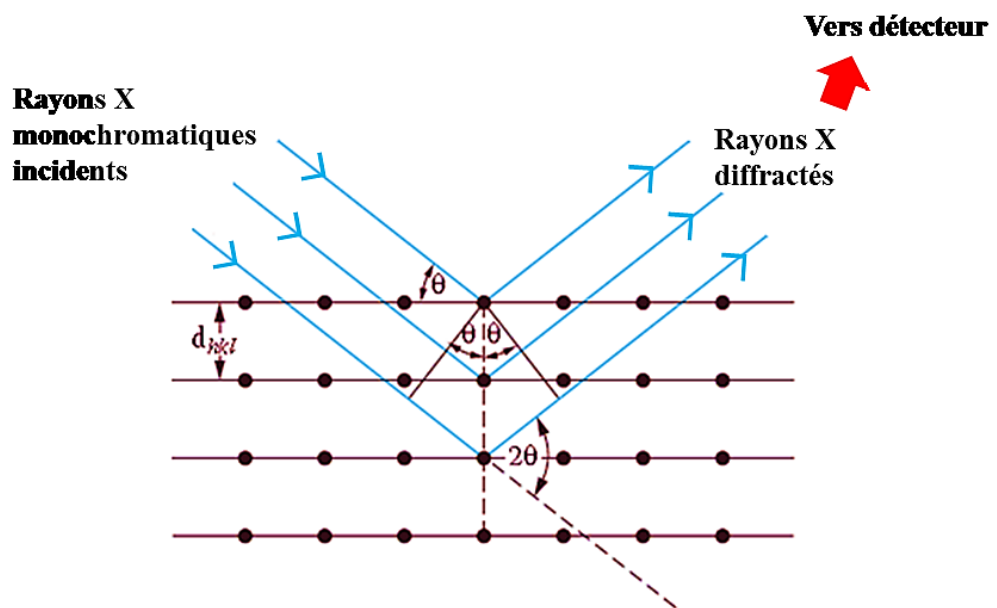


Figure 4.1 : Illustration du principe de diffraction des rayons X par un réseau cristallin.¹

De façon générale, la position des pics dépend des distances interplanaires (d_{hkl}) du réseau cristallin, et donc indirectement, des paramètres de la maille cristalline. Un décalage, par rapport aux positions calculées, peut informer sur des défauts cristallins ou la présence de substituants.¹ Quant à l'intensité, elle dépend de la nature des atomes et leur distribution dans le réseau cristallin. Le degré de cristallinité et la taille des cristallites influencent également la forme des pics. La préparation et la disposition de l'échantillon peuvent créer

des artefacts de mesure en ce qui a trait à l'intensité. Un porte-échantillon plat peut favoriser l'exposition de certains plans cristallins parmi d'autres conduisant ainsi à une orientation préférentielle de l'échantillon. De cette manière, certains pics peuvent se retrouver plus intenses, que d'autres, sur le diffractogramme expérimental.

La caractérisation par DRXP permet principalement de déterminer la structures cristalline (paramètres de la maille, positions des atomes, groupe d'espace), d'identifier les phases présentes dans un échantillon (et donc la pureté d'une phase donnée). Elle peut également servir pour estimer de façon approximative l'ordre de grandeur de la taille des cristallites L (surtout pour des nanomatériaux). Ceci en utilisant l'équation de Scherrer (Éq. 4.2) qui lie la grandeur L à la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (β) moyennant une constant k , et ce pour un rayon X de longueur d'onde λ .¹

$$L = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Éq. 4. 2}$$

Durant le travail effectué dans cette thèse, la DRXP a été exclusivement utilisée pour la vérification de la pureté des échantillons et l'identification des phases formées à différents stades de l'étude. Ceci en comparant les diffractogrammes expérimentaux avec ceux disponibles dans la base de données ICDD (*International center for diffraction data*). Les diffractogrammes ont aussi servi à l'estimation approximative de la taille des cristallites pour certains échantillons.

Un diffractomètre *Bruker D8 Discover* pour poudres a été utilisé pendant cette thèse. Il est muni d'un tube de rayons X utilisant la raie $k\alpha$ du cuivre ($\lambda_{K\alpha Cu} = 1.54178 \text{ \AA}$). Toutes les mesures ont été réalisées à température ambiante pour une plage 2θ allant de 15 à 80° avec un pas de 0.05° . Le temps d'acquisition pour chaque pas variait selon les échantillons.

4.2 Mesure de la surface spécifique :

La surface spécifique d'une poudre définit la surface réelle développée par les grains qui la constitue. Elle compte la surface externe de l'ensemble des grains ainsi que la surface décrite par la porosité interne accessible de ces derniers, s'il y a lieu. Elle mesure donc la surface disponible dans l'échantillon par unité de masse et est exprimée en m^2/g . Si l'on ne tient compte que de la surface externe des grains, la surface spécifique serait inversement proportionnelle à leur taille. Par contre, des grains de grandes tailles peuvent avoir des structures poreuses très développée et conduire ainsi à une grande surface spécifique.⁵ Donc pour un même matériau ayant la même structure poreuse, la surface spécifique augment en réduisant la taille des particules.

Une des façons d'estimer la surface spécifique d'un solide est de l'exposer à un gaz (adsorbat) capable d'adsorber à sa surface. Moyennant la quantité adsorbée du gaz, et une série de calculs, les sites d'adsorption du solide peuvent être estimés permettant ainsi la détermination de la surface spécifique. Pour ce faire, des approximations doivent être appliquées. Plusieurs modèles permettent cette détermination selon différentes approximations.⁵⁻⁷

Dans ce travail, le modèle Brunauer-Emmett-Teller (BET) a été utilisé. La méthode BET repose sur les isothermes d'adsorptions proposées par BET.⁷ Ainsi, un échantillon solide, de masse connue, est d'abord chauffé et mis sous vide pour dégager la surface disponible. Cette étape permet de désadsorber toute impureté (par ex. l'humidité) qui pourrait occuper les sites d'adsorption et ainsi induire une erreur dans la détermination de la surface spécifique réelle. Ensuite, l'échantillon est mis en contact avec l'azote à une température constante (température de l'azote liquide). Une fois l'équilibre est atteint, et grâce au volume de gaz adsorbé, la surface spécifique peut être déterminée. Comme il s'agit, dans ce travail, d'une comparaison de la surface spécifique de matériaux similaires avec différentes tailles des particules, la méthode du point unique BET a été préférée.⁵

Cette grandeur est d'une utilité importante pour les phénomènes qui ont lieu aux interfaces solides-gaz ou solides-liquides. Pour les matériaux d'électrodes des PLis, la surface spécifique intervient au niveau des réactions électrochimiques à l'interface électrolyte-électrode. Ainsi, comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, ce paramètre est très important dans la sélection des matériaux d'électrodes puisqu'il peut influencer leurs réponses électrochimiques. D'autre part, la surface spécifique est aussi étroitement liée à la réactivité de ces systèmes (électrolyte-électrode). Dans le cadre de ce travail, la surface spécifique était une variable dans une série d'échantillons sujets à l'analyse thermique. En effet, ces échantillons (matériaux d'électrodes) sont conçus pour différentes fins avec des surfaces spécifiques différentes. L'objectif de l'étude était d'évaluer l'effet de ces dernières sur la stabilité thermique des matériaux d'électrodes.

Au cours de ce travail, la surface spécifique a été mesurée en utilisant un appareil *Micromeritics Gemini 2380* ou un *Quantachrome Autosorb iQ series*. L'étape de séchage des échantillons pré-analyse variait selon les échantillons entre 150 et 300 °C pour une durée d'une à quatre heures.

4.3 Microscopie électronique à balayage :

La microscopie (ou microscope) électronique à balayage (MEB) permet la caractérisation de la surface des échantillons à plusieurs niveaux. En effet, l'interaction d'un faisceau d'électrons hautement énergétique avec un volume de la matière proche de la surface, génère différents signaux.^{8,9} D'abord, ce faisceau d'électrons est produit dans un canon à électrons. Ensuite, il est accéléré sous une grande tension puis focalisé à travers un système de lentilles électromagnétiques.⁹ Lorsque le faisceau bombarde la surface de l'échantillon, il cause l'éjection d'électrons et l'émission de rayonnements électromagnétiques.⁹ Ces signaux sont riches en informations chimiques et morphologiques. Ils peuvent aussi informer sur les propriétés magnétiques et conductrices des surfaces des

échantillons. Parmi ces signaux, les électrons secondaires, de faible énergie, permettent de visualiser la disposition de la matière à la surface des échantillons. Quant aux électrons rétrodiffusés, de provenance plus profonde et avec une énergie plus importante, ils permettent de cartographier le contraste chimique de l'échantillon en surface. On parle donc du mode imagerie de la MEB.⁹ Ainsi, il est possible d'accéder à la morphologie des échantillons, la taille approximative des particules et parfois des défauts cristallins à l'échelle de la microstructure.

Dans ce projet, l'imagerie MEB a été utilisée principalement pour visualiser les morphologies des matériaux étudiés ainsi que pour estimer leur taille des particules. Comme discuté au chapitre 2, la morphologie des matériaux d'électrodes pour PLis joue un rôle non négligeable, parfois important, dans les processus électrochimiques mis en jeu. À l'instar de cet effet, la morphologie de ces matériaux s'avère aussi importante pour définir la façon dont ils réagissent. Ainsi, l'imagerie MEB a servi à évaluer l'effet de la morphologie des matériaux étudiés sur leur réactivité.

Deux types de microscopes électroniques à balayage ont été utilisés au cours de ce travail de thèse. Un microscope *Hitachi S-4700* et un *JEOL JSM 76 100 TFE- FEG-SEM*. Les paramètres expérimentaux ont été ajustés selon les échantillons pour l'acquisition des images de bonne qualité.

4.4 Diffraction laser :

L'estimation de la taille des particules à partir des diffractogrammes et des images MEB donne, de façon localisée, une idée sur la taille des particules. Pour avoir une description plus globale de ce paramètre, la diffraction laser permet d'obtenir différentes distributions de la taille des grains PSD (*particle size distribution*). Elle donne une valeur moyenne de la dimension (D) des particules à laquelle un pourcentage de la population

(grains de l'échantillon) obéit. En d'autres mots, une valeur de $D_{50} = 1.5 \mu\text{m}$ veut dire que 50% des grains de l'échantillon ont une dimension de $1.5 \mu\text{m}$. De la même façon, on peut définir le D_{90} , et D_{10} .¹⁰

Cette technique repose sur la diffusion d'un rayon laser monochromatique par le contour de ces grains. En effet, les particules de grande taille diffusent la lumière à des angles petits, contrairement aux petits grains. Ainsi, les intensités de la lumière diffusée en fonction des angles de diffusion permettent la détermination de la taille des grains. Par la suite, un calcul statistique donne la distribution de la taille des particules. Plusieurs approximations s'appliquent lors de la mesure selon différents modèles.¹⁰ Les plus importantes concernent les grains et l'interaction entre ces derniers avec la lumière laser. Les grains sont supposés être sphériques, bidimensionnels et opaques. Quant aux interactions laser-grains, il est admis que seule une diffraction par grain est considérée. Autrement dit, une fois le laser interagit avec un grain, il directement collecté par le détecteur et ne subit aucune autre une diffraction par grain voisin. Une description plus complète des aspects qui gouvernent cette technique peut être consultée à la référence 10.¹⁰

Dans ce travail, comme la taille des particules était un paramètre critique qui définit la particularité de certains échantillons, il était judicieux de déterminer la distribution de la taille des particules (D_{50}) pour compléter les informations recueillies des images MEB et des diffractogrammes. Ce paramètre a été déterminé en utilisant un granulomètre *Microtrac S-3500*.

4.5 Voltampérométrie cyclique :

Dans l'étude de nouveaux systèmes électrochimiquement actifs, la voltampérométrie, ou simplement voltammétrie, cyclique (VC) est l'un des outils les plus efficaces pour caractériser ces systèmes. Elle permet essentiellement de définir la fenêtre de stabilité

électrochimique de ces systèmes, le nombre des réactions d'oxydoréduction mises en jeu ainsi que leur réversibilité. Elle peut aussi servir à l'étude qualitative des processus électrochimiques qui font intervenir des réactions chimiques ou des phénomènes d'interfaces. La voltammétrie cyclique est une technique de mesures électrochimiques à potentiel imposé. Elle repose sur le balayage linéaire du potentiel à une vitesse déterminée sur une plage de potentiel donnée (voir la Figure 4.2 a).¹¹ En effet, ce potentiel est appliqué à une électrode de travail plongée dans une solution contenant les espèces électrochimiques d'intérêt. Suite à cette excitation, ces espèces s'engagent dans des réactions d'oxydoréduction, à l'interface électrode-solution, qui génèrent un courant électrique. Le courant anodique (noté comme étant positif par convention) est associé aux réactions d'oxydation tandis que le courant cathodique (négatif) est généré lors des réactions de réduction. Ainsi, la collecte de ces courants permet le traçage d'une courbe courant-potentiel caractéristique du système (voir la Figure 4.2 b). Ce protocole peut être répété plusieurs fois pour évaluer la réversibilité des réactions et la stabilité des espèces électrochimiques du système étudié.

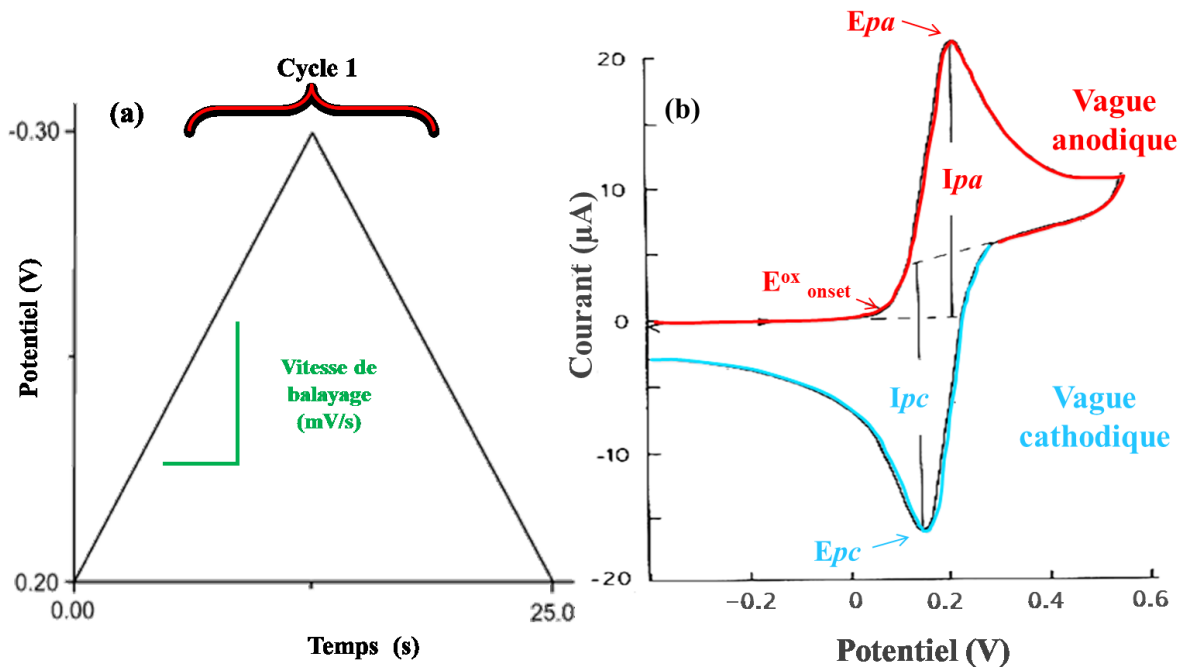


Figure 4.2 : (a) Représentation de la variation linéaire du potentiel en fonction du temps pour une voltamétrie cyclique et (b) courbe courant-potential typique résultante d'une VC. ^{11, 12}

La courbe courant-potential est constituée de deux vagues; une vague d'oxydation (anodique) et une autre de réduction (cathodique). Sur cette courbe, on peut lire un certain nombre de paramètres caractéristiques du système étudié (voir la Figure 4.2 b). On distingue, les courants des pics, anodique (I_{pa}) et cathodique (I_{pc}), leurs potentiels respectifs (E_{pa} et E_{pc}) ainsi que le potentiel du début d'oxydation (E^{Ox}_{onset}). La forme de la courbe informe sur la réversibilité des réactions d'oxydoréduction mises en jeu pour un couple Ox/red donné. Un système simple rapide et réversible est caractérisé par des courants de pic égaux (c.à.d. $I_{pa}=I_{pc}$). Un tel système se distingue également par un potentiel de demi-vague centré entre les deux potentiels des pics $E_{1/2} = \frac{E_{pa}+E_{pc}}{2}$. Il est à noter que la forme de cette courbe peut dépendre de la vitesse de balayage (en mV/s) du potentiel dépendamment de la rapidité du transfert d'électrons. ^{13, 14}

Dans le cadre de ce travail, pour l'étude de nouvelles navettes redox, la voltammétrie cyclique a été utilisée pour déterminer la fenêtre électrochimique des molécules synthétisées. Le potentiel de début d'oxydation ($E^{\text{Ox}}_{\text{onset}}$) a été prélevé des courbes courant-potentiel. Ce paramètre est critique pour l'utilisation de ces molécules comme additifs électrolytiques pour la protection contre la surcharge d'une cathode. La valeur $E^{\text{Ox}}_{\text{onset}}$ doit être supérieure au potentiel de la cathode de quelques centaines de millivolts. Le cyclage en voltammétrie cyclique, à différentes vitesses de balayage, a servi à l'évaluation de la réversibilité des réactions électrochimiques de ces molécules ainsi que pour tester la stabilité des espèces électrochimiques fraîchement formées. Le potentiel de demi-vague nous a informés sur la réversibilité et la cinétique des processus électrochimiques étudiés. Comme ces molécules sont destinées à l'usage dans des Plis sensible à l'air et l'humidité, les expériences ont été réalisées en boîte à gants sous atmosphère inerte (argon) dans des cellules électrochimiques à trois électrodes. L'électrode de travail (E.T) était une électrode de platine alors que le lithium métallique servait de contre électrode (C.E) et d'électrode de référence (E.R). La Figure 4.3 montre un schéma simplifié du montage expérimental utilisé. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat *Biologic SP-50* à différentes vitesses de balayage pour des concentrations en navettes redox variées. L'électrolyte support consistait en un des deux sels de lithium (LiPF_6 ou LiTFSI) dissout dans un mélange de carbonates d'alkyles à différentes concentrations.

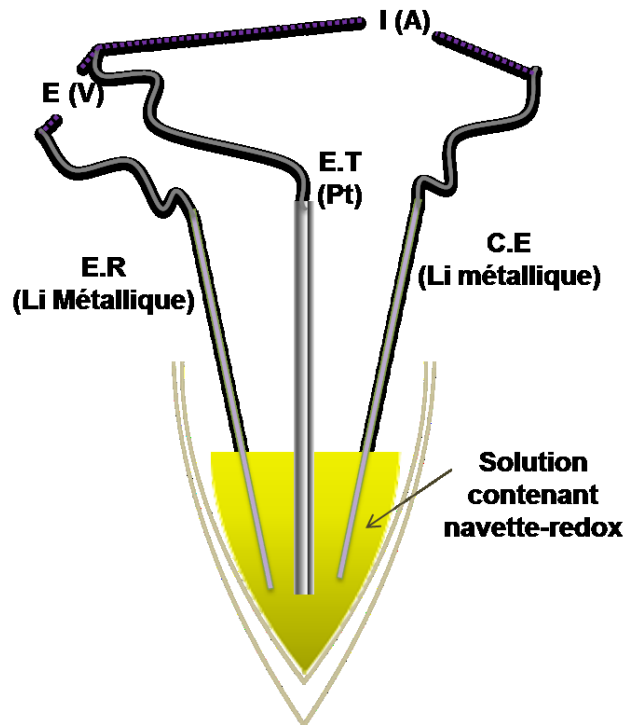


Figure 4.3 : Montage expérimental servant à réaliser la voltammétrie cyclique à trois électrodes.

4.6 Caractérisation électrochimique en piles boutons :

Dans le cadre de ce travail, les piles boutons ont été assemblées pour deux objectifs :

- La délithiation électrochimique des matériaux de cathodes pour l'étude de la stabilité thermique de ces derniers.
- Le cyclage de piles boutons contenant des additifs électrolytiques pour leur caractérisation.

4.6.1 Préparation des piles boutons :

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, la majorité des matériaux actifs d'électrodes sont enrobés d'une couche conductrice pour améliorer leur conductivité

électronique. Cette couche permet donc d'assurer la circulation des électrons de l'intérieur d'un grain vers sa surface et vice-versa. Pour pouvoir acheminer ces électrons vers un circuit extérieur, il est indispensable d'ajouter une matrice conductrice capable de communiquer avec tous les grains et qui est en contact avec un collecteur de courant. Dans la plupart des cas, il s'agit du carbone. Pour cette fin, les matériaux actifs d'électrodes sont mélangés, en présence d'un solvant, avec du carbone et un polymère liant pour la tenue mécanique de l'ensemble. Ceci constitue l'électrode composite. L'électrode se présente ainsi sous forme d'un film mince. La formulation du mélange ainsi que la manipulation du film sont en général des paramètres à optimiser pour un meilleur fonctionnement de la pile. Il est à noter que cette préparation s'applique aussi bien aux cathodes qu'aux anodes sauf quand il s'agit du lithium métallique.

Comme dans notre étude, l'anode utilisée était du lithium métallique, seules les cathodes composites ont été préparées. En effet, les matériaux actifs de cathodes (LiFePO_4 , LiMn_2O_4 et $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$) ont été mélangés au noir d'acétylène et du polyfluorure de vinylidène (PFVD) ou PVDF (*Polyvinylidene difluoride*), et ce dans une proportion 8 : 1 : 1. Le liant PVDF était préalablement dissout dans le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) à un pourcentage massique de 5%. Cette encre est ensuite mélangée pendant trois heures dans un système rotatif en trois-dimensions en présence de billes en céramique. À ce stade différentes préparations de cathodes ont été utilisées. Pour les cathodes destinées au cyclages en piles, l'encre est ensuite étalée sur une feuille d'aluminium revêtue de carbone, et ce à l'aide d'une table d'enduction de type «*Doctor blade*». L'épaisseur de l'encre à l'épandage était fixée à 25 μm . Cette feuille, appelée «feuille-coating», est séchée dans une étuve à air sec (à $T = 85^\circ\text{C}$) pendant une nuit. Une fois sèche, cette feuille est découpée en disques, de 14 mm de diamètre, prêts à l'assemblage dans les piles (voir la Figure 4.4 a).

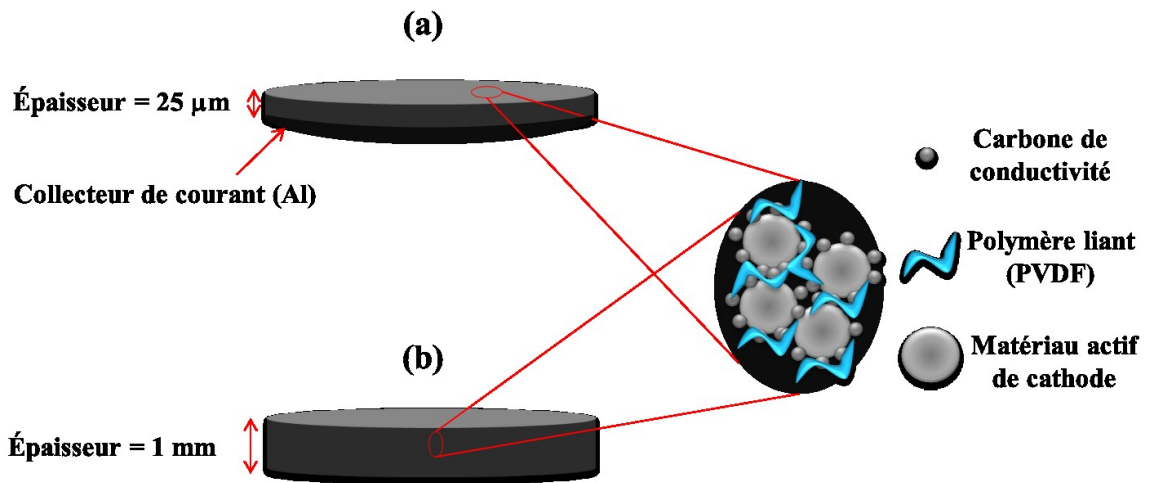


Figure 4.4 : Description de l'électrode composite utilisée pour l'assemblage d'une pile bouton : (a) cas d'une électrode mince destinée au cyclage et (b) cas de pastilles pour la délithiation électrochimique.

Par ailleurs, pour faire des études de stabilité thermique sur des cathodes composites délithiées, ces électrodes sont délithiées électrochimiquement (chargées) dans des piles. Pour cette fin, au lieu d'étaler l'encre (composite), elle est simplement séchée pour obtenir une poudre. Cette poudre est ensuite broyée et pressée en pastilles, et ce en utilisant une presse hydraulique. L'épaisseur des pastilles était fixée à 1 mm (voir la Figure 4.4 b). Cette pratique n'est pas courante pour la caractérisation électrochimique des piles boutons. Elle a été exclusivement utilisée pour les matériaux destinés à l'analyse thermique.

Dans les deux cas des électrodes composites cités ci-dessus, l'assemblage des piles se fait de la même façon. Il s'agit de piles boutons qui ressemblent à une pile que l'on trouve dans une montre mais avec une plus grande taille. Elles ont un diamètre de 20 mm et font 3.2 mm d'épaisseur; d'où leur appellation «CR2032». Une pile bouton est assemblée en plaçant la cathode préparée (mince ou pastille) à l'intérieur d'un boîtier en acier inoxydable. Ensuite, l'électrolyte, le séparateur et l'anode sont placés au-dessus de la cathode dans cet ordre. La Figure 4.5 schématise les différentes composantes d'une pile bouton et montre leurs dispositions. Dans cette configuration, la cathode joue le rôle d'une électrode de travail alors

que le lithium sert à la fois d'électrode de référence et de contre-électrode. Dans notre cas, un film en polypropylène servait de séparateur tandis que l'électrolyte consistait en un sel de lithium (LiPF_6 ou LiTFSI) dissout dans un mélange de carbonates d'alkyles. Pour éviter tout contact avec l'oxygène et l'humidité, l'assemblage des piles a été réalisé en boîte à gants sous argon. Pour la même raison, toutes les composantes de la pile doivent être séchées dans une étuve sous vide avant leur transfert vers la boîte à gants. Finalement, pour assurer une étanchéité de la pile, des cales métalliques (en acier inoxydable) et un joint en plastique sont ajoutés avant de fermer la pile.

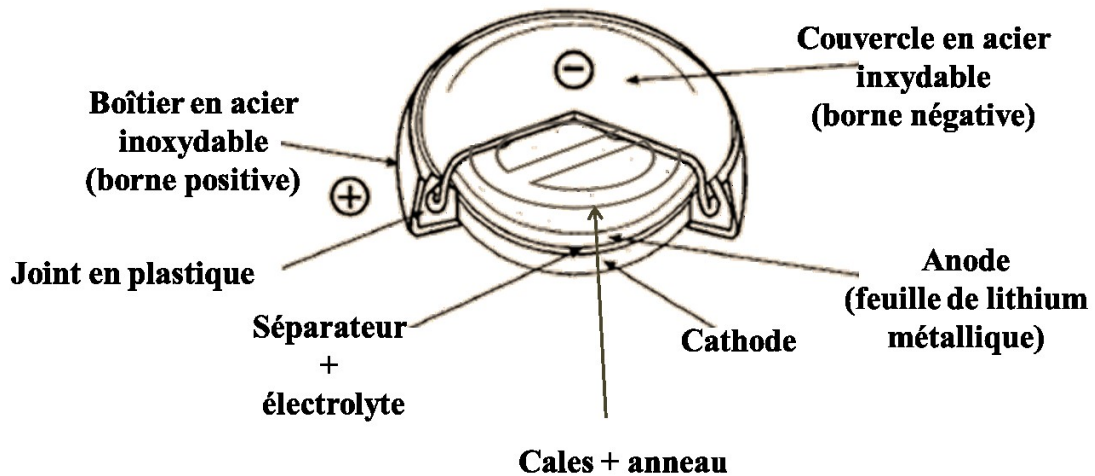


Figure 4.5 : Schéma d'une pile bouton montrant ses composantes. ¹⁵

4.6.2 Cyclage galvanostatique :

À la différence de la voltammétrie cyclique, le cyclage galvanostatique permet d'enregistrer des cycles à courant constant. Un courant positif est donc appliqué aux bornes de la pile durant la charge tandis qu'un courant négatif est appliqué pendant la décharge. Ces deux étapes définissent un cycle complet comme le montre la Figure 4.6 où on peut voir la variation du courant et du potentiel dans le temps. Le nombre d'ampères (valeur du courant) dépend du régime de cyclage (*C-rate*) que l'on souhaite imposer à la pile. Comme nous

l'avons défini dans le chapitre 2, un régime rapide utilise des courants importants alors qu'un régime lent utilise de faibles courants. Le calcul de ce courant (I , en mA) fait intervenir la masse (m , en g) du matériau actif dans l'électrode composite, la capacité théorique (Q , en mAh/g) du matériau en question et du temps (t , en heures) que l'on souhaite allouer à la charge et/ou à la décharge ($I = \frac{Q \cdot m}{t}$). Des régimes décrits par C/t peuvent donc être appliqués.

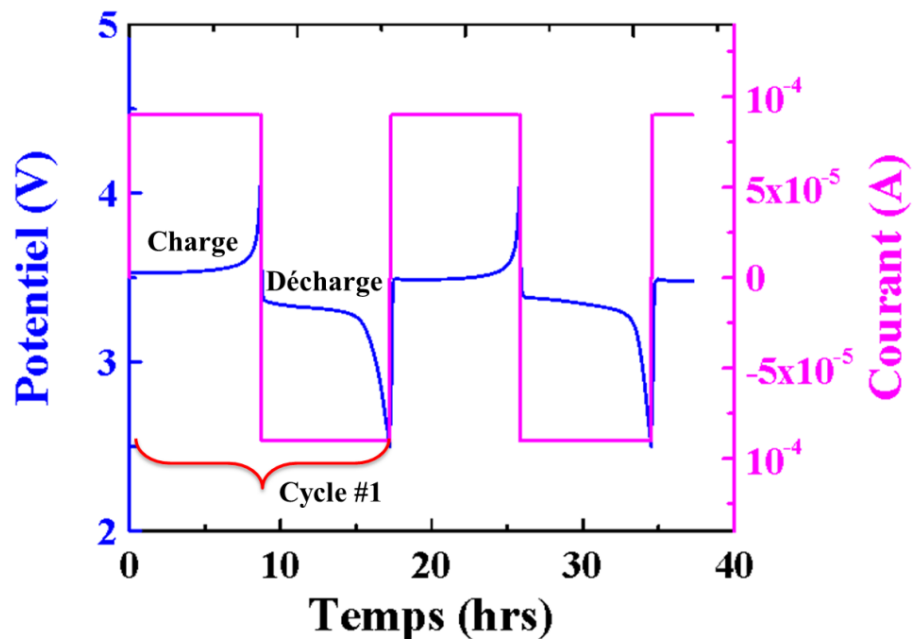


Figure 4.6 : Profil typique de cyclage d'une pile Li-ion à courant constant.

Le cyclage galvanostatique permet la caractérisation électrochimique des différentes composantes de la pile. Dans notre cas, l'électrolyte fonctionnalisé (électrolyte + navette redox) était la composante d'intérêt au cœur de la caractérisation électrochimique. L'effet de l'introduction de ces additifs sur les performances électrochimiques d'un système connu était également évalué. Ce type de cyclage vient compléter la caractérisation de base réalisée par la voltammétrie cyclique en solution. D'abord, il était question de tester la compatibilité électrochimique de l'additif avec un système connu (une pile de type Li//LiFePO₄). En effet

ces additifs ont été conçus pour la protection, contre la surcharge, de la cathode LiFePO_4 . La Figure 4.7 montre un profil typique d'un cycle effectué par une pile forcée à la surcharge mettant en évidence le rôle protecteur de la navette redox ajoutée dans l'électrolyte. Le nombre de cycle enregistré a permis de définir la stabilité électrochimique des molécules à l'intérieur de la pile ainsi que la réversibilité des processus électrochimiques mis en jeu. Les capacités de charge et de décharge enregistrées lors du cyclage sont rapportées à la masse du matériau actif dans l'électrode composite (LiFePO_4 compte pour 80% de la masse de l'électrode composite). Ainsi, le rapport entre ces deux grandeurs définit l'efficacité coulombique (CE en pourcentage).

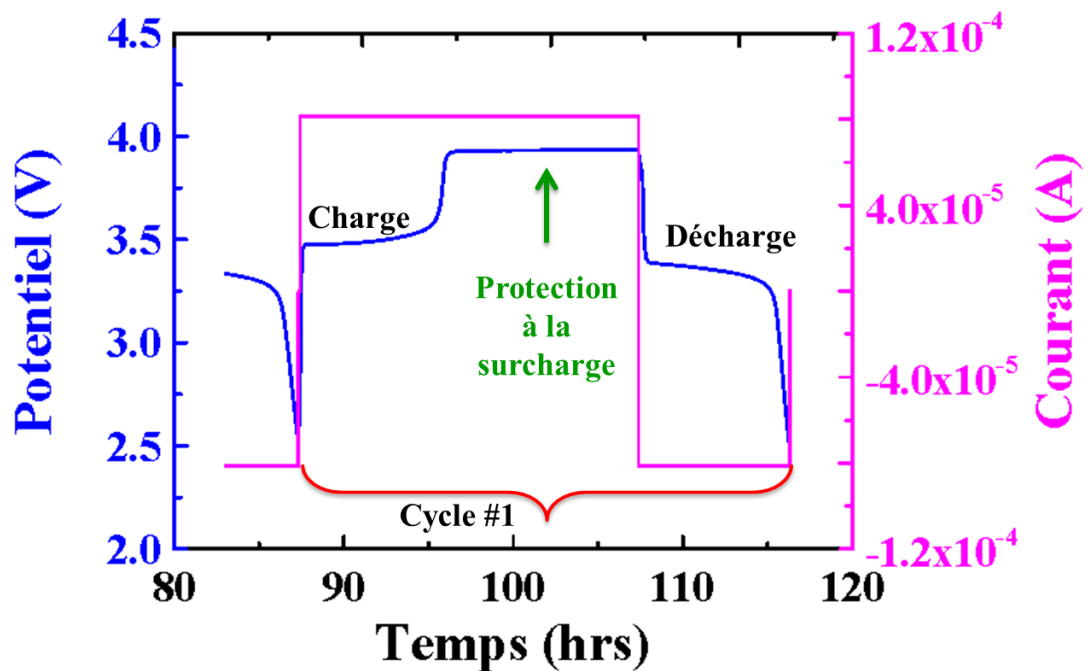


Figure 4.7 : Profil typique d'un cycle effectué par une pile forcée à la surcharge en présence d'une navette redox dans l'électrolyte

Les piles ont été cyclées à une température de 30 °C dans un régime de cyclage C/10, et ce en utilisant un cycleur *Arbin BT-2000* à multiple voies.

La délithiation électrochimique des cathodes, destinées à l'étude de la stabilité thermique, a été réalisée en chargeant les piles boutons (avec les cathodes en pastilles) une seule fois à 60 °C dans un régime plus lent de C/20.

4.7 Analyse thermique par calorimétrie adiabatique de réaction :

4.7.1 Principe :

La calorimétrie adiabatique de réaction ARC (du nom anglais *Accelerating rate calorimetry* ou *Adiabatic reaction calorimetry*) est une des techniques d'analyse thermique où la chaleur dégagée par un échantillon, soumis à un programme de température, est observée. Elle a été conçue et développée pour la première fois par *Dow Chemical Company* en 1979 pour l'évaluation des risques d'explosion des produits chimiques. Actuellement, elle est une des techniques utilisées pour l'étude de la stabilité thermique des matériaux dans le domaine des BLIs.¹⁶⁻¹⁹

Les tests sont menés dans un calorimètre avec des conditions adiabatiques ou quasi-adiabatiques. Ainsi, ces conditions simulent des systèmes réels où la chaleur produite n'est pas (ou peu) dissipée. Ce qui est le cas des batteries de grande taille (*battery pack*) utilisées dans des véhicules électriques par exemple. Dans de telles conditions, les réactions exothermiques sont les plus critiques pour la sécurité de l'ensemble. Cette technique rend possible l'étude de la cinétique de ces réactions ainsi que l'évaluation des quantités de chaleur qu'elles dégagent. Elle est mieux appropriée à l'examen des cas d'emballement thermique (*runaway reaction*) où le contrôle de la température d'un milieu réactionnel est perdu. Ce qui peut engendrer une explosion brutale des échantillons suite à l'accumulation de chaleur dégagée et/ou de gaz produits lors de la réaction.

Le calorimètre ARC est muni d'éléments chauffants et de thermocouples de types N. Ils sont répartis sur trois zones; supérieure, latérale et inférieure, en plus d'un thermocouple en contact direct avec le porte-échantillon (voir la Figure 4.8). Il est donc possible d'appliquer

différents modes d'analyse, selon les programmes de température appliqués, dépendamment des paramètres recherchés.

Le mode HWS (*Heat-Wait Search*) est l'un des modes les plus utilisés et qui est également adopté au cours du travail réalisé dans cette thèse. Il consiste à chauffer le système étudié (échantillon + porte-échantillon) à une vitesse de chauffage linéaire en paliers de température, et ce sur une plage de température déterminée. Par exemple, on peut choisir une vitesse de 5 °C/min avec un saut de 10 °C entre deux paliers de température successifs. Une fois un plateau de température est atteint, le calorimètre accorde une période d'équilibre au système. Ensuite les thermocouples commencent une étape de recherche/observation. Cette étape a pour but la détection d'une variation de température, dans le temps, supérieure à la sensibilité fixée par l'opérateur (en °C/min). L'instant où les thermocouples enregistrent cette variation marque le début d'une réaction exothermique, à la température T_{onset} . Cette réaction est par la suite traquée par le calorimètre. Pendant ce processus, il maintient une température égale (ou presque) à celle sondée par le thermocouple du porte échantillon pour assurer un environnement adiabatique (ou pseudo-adiabatique). Dès que la réaction est terminée, le programme de chauffage HWS, qui se présente en forme d'escalier, reprend jusqu'à la détection d'une nouvelle réaction ou la fin de la plage de température étudiée (voir la Figure 4.9 a).¹⁷

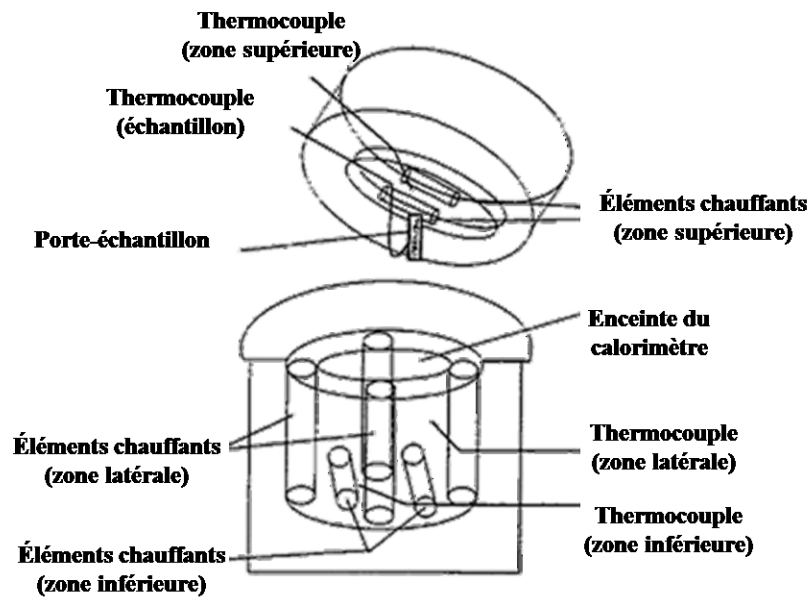


Figure 4.8 : Schéma d'un calorimètre adiabatique avec ses principales composantes.

La détection d'une réaction exothermique se fait en comparant la variation de température dans le temps avec le seuil de détection. Cette variation de température dans le temps décrit la vitesse l'auto-chauffe de l'échantillon SHR (*self-heating-rate*). Une valeur du paramètre SHR nettement supérieure à limite de détection signifie qu'une réaction exothermique a commencé. Dans le cas où la valeur du SHR est seulement supérieure à 66% du seuil choisi un cycle de recherche/observation est redémarré. Ainsi, deux cas sont possibles :

- La valeur du SHR est inférieure à la limite de détection (<66%) c.-à-d. aucun dégagement de chaleur significatif n'a eu lieu; le cas échéant, le programme HWS continue le chauffage pour le prochain plateau de température.
- Effectivement, la valeur du SHR est bien supérieure à la limite de détection, et donc la réaction est suivie dans des conditions adiabatiques.

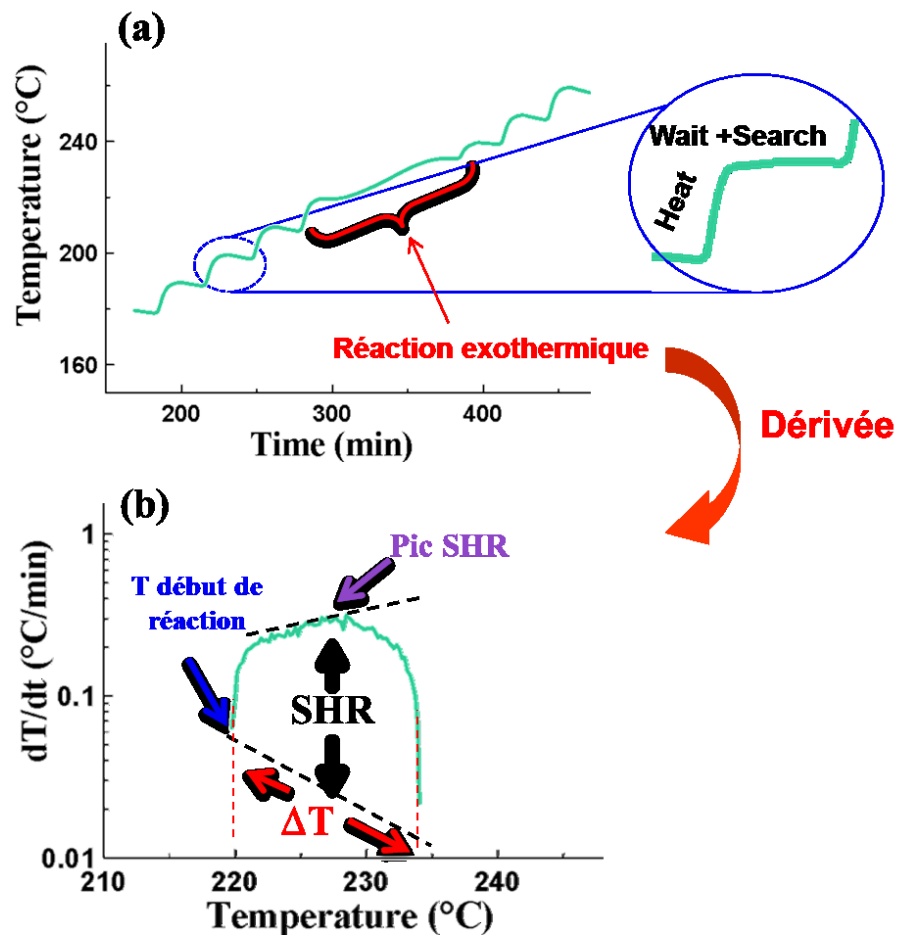


Figure 4.9 : (a) Description du mode d'analyse HWS réalisé par le calorimètre ARC et (b) définition graphique des principaux paramètres d'une réaction exothermique étudiée par ARC.

Un troisième cas (indésirable) peut se manifester. Il s'agit d'une valeur du SHR encore à peine supérieur à 66% du seuil de détection; un autre cycle de recherche reprend alors. Ce phénomène risque de se répéter perpétuellement donnant ainsi naissance à des plateaux de température allongés. En effet, ceci signifie que la réaction observée à cette température génère une chaleur qui chauffe le système à une vitesse égale à la sensibilité de

l'appareil fixée pour cette expérience. Cette dernière doit absolument être modifiée selon l'importance de la réaction.

La valeur SHR découle de la quantité d'énergie thermique (q) dégagée par une réaction exothermique qui s'est déroulée sur un intervalle de température ΔT (aussi dit montée de température) en degré Kelvin (K). En effet, cette dernière peut être définie comme suit :

$$q = C_{tot}\Delta T \quad \text{Éq. 4. 3}$$

Où C_{tot} est la chaleur spécifique totale du système en (J/K/g). Dans le cas où ce système est composé de n constituants, C_{tot} est donnée par l'équation 4.4. Où c_i est la chaleur spécifique et m_i est la masse du constituant i .

$$C_{tot} = m_{tot} c_{tot} = \sum_i^n m_i c_i \quad \text{Éq. 4. 4}$$

Ainsi, en isolant la température dans l'équation 4.3 et en la dérivant par rapport au temps, On peut définir le paramètre SHR selon l'équation 4.5 :

$$SHR = \frac{dT}{dt} = \frac{1}{c_{tot} m_{tot}} \frac{dq}{dt} \quad \text{Éq. 4. 5}$$

Dans le cadre de ce travail, les analyses ont été menées dans un calorimètre *Columbia Scientific*. Les plages de températures étudiées s'étalaient entre 50 et 400 °C selon les

expériences. Une limite de détections entre 0.02 et 0.03 °C/min était appliquée. Pour ce qui de la vitesse de chauffage, elle variait entre de 5 et 10 °C/min tandis que des sauts de température de 10 °C (paliers) étaient utilisés. Les montées de température ΔT ont servi à la détermination de la chaleur des réactions étudiées tandis que la température de début de réaction T_{onset} et le paramètre SHR étaient prélevés directement sur les graphiques comme le montre la Figure 4.9 b. La valeur de T_{onset} permettait de définir les domaines de stabilité thermique des échantillons qui s'étendent entre la température ambiante et T_{onset} . Le SHR, quant à lui, informait sur l'aspect cinétique des réactions.

4.7.2 Préparation des échantillons :

Les échantillons destinés à l'analyse ARC consistaient en une quantité (typiquement 250 mg) du matériau d'électrodes composites (lithiées ou délithiées) seul ou en présence d'un électrolyte et/ou solvant (typiquement 100 mg). L'électrolyte utilisé dans toutes ces analyses était du LiPF_6 à une concentration de 1 M dans un mélange du carbonate d'éthylène/carbonate de diéthyle (EC/DEC (1/2 v/v)). Le même solvant (EC/DEC) a été utilisé lorsque seul le solvant est ajouté au matériau solide. Il est à noter que toute la préparation des échantillons ARC a été réalisée dans une boîte à gants sous argon. Pour ce qui des matériaux d'électrodes lithiés, ils sont utilisés juste après le séchage de l'encre (décrite dans le paragraphe 4.6.1). Quant aux poudres d'électrodes délithiées, elles sont préparées à partir des pastilles chargées en piles boutons. Suite à la charge, les piles sont transférées dans la boîte à gants pour les ouvrir soigneusement (sans causer un court-circuit).²⁰⁻²² Les pastilles sont ensuite broyées, rincées au carbonate de diméthyle (DMC) pour enlever les traces d'électrolyte et séchées dans la chambre sous vide de la boîte à gants. Une fois sèche, la poudre est pesée directement dans un tube en acier inoxydable de type 304 (porte-échantillon) soudé d'un côté. Le tube mesure 39 mm de longueur et fait 6.35 de diamètre avec une paroi de 0.152 mm.²⁰ Au besoin, l'électrolyte ou le solvant est ajouté au porte-échantillon. Ensuite, le tube est soudé de l'autre côté pour le fermer hermétiquement. En effet, les tubes sont soudés en utilisant un arc électrique créé entre une électrode de

tungstène et le bout du tube, et ce sous un flux de gaz inerte vis-à-vis du tungstène (l'argon dans notre cas); d'où l'appellation TIG (*tungsten inert gas*). L'arc électrique génère une grande quantité de chaleur qui cause la fonte du tube permettant sa fermeture. La Figure 4.10 schématise de façon simplifiée le montage expérimental du soudage. Le tube préalablement soudé d'un côté, contenant l'échantillon, est placé entre deux blocs de cuivre. Ces derniers servent à absorber l'excès de chaleur. Ensuite le soudage est complété en utilisant l'électrode de tungstène.²³

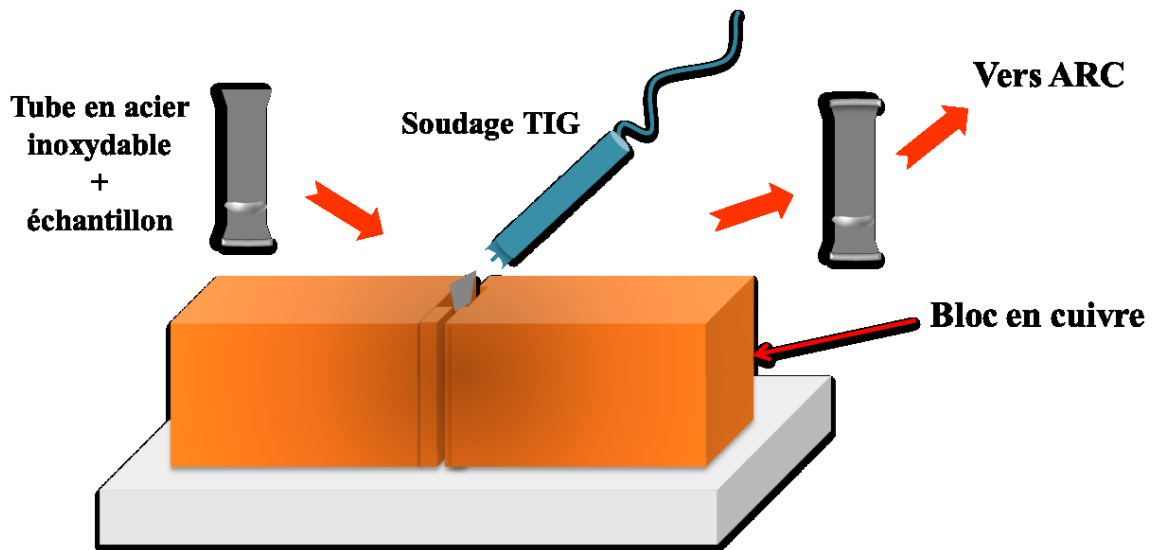


Figure 4.10 : Schéma simplifié du montage expérimental du soudage TIG.

Pour tester l'herméticité des tubes soudés, ces derniers sont pesés avant et après un court séjour (typiquement deux heures) dans une chambre sous vide. Ensuite les tubes sont accrochés directement au thermocouple (de l'échantillon) dans le calorimètre.

4.8 Références :

1. Smart, L. E.; Moore, E. A., *Solid state chemistry: an introduction*. 4th ed.; CRC press: 2012.
2. Garcia-Granda, S.; Montejo-Bernardo, J. M., X-RAY ABSORPTION AND DIFFRACTION | X-Ray Diffraction – Single Crystal A2 - Poole, Paul WorsfoldAlan TownshendColin. In *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*, Elsevier: Oxford, 2005; pp 397-408.
3. Kvick, Å., Materials Science Applications of X-Ray Diffraction* A2 - Lindon, John C. In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Second Edition)*, Academic Press: Oxford, 1999; pp 1470-1478.
4. Louër, D., Powder X-Ray Diffraction, Applications* A2 - Lindon, John C. In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Second Edition)*, Academic Press: Oxford, 1999; pp 2253-2262.
5. Naderi, M., Chapter Fourteen - Surface Area: Brunauer–Emmett–Teller (BET) A2 - Tarleton, Steve. In *Progress in Filtration and Separation*, Academic Press: Oxford, 2015; pp 585-608.
6. Skalny, J.; Hearn, N., 13 - Surface Area Measurements A2 - Ramachandran, V.S. In *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology*, Beaudoin, J. J., Ed. William Andrew Publishing: Norwich, NY, 2001; pp 505-527.
7. De Boer, J. H., THE BET-METHOD A2 - EVERETT, D.H. In *Surface Area Determination*, Ottewill, R. H., Ed. Butterworth-Heinemann: 1970; pp 7-24.
8. Egerton, R., *Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM, and AEM*. Springer Science & Business Media: 2006.
9. Marassi, R.; Nobili, F., MEASUREMENT METHODS | Structural and Chemical Properties: Scanning Electron Microscopy A2 - Garcke, Jürgen. In *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier: Amsterdam, 2009; pp 758-768.
10. Merkus, H. G., *Particle size measurements: fundamentals, practice, quality*. Springer Science & Business Media: 2009; Vol. 17.

11. Kissinger, P. T.; Heineman, W. R., Cyclic voltammetry. *J. Chem. Educ.* **1983**, 60, (9), 702.
12. Brown, J. H., Development and Use of a Cyclic Voltammetry Simulator To Introduce Undergraduate Students to Electrochemical Simulations. *J. Chem. Educ.* **2015**, 92, (9), 1490-1496.
13. Pletcher, D.; Greff, R.; Peat, R.; Peter, L. M.; Robinson, J., 6 - Potential sweep techniques and cyclic voltammetry. In *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Woodhead Publishing: 2010; pp 178-228.
14. Bontempelli, G.; Toniolo, R., MEASUREMENT METHODS | Electrochemical: Linear Sweep and Cyclic Voltammetry A2 - Garche, Jürgen. In *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier: Amsterdam, 2009; pp 643-654.
15. Dell, R.; Rand, D. A. J., *Understanding batteries*. Royal Society of Chemistry: 2001.
16. Coates, C. F., The ARC in chemical hazard evaluation. *Thermochim. Acta* **1985**, 85, 375-382.
17. Townsend, D. I.; Tou, J. C., Thermal hazard evaluation by an accelerating rate calorimeter. *Thermochim. Acta* **1980**, 37, (1), 1-30.
18. Pickard, J. M., Utilization of accelerating rate calorimetry for the characterization of energetic materials at MRC-mound. *J. Hazard. Mater.* **1983**, 7, (3), 291-302.
19. Townsend, D. In *Accelerating rate calorimetry*, I. Chem. E. Symposium Series, 1981; 1981; p 3.
20. MacNeil, D. D.; Dahn, J. R., The Reaction of Charged Cathodes with Nonaqueous Solvents and Electrolytes: I. $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148, (11), A1205-A1210.
21. Kim, G.-Y.; Dahn, J. R., ARC Studies of the Effects of Electrolyte Additives on the Reactivity of Delithiated $\text{Li}_{1-x}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ and $\text{Li}_{1-x}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ Positive Electrode Materials with Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, 161, (9), A1394-A1398.
22. Jiang, J.; Dahn, J. R., ARC studies of the thermal stability of three different cathode materials: LiCoO_2 ; $\text{Li}[\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$; and LiFePO_4 , in LiPF_6 and LiBoB EC/DEC electrolytes. *Electrochem. Commun.* **2004**, 6, (1), 39-43.

23. MacNeil, D. D.; Trussler, S.; Fortier, H.; Dahn, J. R., A novel hermetic differential scanning calorimeter (DSC) sample crucible. *Thermochim. Acta* **2002**, 386, (2), 153-160.

Chapitre 5: ARC Study of LiFePO_4 with different morphologies prepared via three synthetic routes

Soumia EL Khakani¹, Dominic Rochefort¹ and Dean D. MacNeil^{1,2}

¹Département de Chimie, Université de Montréal, CP6128 Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, Canada H3C 3J7

²Energy Mining and Environment, National Research Council Canada, 1200 Montreal Road, Ottawa, Ontario, Canada K1A 0R6

Keywords: Lithium-ion batteries, LiFePO_4 , Thermal stability, Accelerating Rate Calorimetry, surface area, LiPF_6 .

Ce chapitre a été rédigé sous forme d'un article qui a été publié le 22 avril 2016 : *Journal of The Electrochemical Society*, 2016,163 (7), A1311

5.1 Mise en contexte :

L'intérêt du matériau (LiFePO_4) réside dans sa capacité spécifique assez élevée en comparaison avec les autres matériaux de cathodes. Bien que son potentiel opérationnel reste plus bas que ses compétiteurs, il présente l'avantage d'être compatible avec les électrolytes conventionnels communément utilisés. Cette compatibilité est reflétée aussi bien au niveau électrochimique (potentiel) qu'au niveau chimique (réactivité). En effet, LiFePO_4 a été classifié dans des études précédentes parmi les cathodes les plus stables vis-à-vis de ces électrolytes. Cependant, la majorité des études ont été réalisées sur LiFePO_4 issu d'une seule voie synthétique; notamment la voie de l'état solide. Par ailleurs, l'effet de la surface spécifique et de la taille des particules, des matériaux de cathodes, sur leur stabilité thermique a été également rapporté pour différentes cathodes. Nous nous sommes donc intéressés à examiner cet effet pour LiFePO_4 . Trois échantillons de LiFePO_4 préparés par trois méthodes différentes font l'objet de cette étude.

5.2 Abstract:

We report on the thermal stability of lithium iron phosphate (LiFePO_4) cathode material as investigated by accelerating rate calorimetry (ARC). LiFePO_4 (LFP) was prepared using three different synthetic methods, namely, solid state (P1), hydrothermal (P2) and molten state (P3) and have different particle sizes (in the range of ~ 100 nm - 3 μm) and different surface areas (in the range of ~ 6 - 14 m^2 g^{-1}). The thermal stability was evaluated, prior and after charging LiFePO_4 , in the presence of either carbonate solvents (ethylene carbonate (EC): diethyl carbonate (DEC) (1:2 v/v)) or electrolyte (1 M LiPF_6 in above solvent). In the presence of the electrolyte, LiFePO_4 is shown to be stable up to 280 $^\circ\text{C}$ or 220 $^\circ\text{C}$ for uncharged or charged cathode materials, respectively. The surface area of LiFePO_4 is found to affect the initial self-heating rate (SHR) of the charged materials reaction with the electrolyte, while the presence of the LiPF_6 salt reduces significantly the SHR of the

combustion reaction of carbonates solvent initiated by the oxygen released from the cathodes; forming $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ at elevated temperatures.

5.3 Introduction:

Electrically powered Vehicles (EVs) continue to attract an ever increasing interest for the replacement of fossil fuel powered cars, contributing thereby to a lowering of greenhouse gas emissions from the transportation sector.¹ Among viable power sources, Lithium-Ion Batteries (LIBs) have been selected as the candidate of choice for powering EVs, mainly because of their high energy density,²⁻⁵ which is related to the choice of cathode materials. Spinel LiMn_2O_4 and layered LiMO_2 (with $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) oxides constitute two materials that have been widely integrated into commercial batteries.⁶⁻⁹ However, in the case of LiCoO_2 , the reversible capacity (which is determined by the amount of Li^+ ions that can be inserted/extracted reversibly) is rather limited by the structural stability of the material.¹⁰ Additionally, capacity fading in LiMn_2O_4 at high temperature is an issue.^{11,12} Moreover, some of the metal oxide cathode materials have been shown to exhibit an initial thermal instability at temperatures as low as 90 °C.¹³ The thermal instability of LIBs and its associated hazards (fires, and/or explosions) raise the issue of public safety when it comes to the daily usage of large LIBs within the transportation sector. To overcome these limitations, lithium iron phosphate LiFePO_4 (LFP) stands out by the combination of desirable properties including environmental friendliness, high capacity, good cyclability and excellent reversible capacity.^{14,15} From the extensive work devoted to LiFePO_4 , it was shown that short diffusion paths are needed to maximize the amount of Li^+ being exchanged in the charge/discharge process.¹⁶ This calls for LiFePO_4 materials with controllable microstructure and smaller grain size. In fact, depending on the synthesis method used, different LiFePO_4 particle sizes can be obtained. While solid state reactions generally yield LiFePO_4 particles in the micrometer range,^{17,18} hydrothermal syntheses have been shown to grow finer LiFePO_4 particles (submicrometer range).^{19,20} Finally, the

molten state synthetic method for LiFePO_4 , which has been pioneered by our laboratory,^{21,22} yields large size LiFePO_4 ingots. Such ingots can be subsequently subjected to grinding to tailor at will the particle size of the active material.

Recent fire incidents in the field^{23,24} have urged the need for a better understanding of the thermal stability of all LIBs components. For cathode materials, a particular interest is to investigate how the particle size of the cathode material can affect its thermal stability. In the case of LiCoO_2 cathodes, the particle size was reported to affect significantly their reactivity at elevated temperatures.²⁵ For LiFePO_4 , this effect has been studied only by Jiang *et al.* for relatively large particle sizes (in the 3-15 μm range) using accelerating rate calorimetry (ARC).²⁶ Only a small sensitivity of LiFePO_4 to thermal abuse has been observed as the particle size is decreased.

In this paper, we report a comparative study on the thermal stability of LiFePO_4 cathodes having a particle size covering a range of ~ 100 nm to ~ 3 μm . The LiFePO_4 samples are synthesized by three methods, namely solid-state reaction (P1), hydrothermal (P2) and molten state (P3). The synthesized LiFePO_4 samples are first delithiated electrochemically in coin cells, subsequently, their thermal behavior is studied using ARC under various conditions. We focus our investigation on the effect of LiFePO_4 surface area on the initial self-heating rate (SHR) as well as the effect of LiPF_6 salt on the thermal stability of the studied systems.

5.4 Experimental:

Two different commercial carbon-coated LiFePO_4 samples were obtained from Phostech Lithium Inc.: energy grade (P1) and power grade (P2) LiFePO_4 . P1 was synthesized via solid-state reaction¹⁷ while P2 was prepared by hydrothermal method.²⁷ A third carbon-coated LiFePO_4 (P3) was prepared in our laboratory, via a molten state method, according to the procedure described elsewhere.^{21,22} LiCoO_2 (LCO- Sigma Aldrich) was used as

received to provide a thermal stability comparison of a well-studied cathode against the olivine materials. The particle size distribution (PSD) was performed using a Microtrac S-3500 (Microtrac Inc.) particle size analyzer. Scanning electron microscopy (SEM) was also used to characterize the morphology of LiFePO_4 samples. To this end, we have used a JEOL scanning electron microscope equipped with a field-emission gun (JEOL JSM 76100 TFE- FEG-SEM). The crystalline structure of the olivine materials was characterized using either a Bruker D8 Discover equipped with $\text{Cu K}\alpha$ radiation or a Siemens D500 diffractometer equipped with cobalt X-ray tube using $\text{Co K}\alpha$ wavelength. The specific surface area was determined using the single point Brunauer-Emmett-Teller (BET) method on a Micromeritics Gemini 2380 instrument. Prior to the BET measurements, the samples were degassed at $300\text{ }^\circ\text{C}$ for one hour.

Accelerating rate calorimetry (ARC) was used to study the thermal stability of our samples. All ARC samples consisted of a mixture made of the active material, binder and conductive carbon additive, typical of electrodes found in LIBs. Composite electrodes were tested as prepared (lithiated; discharged state) and after electrochemical delithiation in coin cells (charged state). To prepare the composite electrode, the active material (LiFePO_4) was mixed with 10 wt.% of conductive carbon (Timcal EBN1010) and 10 wt.% of polyvinylidene difluoride (PVDF) (5 wt.% in n-methyl pyrrolidinone; NMP). An additional volume of NMP was added to form a slurry that was mixed for three hours in a Turbula mixer. The slurry was then poured in a ceramic bowl and dried for about 48 hours at $85 \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$ under dry air to evaporate the NMP. The resulting solid was ground in a mortar and passed through a $300\text{ }\mu\text{m}$ mesh sieve. The sieved powder was then pressed into ~ 1 mm-thick pellets using about 310 ± 10 mg of the electrode powder. Batteries were assembled in an argon-filled glove box (MBraun LABmaster) using standard 2032 coin-cells hardware (Hohsen), Celgard-2200 separators, electrolyte and lithium foil as both the counter and reference electrode. The electrolyte used was 1 M LiPF_6 in ethylene carbonate/diethyl carbonate EC/DEC (1:2, v/v) from UBE Industries Ltd.. After assembly, the cells were charged at $60\text{ }^\circ\text{C}$ on a VMP electrochemical station (Biologic, France) with the EC-Lab software using a constant current corresponding to a C/20 C-rate (based on theoretical

capacity of LiFePO_4 *i.e.* 170 mAh g^{-1}) up to 4 V vs. Li^+/Li (for LiFePO_4) and 4.2 V vs. Li^+/Li (for LiCoO_2). A subsequent signature-charge test was performed to stabilize the voltage of the cell at the upper voltage and ensure a complete charge. Afterwards, the cells were transferred to the glove box and carefully opened to recover the pellets.

To prepare ARC samples of charged materials, the cathode pellets were ground, rinsed with dimethyl carbonate (DMC, from UBE) to remove residual electrolyte and dried under vacuum in the antechamber of the glove box without any exposure to ambient air as described previously in reference.²⁸ Approximately 250 mg of dry material (charged or uncharged) and a known amount of electrolyte or solvent were loaded into stainless steel ARC bombs, which were then welded shut using Tungsten Inert Gas (TIG) welding following the procedure detailed in reference.²⁹ ARC tests were then performed in the calorimeter (Columbia Scientific) by heating the samples at a $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ rate from 50 to 350 or 400 $^\circ\text{C}$ using a $10 \text{ }^\circ\text{C}$ step, with a 10 min wait period after each heat step and a 5 min search period. Once an exothermic reaction is detected (self-heating rate (SHR) threshold $\geq 0.03 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$), the exothermic reaction is tracked, by maintaining adiabatic conditions between the sample and the calorimeter walls, until the end of the exothermic event or the set temperature limit for the experiment is reached.

5.5 Results and discussions:

Figure 5.1 shows SEM images of the three LiFePO_4 materials: P1, P2 and P3. A noticeable difference is visible with respect to their shape and size. The primary particle size decreases from sample P1 to P2 to P3. In Figure 5.1a, P1 shows large dense particles approximately 1.5 to 3.5 μm -long with defined facets. These relatively large particles are thought to be a result of the extended heat treatment time of the solid state synthetic method, which favors large crystals. Unlike the faceted morphology of P1, P2 consists of rounded and finer particles of different diameters, which tend to agglomerate into rather porous assemblies (Figure 5.1b). Such morphology is typical of hydrothermally produced LiFePO_4 .^{19,30,31}

The particle diameter of our P2 is found to range from 200 to 900 nm. The P3 sample, which results from the powderization/size reduction of LiFePO_4 ingots prepared in the molten state (P3),²¹ exhibits a finer morphology with particle diameters between 80 and 120 nm (Figure 5.1c). The particle size values determined by SEM are in agreement with the measured ones using laser diffraction (PSD), shown in Table 1, with a slight difference due to the agglomeration of the primary particles leading to an increase in measured particle size by laser diffraction. We have measured the surface area of the three carbon-coated LiFePO_4 samples, using single point BET method, and found it to be 5.8, 9.4 and $14.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for P1, P2 and P3, respectively. For comparison purposes, commercial LiCoO_2 (LCO) with a surface area of $0.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ was used.

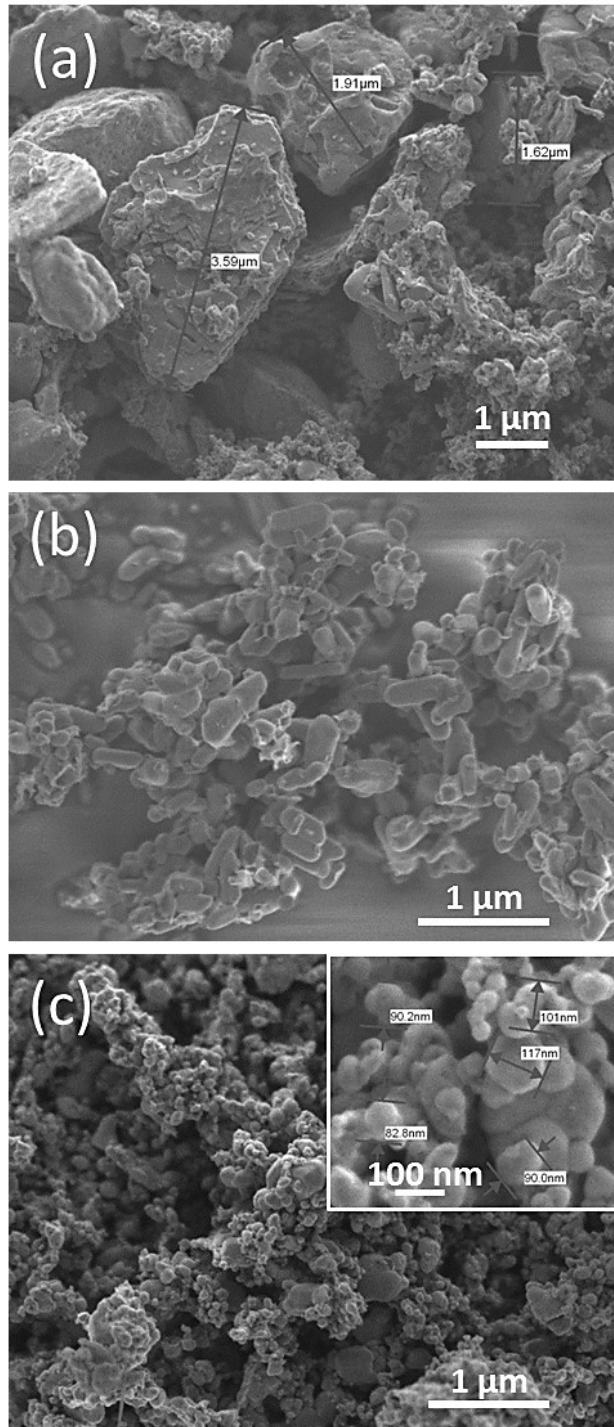


Figure 5.1: Representative SEM images of LiFePO_4 samples prepared from three different synthetic methods: (a) solid state (P1), (b) hydrothermal (P2) and (c) molten state (P3).

Figure 5.2a shows the XRD patterns of the three LiFePO_4 materials before charge (Li_1FePO_4). It is clearly seen that all of the three samples show the expected profile of LiFePO_4 in the *Pnma* space group (JCPDS 01-070-6684). No impurity associated phase was detected in the LiFePO_4 XRD patterns. Interestingly, one can note a slight broadening of the XRD peaks in the case of P3 (red curve), compared to P1 and P2, suggesting a smaller crystallite size (which corroborates well with the finer grains seen in the associated SEM image (Figure 5.1c)).

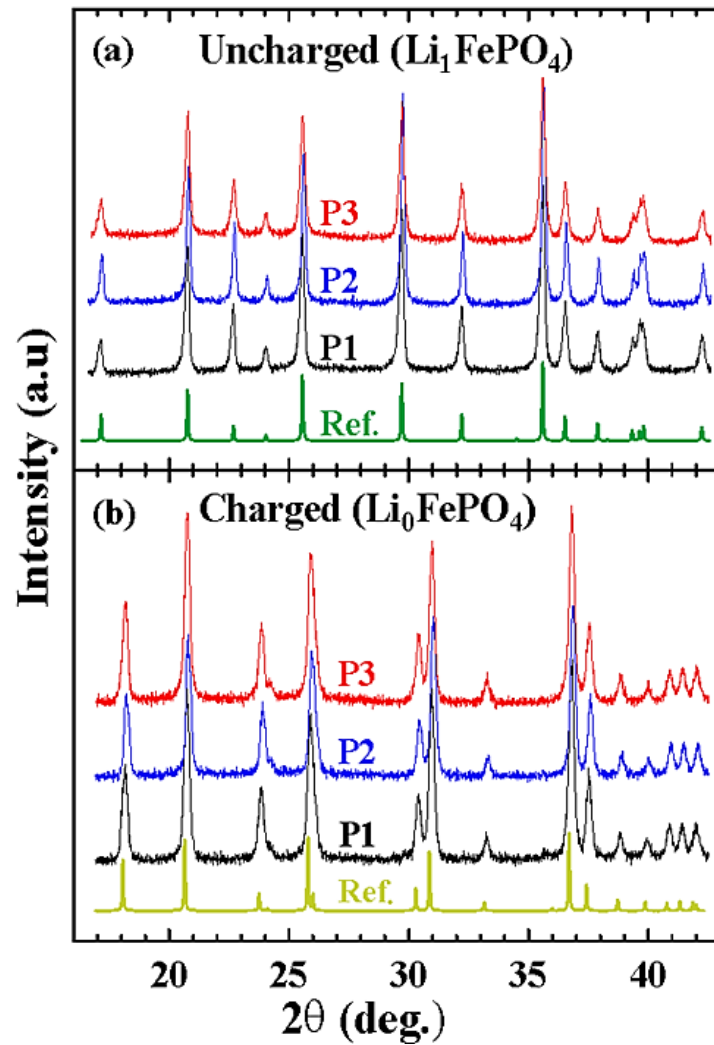


Figure 5.2: X-ray diffraction patterns of the three carbon-coated LiFePO_4 electrodes (P1, P2 and P3): (a) before charge and (b) after charging to 4 V vs. Li^+/Li .

The thermal stability was evaluated on both as-synthesized Li_1FePO_4 and delithiated Li_0FePO_4 electrode composite materials. To obtain Li_0FePO_4 , Li_1FePO_4 was electrochemically delithiated in coin cells by charging it to 4 V vs. Li^+/Li at $C/20$. At this slow C-rate, charge capacities of P1, P2 and P3 were similar ($\sim 160 \text{ mAh g}^{-1}$). LiCoO_2 was charged to 4.2 V vs. Li^+/Li under the same conditions to obtain $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ with a charge capacity of 145 mAh g^{-1} . Table 5.1 summarizes the different characteristics of the investigated cathodes, while Figure 5.3 compares the signature-charge profiles of LiFePO_4

and LiCoO_2 . The difference in the potential reached by each of the cathodes can be clearly seen as well as the delivered capacities from the first charge.

Table 5.1: Characteristics of the studied materials.

Material	Synthesis method	PSD Particle size (μm)	SEM Particle size (μm)	Surface area (m^2g^{-1})	Charge capacity (mAh g^{-1})
LiFePO_4 (P1)	Solid state	2-4	1.5-3.5	5.8	160
LiFePO_4 (P2)	Hydrothermal	0.5-1	0.2-0.9	9.4	160
LiFePO_4 (P3)	Molten state	0.2-0.3	0.08-0.1	14.1	160
LiCoO_2	Solid-State	n.a	n.a	0.4	145

In order to confirm the charged state of LiFePO_4 , X-ray diffraction was performed on the composite electrode powders after charge. Coin cells were opened in an argon-filled glovebox where the cathode pellets were recovered, ground, rinsed with DMC and dried under vacuum. Figure 5.2b shows the diffraction profiles for the three charged LiFePO_4 (Li_0FePO_4) samples confirming the full electrochemical delithiation of LiFePO_4 in agreement with the FePO_4 reference material (JCPDS 01-070-6685).

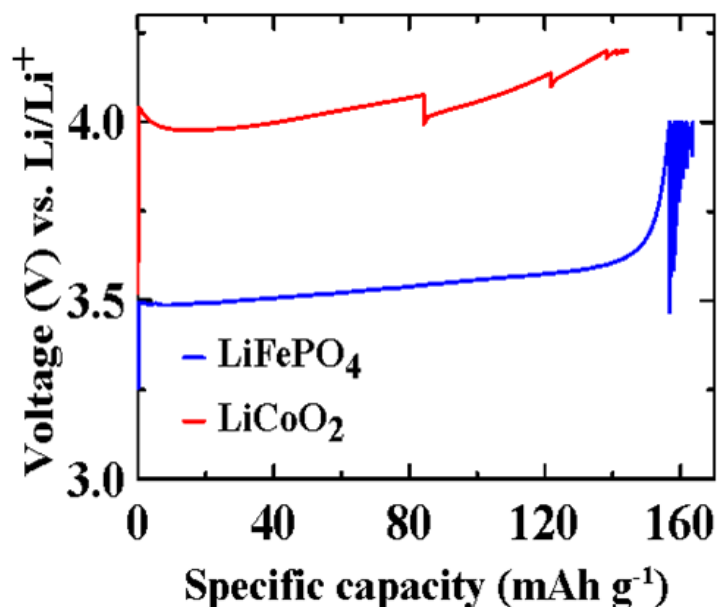


Figure 5.3: Charge profiles of half cells assembled using 1 M LiPF₆ in EC/DEC 1:2 (v/v): Li/ LiFePO₄ (blue) charged to 4 V vs. Li⁺/Li and Li/ LiCoO₂ (red) charged to 4.2 V vs. Li⁺/Li.

The ARC profiles of composite electrodes in the presence of 1 M LiPF₆ (in EC/DEC 1:2 v/v) electrolyte before and after charge are shown in Figure 5.4 (a and b, respectively). A detailed analysis of the thermal stability of LiCoO₂ has been performed elsewhere,²⁵ but overall there is a clear difference between the thermal profiles of LiCoO₂ and LiFePO₄ (Figure 5.4a). In the presence of the electrolyte, LiCoO₂ begins to decompose exothermically near 250 °C, while LiFePO₄ decomposes at a minimum temperature of 280 °C (for P3) with significantly lower maximum self-heating rates (SHRs) compared to LiCoO₂. This difference in onset temperature between uncharged LiCoO₂ and LiFePO₄ highlights the differences between the thermal stability of the two uncharged cathode materials in the electrolyte. A closer look into individual LiFePO₄ ARC curves reveals that both P1 and P2 start their decomposition at 300 °C, whereas P3 has a relatively lower onset temperature of 290 °C. This difference could be due to the effect of the PVDF binder within this sample, as PVDF binder has been reported to lower the onset temperature of the reaction of LiFePO₄ in the ARC.²⁶ As P3 has a higher surface area (compared to P1 and

P2), more PVDF would be accessible for thermal decomposition, within the adiabatic environment, thus lowering its onset temperature in the ARC.

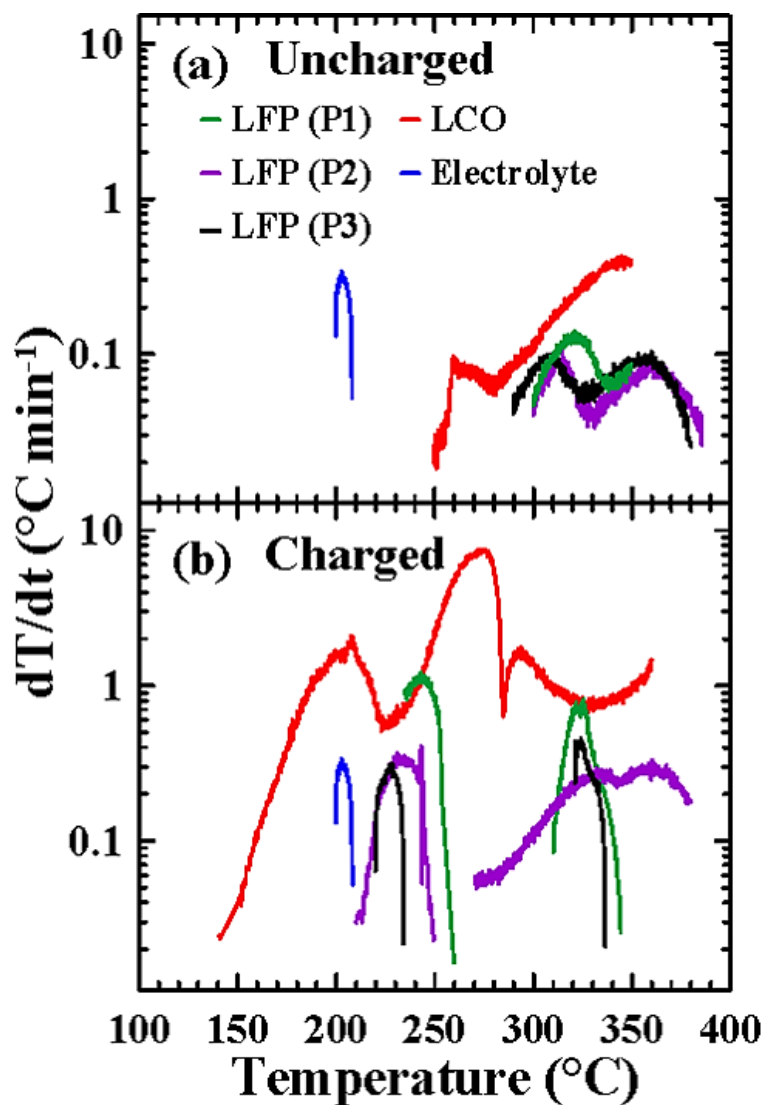


Figure 5.4: ARC profiles of composite electrodes in the presence of 1 M LiPF_6 in EC/DEC 1:2 (v/v) (a) before and (b) after charge.

Figure 5.4b details the ARC profiles of charged materials in the presence of 1 M LiPF_6 (in EC/DEC) electrolyte. One can note that the onset temperature of thermal decomposition

for all charged samples is significantly shifted to lower temperatures (by ~ 110 °C) compared to uncharged materials, confirming the expected higher reactivity of charged systems. When comparing LiCoO_2 with LiFePO_4 , Figure 5.4b shows the significant difference between their respective maximum self-heating rates (five times higher for LiCoO_2) and onset temperature (220 °C vs. 150 °C), which is in agreement with the literature.³² Under these test conditions, LiCoO_2 exhibits one continuous exothermic thermal decomposition over the temperature range tested, whereas the various LiFePO_4 samples do not have one fully sustainable reaction. For LiFePO_4 , the first reaction initiates near 220 °C, while the other starts near 270 °C. The low temperature reaction is critical to the safety of a battery system and, for LiFePO_4 , this takes place at a temperature near the decomposition of the LiPF_6 electrolyte alone (~ 200 °C). This first reaction is likely a surface reaction, during which the electrolyte decomposes on the surface of the electrode material. The apparent onset temperatures of this reaction (see Figure 4b) are different for the three LiFePO_4 samples. This is mainly due to the method and parameters that control the way that the ARC performs its measurement. As mentioned above, the ARC works in a heat-wait-search mode where a sample is heated to an initial temperature at a predefined rate (5 °C min^{-1} used here), then it waits for a defined time (10 min) and finally it searches (5 min) for an exotherm (*i.e.* $\text{SHR} > 0.03$ °C min^{-1}). If a reaction does not produce a SHR that is above the set detection limit, the ARC repeats the heat-wait-search process until a self-heating reaction is detected or the stop temperature of the experiment is reached. For self-heating to be detected during the search time, the reaction inside the sample must produce enough heat to overcome the heat capacity of the sample to develop a temperature rise over the calorimeter's ambient temperature, as $\Delta T = q_{\text{tot}}/C_{\text{tot}}$ (where ΔT is the rise in temperature, q_{tot} is the total heat of the reaction and C_{tot} is the total heat capacity of the system). In the case of P1, raw data show a SHR of 0.018 °C min^{-1} at 220 °C. As for P2, the reaction starts 10 °C lower with a SHR of 0.029 °C min^{-1} . Since the initial SHRs of these two reactions are below the set detection limit, the samples are then heated to the next temperature step, providing a larger SHR for detection at the next temperature step (10 °C higher). Ideally, lowering the SHR detection limit of the ARC would enable the tracking

and comparison of all samples. However, this leads to many non-sustainable exothermic events. For systems with low reactivity, such as LiFePO_4 , larger loads or sample holders with lower heat capacities would have to be used in order to see a full continuous exothermic reaction.

The initial SHR for this reaction are 0.018, 0.029 and 0.063 $^\circ\text{C min}^{-1}$ respectively for P1, P2 and P3. This variation follows the variation of the surface areas of LiFePO_4 within the studied samples. Clearly, higher surface areas lead to higher initial SHR values due to the larger contact surface between the electrolyte and the electrode resulting in a faster reaction reflected here by a high initial SHR. As the reaction progresses, the differences become less important. In fact, P1 shows the highest peak SHR value, but this is due to the buildup of heat caused by the delayed detection of the self-heating detailed above. This phenomenon has been discussed by MacNeil *et al.* in the study of LiCoO_2 .²⁵ Table 5.2 summarizes the calculated heats q_1 , using equation 5.1, of the low temperature reaction (corresponding to ΔT_1) between LiFePO_4 electrode materials and LiPF_6 . The thermal energy released during the reaction, q , is determined by

$$q = \Delta T * C_p^s, \quad \text{Eq. 5.1}$$

Where C_p^s is the heat capacity of the system. C_p^s is determined by,

$$C_{sp} = \sum m_i C_{pi}, \quad \text{Eq. 5.2}$$

Where

$$C_p^s (\text{J K}^{-1}) = C_{pLFP} (\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}) * m_{LFP} (\text{g}) + C_{pEL} (\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}) * m_{EL} (\text{g}) + C_{pSH} (\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}) * m_{SH} (\text{g}) \quad \text{Eq. 5.3.}$$

In equation 5.3 C_{pLFP}/m_{LFP} is the heat capacity/mass of the charged LiFePO_4 electrode, C_{pEL}/m_{el} is the heat capacity/mass of the electrolyte and C_{pSH}/m_{SH} is the heat capacity/mass of the sample holder. The heat capacity values used were $0.70 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ for LiFePO_4 , $1.50 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ for the electrolyte and $0.46 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ for the stainless steel sample holder.^{28,33} For LiCoO_2 , the same equations are used with a heat capacity of $1 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$. It is clear that the thermal energy released from LiFePO_4 based samples remains very small compared to that released by LiCoO_2 .

Table 5.2: Calculated heats of the initial reaction of electrode materials with the electrolyte.

Sample	$C_p \text{ (J K}^{-1}\text{)}$	$\Delta T \text{ (K)}$	$q \text{ (J g}^{-1}\text{)}$
P1	0.80	25.8	82.5
P2	0.80	40.3	127.7
P3	0.79	15.7	49.5
LiCoO₂	0.89	97.0	329.9

To further investigate the initial surface driven reaction of LiFePO_4 with the electrolyte, it is relevant to evaluate the effect of electrolyte amount on LiFePO_4 reactivity for a given surface area. We chose to concentrate on the smallest surface area sample (P1) and vary the added amount of the electrolyte in ARC measurements up to $280 \text{ }^\circ\text{C}$ (the first reaction). Figure 5.5 shows the self-heating of 250 mg of P1 to which either 50, 100 and 200 mg of 1 M LiPF_6 (in EC/DEC 1:2 v/v) was added. The onset temperature of the reaction moved towards slightly lower values (from 230 to $220 \text{ }^\circ\text{C}$) when the amount of the added electrolyte is increased from 50 to 200 mg. When the electrolyte becomes more dominant in the sample, the onset temperature gets closer to that of the decomposition of the

electrolyte alone (~ 200 °C). One can note a significant difference in the SHR between the sample with 50 mg of electrolyte (black line in Figure 5.5) and the one with 100 mg (red line). However, this trend does not seem to be maintained with respect to the increase in weight of electrolyte. In fact, a slight decrease in the SHR is noticeable between the 100 and 200 mg of LiPF_6 samples (red and green line, respectively). This could be due to the decomposition of the free LiPF_6 in the sample that slows down the SHR of the reaction, due to the creation of a polymeric film.²⁵ Interestingly, the decomposition of the electrolyte alone occurs at a significantly lower temperature (35 °C lower) than the 100 mg sample containing LiFePO_4 (blue and red lines respectively). This suggests that the presence of LiFePO_4 benefits the safety of the whole system. As the amount of electrolyte added to a battery system is closely monitored, it is critical that an optimal amount of electrolyte should be used. For safety issues, large amounts of the electrolyte are likely to compromise the safety of the whole battery.

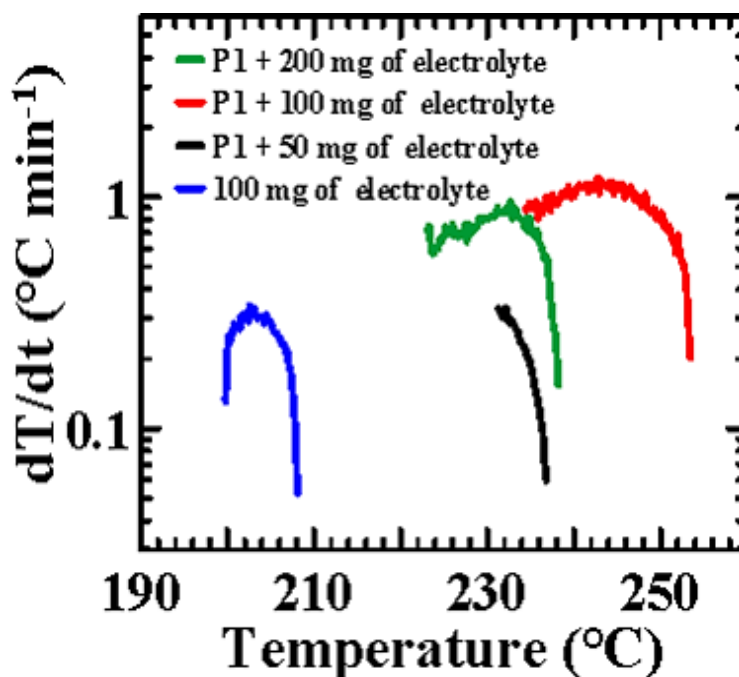


Figure 5.5: Effect of the amount of LiPF_6 electrolyte on the thermal stability of charged LFP (P1) electrodes between 50 and 280 °C

In a previous ARC study on metal oxide cathodes, it was shown that the addition of LiPF_6 salt to the carbonate solvent suppressed the thermal decomposition of the cathode material.³² To investigate this effect within LiFePO_4 , we have analyzed charged samples alone, in pure solvent (EC/DEC 1:2 v/v) or within the electrolyte (1 M LiPF_6 in EC/DEC 1:2 v/v), at the same ratio. Panels a, b and c of Figure 5.6 correspond respectively to P1, P2 and P3 samples. We present in each panel the ARC profiles of the charged material alone (black curve), in pure EC/DEC solvent (red curve) and in the presence of electrolyte (green curve). For comparison purposes, the ARC signature of the electrolyte alone is shown in blue within each panel. It is important to recall that EC/DEC solvent has an endothermic reaction around 240 °C that cannot be seen in the ARC.²⁶ For both P2 and P3 (Figure 5.6 b and c, respectively), the behavior is almost identical and the reaction of the charged material with the electrolyte occurs at a lower temperatures compared to that of LiFePO_4 with the pure carbonates solvent. This is in contrast to the phenomenon occurring in metal oxide cathodes.²⁸ However, the presence of the salt does reduce considerably the peak SHR of the reaction. This is due to the polymeric substance that has been found to form when electrolyte is heated to elevated temperature, which deposits on the surface of the electrode, hindering the decomposition pathway and thus lowering the observed self-heating rate.²⁵ Additionally, the maximum SHR value of LiFePO_4 with the solvent occurs at the same temperature as that of the charged material alone (if not higher), as the decomposition of LiFePO_4 is required before the solvent reacts. On the other hand, this reaction (red curve) seems to take place more easily (*i.e.* at lower temperature) for P3, as the solvent is in contact with more cathode material. In contrast to P3, Figure 5.6a shows a different behavior for P1, with a very small exothermic reaction of LiFePO_4 with the pure solvent at a higher temperature compared to P2 and P3. The low surface area of P1 could explain this behavior as a smaller area of contact between the carbonate solvent and the cathode material results in less solvent combustion that is triggered by the release of oxygen from LiFePO_4 .

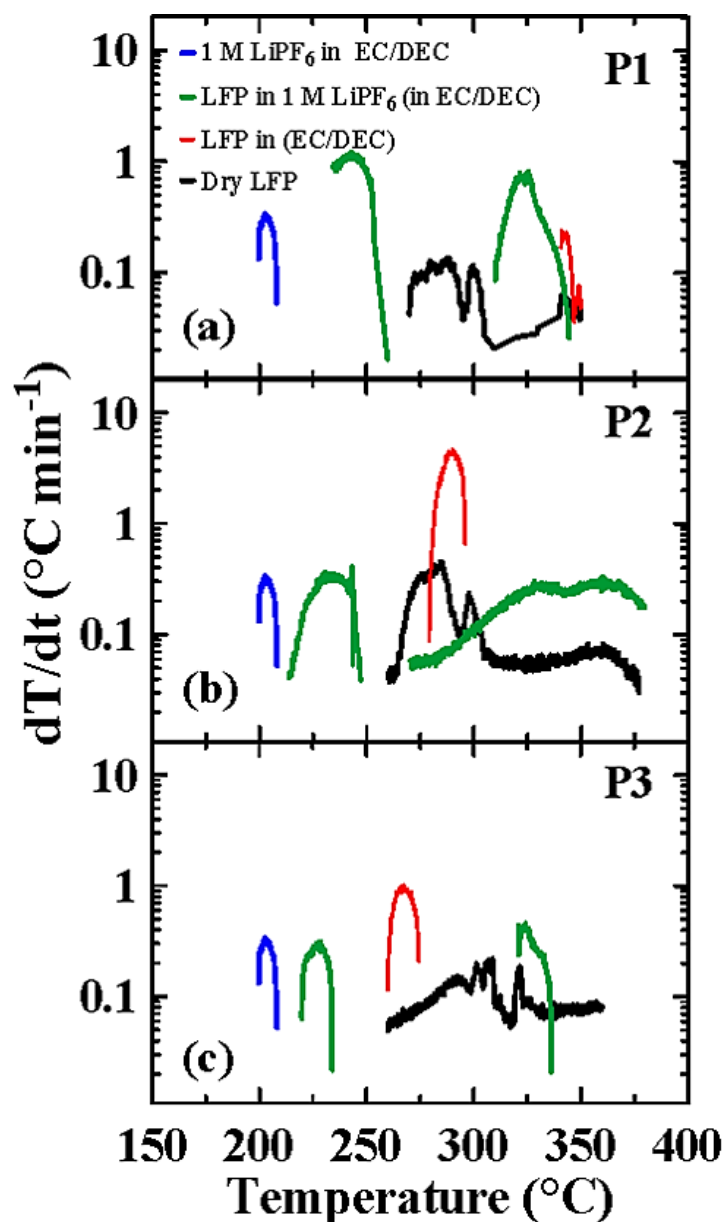
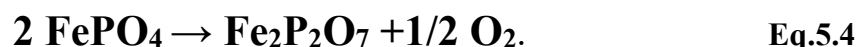


Figure 5.6: Comparison of the ARC profiles of charged LiFePO_4 electrodes indicated for the three synthetic methods (a) P1, (b) P2, and (c) P3. In each panel, black curve: LiFePO_4 alone (dry), red: LiFePO_4 in presence of the EC/DEC solvent only and green: LiFePO_4 in the presence of 1 M LiPF_6 electrolyte in EC/DEC.

In order to identify the resulting products after thermal decomposition of LiFePO_4 and confirm the release of O_2 , XRD analysis were performed on ARC samples after they

underwent heat treatment up to 400 °C. Figure 5.7 shows the XRD patterns of P1, P2 and P3 after ARC test of charged materials in the presence of the electrolyte (Figure 5.7a) and charged materials alone (Figure 5.7b). Regardless of the surface area of LiFePO₄ or ARC samples composition, the XRD spectra reveal the full decomposition of FePO₄ into Fe₂P₂O₇ with oxygen release according to equation 5.4,



This explains the combustion of the electrolyte components at high temperatures. During ARC tests up to 400 °C of charged LiFePO₄, iron (III) in FePO₄ is shown to reduce to iron (II) forming Fe₂P₂O₇ (equation 4). The reducing conditions, ensured by the presence of carbon in the electrode material, electrolyte solvent and the high temperature lead to the reduction of Fe³⁺ and the formation of the more stable ferrous compound (Fe₂P₂O₇). A comparable transformation has been reported in previous papers.^{34,35} This stability depends directly on the stability of the oxy-phosphorus anion itself. Iron ion is in its preferable octahedral environment, in both FePO₄ and Fe₂P₂O₇, with oxidation states that are equivalently stable from a fundamental point of view (3d⁵ for Fe³⁺ and 3d⁵4s¹ for Fe²⁺, respectively in FePO₄ and Fe₂P₂O₇). This decomposition of FePO₄ does not depend upon the initial surface area as it occurs at roughly the same temperature for the three samples (~250 °C) since it involves structural properties rather than morphological characteristics.

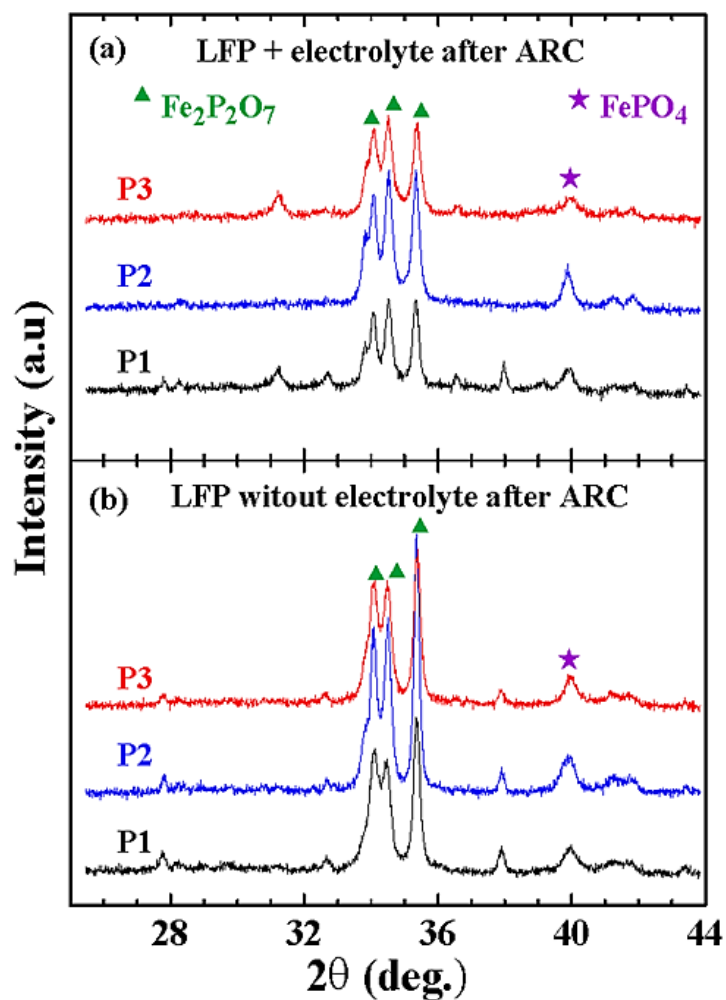


Figure 5.7: XRD spectra of charged LiFePO_4 electrodes after the full thermal reaction in ARC (up to 400 °C) for (a) LiFePO_4 in presence of LiPF_6 electrolyte, and (b) LiFePO_4 without any electrolyte.

5.6 Conclusions:

In conclusion, we have performed a systematic study of the thermal stability of three LiFePO_4 cathode materials prepared via solid-state, hydrothermal and molten-state synthesis methods in order to compare their thermal stability. The LiFePO_4 samples have different particle sizes and different surface areas (ranging from 5.8 to 14.1 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$). Our

results demonstrated that LiFePO_4 cathodes have, overall, a comparable reactivity regardless of synthesis method or surface area and that the thermal stability of the LiFePO_4 cathodes is superior to that of LiCoO_2 ; a commonly used cathode in Lithium-ion batteries. Not only are the self-heating rates (SHR) of LiFePO_4 cathodes found to be significantly lower than those of LiCoO_2 , but the onset-temperature of thermal degradation of charged LiFePO_4 was shown to be higher than that of LiCoO_2 by ~ 70 °C. More interestingly, the initial self-heating rate of the surface reaction between LiFePO_4 electrodes and the electrolyte at low temperature (near 220 °C), depends significantly on the surface area of LiFePO_4 . A high surface area of LiFePO_4 is found to result in a high initial self-heating rate of the reaction due to a more efficient contact between the electrode material and the electrolyte. Upon reaching higher temperatures (≥ 250 °C), the LiFePO_4 charged cathodes were shown to decompose into $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ with oxygen release. The self-heating rate of the combustion of the solvent, triggered by this oxygen release, is lowered by the presence of the LiPF_6 salt. Synthesizing LiFePO_4 via different synthetic methods does not affect its thermal stability in a drastic way in contrast to that of metal oxide cathodes. This should provide battery cell manufacturers increased confidence that all potential LiFePO_4 material, regardless of its source, will have similar thermal characteristics, thus concentrating their efforts on LiFePO_4 performance and electrode manufacturability.

Acknowledgments:

We acknowledge the support of Phostech Lithium, especially of G. Liang for providing materials and M. Gauthier for fruitful discussions during the course of this work. We also acknowledge the support of Fonds de recherche du Québec en nature et technologies (FRQ-NT) for financial support of this work under their program for the reduction of greenhouse gases.

5.7 References:

1. C. Raux and M. H. Lee-Gosselin, *Energy Efficiency*, **3** (2), 111-113 (2010).
2. V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, and D. Aurbach, *Energy Environ. Sci.*, **4** (9), 3243-3262 (2011).
3. Y. Nishi, *J. Power Sources*, **100** (1–2), 101-106 (2001).
4. T. Ohzuku and R. J. Brodd, *J. Power Sources*, **174** (2), 449-456 (2007).
5. B. Scrosati and J. Garche, *J. Power Sources*, **195** (9), 2419-2430 (2010).
6. K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **15** (6), 783-789 (1980).
7. D. Guyomard and J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **139** (4), 937-948 (1992).
8. R. Bittihn, D. Hoge, and R. Herr, 1992.
9. T. Yamahira. Sony Corporation (Tokyo, JP) 1998.
10. D. Aurbach, B. Markovsky, A. Rodkin, E. Levi, Y. S. Cohen, H. J. Kim, and M. Schmidt, *Electrochim. Acta*, **47** (27), 4291-4306 (2002).
11. B. Markovsky, A. Rodkin, Y. S. Cohen, O. Palchik, E. Levi, D. Aurbach, H. J. Kim, and M. Schmidt, *J. Power Sources*, **119–121** 504-510 (2003).
12. B. Deng, H. Nakamura, and M. Yoshio, *J. Power Sources*, **180** (2), 864-868 (2008).
13. Y. Wang, J. Jiang, and J. R. Dahn, *Electrochem. Commun.*, **9** (10), 2534-2540 (2007).
14. Y. Wang, P. He, and H. Zhou, *Energy Environ. Sci.*, **4** (3), 805-817 (2011).
15. L. X. Yuan, Z. H. Wang, W. X. Zhang, X. L. Hu, J. T. Chen, Y. H. Huang, and J. B. Goodenough, *Energy Environ. Sci.*, **4** (2), 269-284 (2011).
16. A. Yamada, S. C. Chung, and K. Hinokuma *J. Electrochem. Soc.*, **148** (3), A224-A229 (2001).
17. A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (4), 1188-1194 (1997).
18. H. Huang, S.-C. Yin, and L. F. Nazar, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4** (10), A170-A172 (2001).

19. S. Yang, P. Y. Zavalij, and M. Stanley Whittingham, *Electrochem. Commun.*, **3** (9), 505-508 (2001).
20. L. Cheng, G. Liang, S. El Khakani, and D. D. MacNeil, *J. Power Sources*, **242** 656-661 (2013).
21. D. D. MacNeil, L. Devigne, C. Michot, I. Rodrigues, G. Liang, and M. Gauthier, *J. Electrochem. Soc.*, **157** (4), A463-A468 (2010).
22. M. Gauthier, C. Michot, N. Ravet, M. Duchesneau, J. Dufour, G. Liang, J. Wontcheu, L. Gauthier, and D. D. MacNeil, *J. Electrochem. Soc.*, **157** (4), A453-A462 (2010).
23. P. Valdes-Dapena. CNNMoney (New York), 2013.
24. B. Wojdyla, Vol. 2015. Popularmechnics.com, 2011.
25. D. D. MacNeil, L. Christensen, J. Landucci, J. M. Paulsen, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (3), 970-979 (2000).
26. J. Jiang and J. R. Dahn, *Electrochem. Commun.*, **6** (7), 724-728 (2004).
27. G. Nuspl, C. Vogler, and J. Zuber, Germany, 2006.
28. D. D. MacNeil and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (11), A1205-A1210 (2001).
29. D. D. MacNeil, S. Trussler, H. Fortier, and J. R. Dahn, *Thermochim. Acta*, **386** (2), 153-160 (2002).
30. B. Ellis, W. H. Kan, W. R. M. Makahnouk, and L. F. Nazar, *J. Mater. Chem.*, **17** (30), 3248-3254 (2007).
31. K. Dokko, S. Koizumi, H. Nakano, and K. Kanamura, *J. Mater. Chem.*, **17** (45), 4803-4810 (2007).
32. J. Jiang and J. R. Dahn, *Electrochem. Commun.*, **6** (1), 39-43 (2004).
33. J. Nanda, S. K. Martha, W. D. Porter, H. Wang, N. J. Dudney, M. D. Radin, and D. J. Siegel, *J. Power Sources*, **251** 8-13 (2014).
34. M. Tamaru, S. C. Chung, D. Shimizu, S.-i. Nishimura, and A. Yamada, *Chem. Mater.*, **25** (12), 2538-2543 (2013).

35. G. M. Nolis, F. Omenya, R. Zhang, B. Fang, S. Upreti, N. A. Chernova, F. Wang, J. Graetz, Y.-Y. Hu, C. P. Grey, and M. S. Whittingham, *J. Mater. Chem.*, **22** (38), 20482-20489 (2012).

Chapitre 6 : Thermal stability of high voltage $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ cathode material synthesized via a sol-gel method

Soumia EL Khakani¹, Dominic Rochefort¹ and Dean D. MacNeil^{1,2}*

¹Département de Chimie, Université de Montréal, C.P. 6128 Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, Canada H3C 3J7

²Energy Mining and Environment, National Research Council Canada, 1200 Montreal Road, Ottawa, Ontario, Canada K1A 0R6

Keywords: Lithium-ion batteries, Spinel cathode, ARC, Thermal stability, $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$, thermal runaway.

Ce chapitre a été rédigé sous forme d'un article qui a été publié le 10 Mars 2016 : *Journal of The Electrochemical Society*, 2016, 163 (6), A947.

6.1 Mise en contexte :

La présence du nickel dans $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ l'a doté d'un potentiel opérationnel élevé (~ 4.7 V qui 600 mV plus haut que le potentiel du matériau original LiMn_2O_4). Outre les avantages structuraux que présente $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ par rapport à LiMn_2O_4 , le potentiel opérationnel élevé de $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ a été particulièrement considéré comme point fort de ce matériau comparé au LiMn_2O_4 . Cette caractéristique rend ce matériau un des plus prometteur pour les applications de grande échelle des BLIs. Cependant sa stabilité thermique est peu abordée dans la littérature. Nous avons choisi de synthétiser ce matériau par la méthode sol-gel afin d'effectuer une étude de sa stabilité thermique dans cet article.

6.2 Abstract:

The thermal stability of a high-voltage spinel cathode ($\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$), synthesized via a sol-gel method, was investigated using Accelerating Rate Calorimetry (ARC) and compared to that of LiMn_2O_4 . Both cathode materials crystallize in the $\text{Fd}\bar{3}m$ space group with nearly identical surface areas ($\sim 0.65 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), but they show different microstructures and morphologies that affect their reactivity. In the presence of 1 M LiPF_6 in ethylene carbonate (EC): diethyl carbonate (DEC) (1:2 v/v) electrolyte, both materials show an exothermic surface reaction that is dependent on the cathode morphology, at relatively low temperatures (below 200 °C). The onset temperature of the self-heating reaction for $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ sample is found to be as low as 60 °C (compared to 140 °C for $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$), significantly affecting the thermal stability of a whole battery containing $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ as the cathode. The decomposition of the spinel material takes place at 195 °C for $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ and at 215 °C for $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$, with significantly higher self-heating rates for $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ than for LiMn_2O_4 . Our results show that, above 200 °C, Ni^{4+} is reduced to the more stable Ni^{2+} oxidation state and the oxygen released from the cathode during this reaction fuels the combustion of carbonate solvents.

6.3 Introduction:

In the early 1990s, extensive research was performed to develop spinel lithium manganese oxide, LiMn_2O_4 , as a practical cathode for use in lithium-ion batteries (LIBs).^{1,2} LiMn_2O_4 has the advantage of containing a readily available transition metal (Mn), resulting in lower cost with only a slightly lower gravimetric capacity compared to LiCoO_2 .^{3,4} Additionally, LiMn_2O_4 is more thermally stable than LiCoO_2 ,^{5,6} which is a key factor for improved safety within large lithium-ion cells. Finally, unlike LiCoO_2 with bi-dimensional lithium-ion (Li^+) diffusion pathways, the spinel structure offers a three-dimensional Li^+ diffusion network, allowing a higher cation mobility within the structure.⁷ All these attractive properties have led to the integration of LiMn_2O_4 cathodes into commercially available batteries for power tools, plug-in hybrid and electric vehicles (EVs).⁸ However, LiMn_2O_4 suffers from capacity fading during cycling or extended storage, especially above 55 °C.⁹⁻¹⁴ This capacity fading originates from a phase transformation from cubic to tetragonal symmetry due to the Jahn-Teller distortion of the MnO_6 octahedra around 3 V vs. Li^+/Li .^{15,16} Moreover, the presence of water traces in LiPF_6 based electrolyte leads to HF formation that accelerates manganese dissolution from the electrode into the electrolyte as a result of the disproportionation reaction of Mn^{3+} ($2 \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$).^{17,18} Proposed solutions to overcome these drawbacks include the use of electrolyte salts without fluorine (such as LiBOB) to prevent the formation of HF.¹⁹ Other groups²⁰⁻²² have proposed coating LiMn_2O_4 particles with materials that inhibit the disproportionation reaction or to use metal doping approaches, which stabilize the Mn^{3+} within the LiMn_2O_4 structure.²³⁻²⁵

Since the main issue of using LiMn_2O_4 as a cathode in LIBs is related to the concentration of Mn^{3+} in the structure, numerous studies have focussed on minimizing it through metal substitution, to obtain $\text{LiMn}_{2-y}\text{X}_y\text{O}_4$ (with X= Mg, Cr, Co, Cu or Fe).^{26,27} However, in some cases, although these substitutions improve capacity fading during cycling, they may cause the energy density to decrease.²⁷⁻²⁹ Of particular interest is Ni substitution for Mn in order to obtain $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$.³⁰ This substitution prevents the dissolution of Mn^{3+} and $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ offers a high charge/discharge voltage plateau at 4.7 V vs. Li^+/Li with a

theoretical gravimetric capacity of 147 mAh g^{-1} . This represents a significant increase in the cathode's theoretical energy density (690 Wh kg^{-1}) in comparison to LiMn_2O_4 .²⁶ The high energy density has been at the origin of significant research work aiming at mastering the synthesis of pure $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$, as it is difficult to achieve free of nickel oxide impurities.^{30,31} On the other hand, the high energy density provided by $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ is particularly relevant for reducing the number of cells required for high voltage battery packs. This will lower the weight and potentially simplify the battery management system. However, the safe operation of large cells requires thermally stable $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ cathodes. Surprisingly, so far, only few papers have reported on the thermal stability of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$.³²⁻³⁵ To date, no full systematic study on the thermal stability of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$, under adiabatic conditions, has been reported.

In this paper, we report on a comparative study of the thermal stability of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ and LiMn_2O_4 using Accelerating Rate Calorimetry (ARC). The reactivity of both materials was investigated in the uncharged and charged states, in the presence or absence of electrolyte. The study concludes with a description of the decomposition mechanism for $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ in the presence of the electrolyte at elevated temperatures with the identification of the decomposition products.

6.4 Experimental:

$\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ was synthesized using a sol-gel method based on a synthesis described elsewhere, with a slight modification.^{36,37} First, a stoichiometric mixture of manganese acetate tetrahydrate ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ from Aldrich), nickel nitrate hexahydrate ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ from Aldrich) and lithium hydroxide monohydrate ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ from Anachemia) was dissolved in distilled water. Then a small amount of carbon black was added to the mixture with an adjustment of the pH to 9-9.5 using ammonium hydroxide (NH_4OH). After stirring for 1 h at room temperature, the resulting slurry was heated to 80°C to form a viscous gel. This gel was then fired in air at 850°C for 12 hours and subsequently

annealed at 600 °C for 24 hours. The low temperature annealing prevents the formation of large particles. It has also been shown to prevent oxygen loss in the spinel structure and yield cathode materials with better electrochemical performances.³⁸ For comparison purposes, commercial LiMn_2O_4 prepared via solid-state reaction (from Chemetals) was used. The crystalline structure of the materials was characterized using a Bruker D8 Discover X-ray diffractometer equipped with $\text{Cu K}\alpha$ radiation. Their morphology was examined using a Hitachi S-4700 scanning electron microscope (SEM). The specific surface area was determined using the single point Brunauer-Emmett-Teller (BET) method on a Quantachrome Autosorb iQ series instrument. Prior to the BET measurements, the samples were degassed at 150 °C for four hours.

The thermal stability of the cathodes was investigated by performing ARC measurements on composite electrodes. Composite electrodes were tested either before charge (uncharged state: lithiated $\text{Li}_1\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$) or after electrochemical delithiation in coin cells (charged state: delithiated $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$). To prepare the composite electrode, the active material ($\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ or LiMn_2O_4) was mixed with 10 wt.% of conductive carbon (Timcal EBN1010) and 10 wt.% of polyvinylidene difluoride (PVDF) (5 wt.% in n-methyl pyrrolidinone; NMP) to form a soft slurry that was mixed for three hours in a Turbula mixer. The slurry was then poured in a ceramic bowl and dried for about 48 hours at 85 ± 3 °C under dry air to evaporate the NMP. The resulting solid was ground in a mortar and passed through a 300- μm mesh sieve. Cathodes pellets, ~ 1 mm thick, were pressed using the sieved powder. Afterwards, batteries were assembled in an argon-filled glove box (MBraun LABmaster) using standard 2032 coin cell hardware (Hohsen), Celgard-2200 separators, electrolyte and lithium foil as both the counter and reference electrodes. The electrolyte used was 1 M LiPF_6 in ethylene carbonate/ diethyl carbonate EC/DEC (1:2, v/v) from UBE Industries Ltd. After assembly, the cells were charged on a VMP electrochemical station (Biologic, France) using a constant current corresponding to a C/20 charge rate up to 4.2 V vs. Li^+/Li (for LiMn_2O_4) or 4.9 V vs. Li^+/Li (for $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$). As the cathode pellets are significantly thick, the coin cells were charged at 60 °C to compensate for Li^+ diffusion within a thick electrode. A subsequent signature-charge test was performed to stabilize the

voltage of the cell at the upper charge voltage and ensure a complete charge. Afterwards, the cells were transferred to an argon filled glove box and carefully opened to recover the pellets. To prepare ARC samples, the cathode pellet was ground, rinsed with dimethyl carbonate (DMC, from UBE) to remove residual electrolyte and dried under vacuum in the antechamber of the glove box without any exposure to ambient air, as described elsewhere.³⁹ Approximately 250 mg of the dry material (charged or uncharged) and a known amount of electrolyte or solvent were loaded into stainless steel ARC tubes, which were then welded shut using Tungsten Inert Gas (TIG) welding following the procedure detailed in reference.⁴⁰ ARC tests were then performed in the calorimeter (Columbia Scientific) by heating the samples at a 5 °C min⁻¹ rate from 50 to 350 or 400 °C using a 10 °C step, with a 10 min wait period after each heat step and a 5 min search period. Once an exothermic reaction is detected (self-heating rate (SHR) ≥ 0.03 °C min⁻¹), the exothermic reaction is tracked, by maintaining adiabatic conditions between the sample and the calorimeter walls, until the end of the exothermic event or the set temperature limit for the experiment (350 or 400 °C) is reached.

6.5 Results and discussions:

Figure 6.1 shows the XRD patterns of both materials under investigation ($\text{Li}_1\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ and $\text{Li}_1\text{Mn}_2\text{O}_4$). They both crystallize in the $\text{Fd}\bar{3}m$ space group with a disordered spinel-type structure, where both Mn and Ni cations are randomly distributed in the octahedral sites.⁴¹ For practical use in LIBs, the disordered structure is preferred over the ordered structure, as it offers a higher rate capability.⁴¹ The analysis of the XRD pattern for the synthesized $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ material did not reveal the presence of any $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ impurity (which would normally appear on the left side of the (400) diffraction peak at $2\Theta = 44^\circ$). One can notice a small peak around $2\Theta = 19^\circ$ that cannot be attributed to any of the most common impurities for spinel cathode materials. The material under study has previously shown good cycling and electrochemical properties³⁷, thus it is unlikely that this peak in the diffraction profiles affects the purity, performance or thermal stability of the material. The peak widths of the

XRD spectra suggest a difference in crystallite size for each material. In fact, using the Scherrer equation for the most intense diffraction peaks, leads to a crystallite size of ~ 22 and 55 nm for $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ and LiMn_2O_4 , respectively.

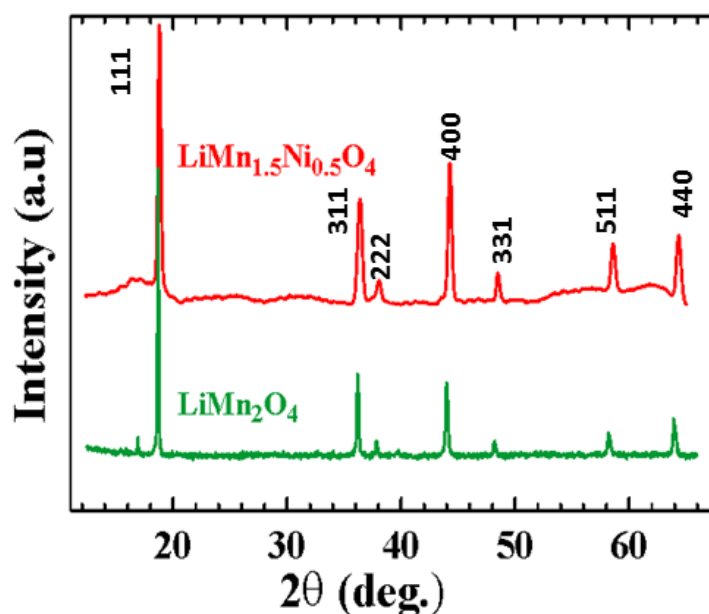


Figure 6.1: X-ray diffraction patterns of as-synthesized $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ and as-received LiMn_2O_4 samples.

The morphology of both materials was examined through SEM. Figure 6.2 (a and b) shows the respective SEM micrographs of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ and LiMn_2O_4 . The synthesized $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ material consists of an agglomeration of faceted sub-micron particles with sizes ranging from 150 to 620 nm. These $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ particles assemble into a random, porous three-dimensional structure; that is quite typical for the sol-gel synthetic method.⁴² In contrast, LiMn_2O_4 (Figure 6.2b) is found to consist mainly of large (~ 10 - 30 μm in size), dense agglomerates. However, closer examination of these large agglomerated reveals that they consist of smaller nanoparticles (in the 50-300 nm range), as shown in the inset of Figure 6.2b. In addition, much finer LiMn_2O_4 nanostructures are seen to accumulate between

the large agglomerations or to sprout up from the surface of the particles. BET surface area measurements gave nearly identical values (0.63 and $0.67 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for LiMn_2O_4 and $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$, respectively), even if their individual morphology is quite different. Thus, the finer nanostructures present in LiMn_2O_4 is responsible for a surface area that is comparable to that of the porous $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ material.

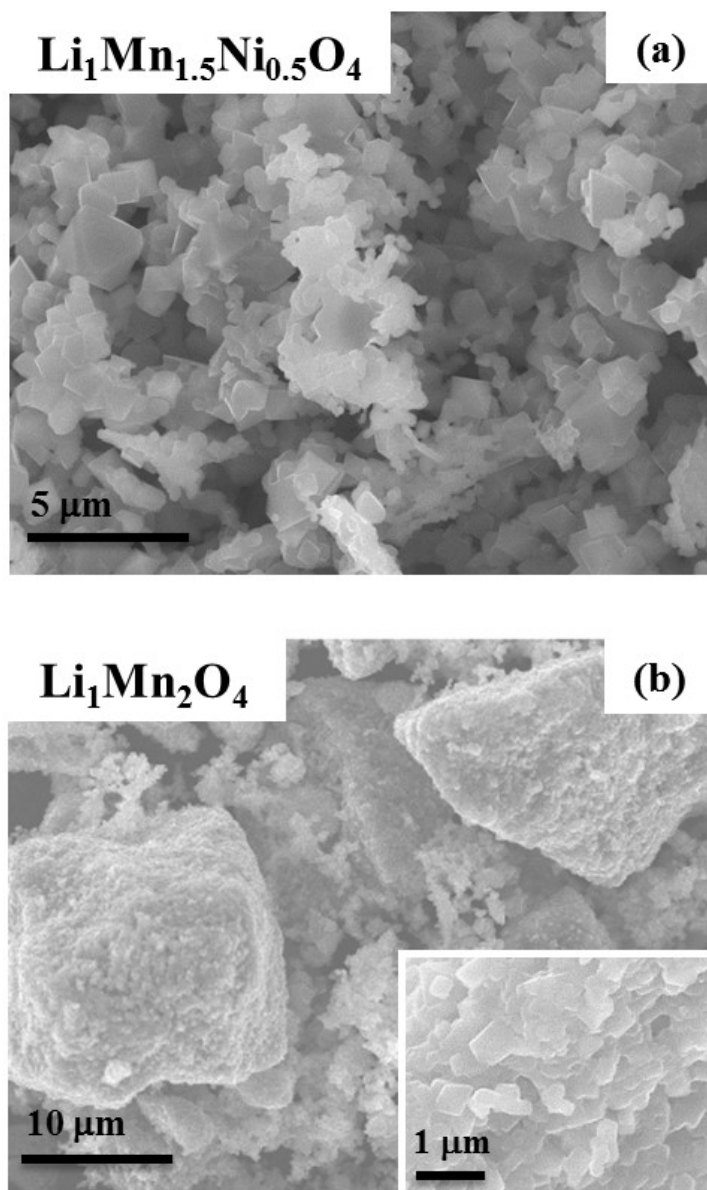


Figure 6.2: Scanning electron micrographs of both (a) $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ and (b) LiMn_2O_4 materials. A higher-magnification SEM image of LiMn_2O_4 is shown in the inset of (b).

To investigate the thermal stability of these samples in the delithiated state, electrode powders were charged in coin cells up to 4.2 or 4.9 V vs. Li^+/Li for LiMn_2O_4 and $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$, respectively, with the charge profile shown in Figure 6.3. Based on the charge profile of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$, it is clear that $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ was not fully delithiated (leading to $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$), with a charge capacity of 113 mAh g^{-1} . However, this capacity is close to values reported in the literature³⁷ for similar material preparation and, considering the thickness of the cathode pellet used in this work, the value is reasonable. One can still note that the nickel based material offers a much larger energy density thanks to the higher $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$ operating potential. However, a small shoulder around 4.1 V can be seen on the charge profile of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ (Figure 6.3: red curve). This could be due to the presence of trace Mn^{3+} impurity, as reported previously.⁴³

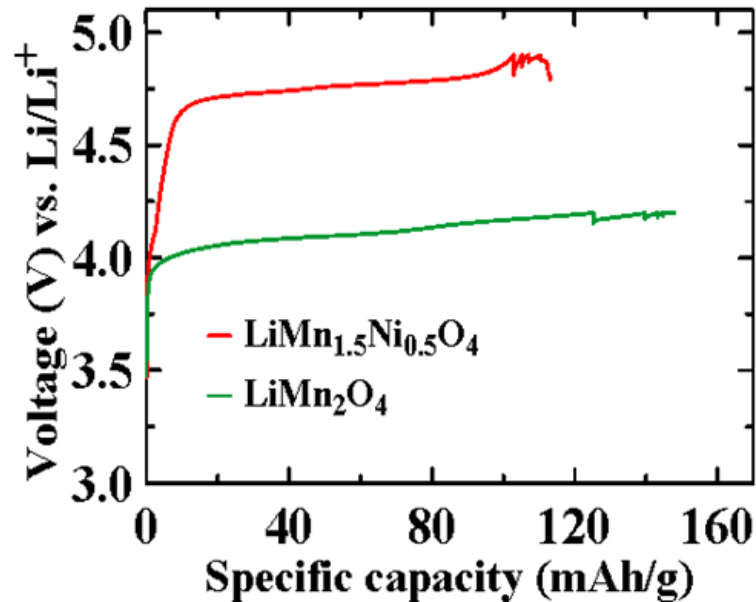


Figure 6.3 : Charge profiles (C/20) of half cells assembled using 1 M LiPF₆ in EC/DEC 1:2 (v/v): Li/ LiMn₂O₄ (green) charged to 4.2 V and Li/ LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ (red) charged to 4.9 V at 60°C.

Figure 6.4 shows the ARC thermal behavior of Li₁Mn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ and Li₁Mn₂O₄ composite electrodes in the presence of 1 M LiPF₆ in EC/DEC (1:2 v/v) electrolyte before charge (Figure 6.4a) and after charge (Figure 6.4b). The ARC curves in Figure 4a can be separated into two domains; low (50-200 °C) and high (200-400 °C) temperature. This separation is based on the temperature at which the LiPF₆ electrolyte decomposes (~200 °C, as shown by the blue curve in Figure 6.4). In the low temperature domain, the two uncharged materials (fully lithiated) show very different behaviors even though the same sample preparations were used. Li₁Mn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ has a number of small unsustained exothermic reactions between 90 and 210 °C, while LiMn₂O₄ exhibits one continuous reaction starting at 120 °C. The authors attribute this exothermic reaction to the electrolyte's decomposition on the electrode's surface since the electrolyte does not withstand temperatures above 210 °C (as shown by the blue curve). It is highly likely that the electrode's surface plays a role of a catalyst leading to an earlier onset temperature for the electrolyte's decomposition (lower

than 200 °C shown by the blue curve). Moreover, the onset temperature and the SHR of this reaction changes when there is a change in the morphology of the solid material. Jiang *et al.* and Geder *et al.* have reported the effect of the surface area on the onset temperature of $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ and LiPF_6 reaction using ARC.^{44,45} The open nanostructure of $\text{Li}_1\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ (Figure 6.2a), allows the electrolyte to reach more electrode surface promoting an earlier onset temperature with higher (SHRs) compared to the dense $\text{Li}_1\text{Mn}_2\text{O}_4$ particles. Although the onset temperature of the electrolyte decomposition is lower for $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$, the low temperature reactions are not sustainable. At high temperatures (> 200 °C), the ARC profiles are nearly identical with different SHR values. LiMn_2O_4 exhibits a higher SHR value (~20 times higher than $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ at the same temperature). This could be due to heat buildup from the first exothermic reaction (< 200 °C) that helps to increase the temperature of the sample, accelerating the following reaction (at $T > 200$ °C). Unlike $\text{Li}_1\text{Mn}_2\text{O}_4$, in the case of $\text{Li}_1\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$, the low temperature reaction produces only a small amount of heat that rapidly dissipates. This prevented the heat buildup within the sample and hinders the SHR rise of the high temperature reaction (onset temperature of 210 °C vs. 250 °C for $\text{Li}_1\text{Mn}_2\text{O}_4$ and $\text{Li}_1\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$, respectively).

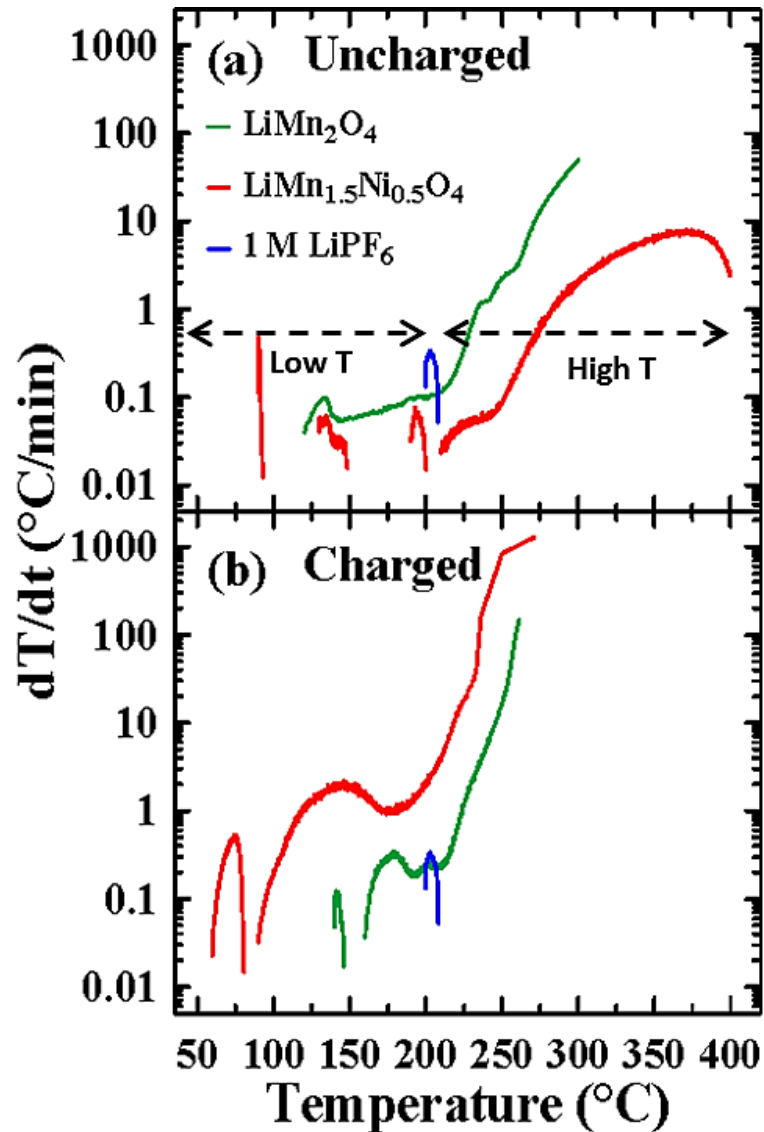


Figure 6.4: ARC profiles of composite electrodes ($\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ and LiMn_2O_4) in the presence of 1 M LiPF_6 in EC/DEC 1:2 (v/v) (a) before and (b) after charging.

Charging the electrodes to high potentials significantly affects their reactivity in comparison with the uncharged electrodes. This makes the charged state more critical for safety concerns calling for a better understanding of charged electrodes reactions. In Figure 6.4b, both reaction profiles adopt a similar shape but occur in vastly different temperature ranges with different SHR values. $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ is significantly more reactive (onset temperature ~ 80

°C lower than $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$) with two separate reactions, one initiating at 60 and the other at 100 °C, while the reactions in $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ occur at 140 and 160 °C. Surprisingly, $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ has a slightly higher initial onset temperature than the uncharged cathode material. This is unusual and unexpected since charged cathodes are at a more energetic, therefore unstable, state.⁴⁶ However, the SHR of $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ remains higher than the recorded values for the uncharged samples confirming that the charged material is more reactive.

The onset temperature value of the $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ surface reaction has dropped to 60 °C (slightly lower than the 70 °C value reported in the literature using ARC³³) with a more pronounced rise in the SHR, reducing drastically its thermal stability in comparison with $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$. The SHR of $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ increases quickly upon the decomposition of the cathode material (190 °C). The maximum SHR recorded by the ARC for charged $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ (Figure 6.4b) was 1285 °C min^{-1} at 271 °C, whereby the ARC switched to a cooling mode since the maximum allowable SHR of the instrument was exceeded. This is an indication of a thermal runaway in this sample as, within only three seconds, the SHR increased from 162 to 1285 °C min^{-1} and during the last recorded minute of the test, the SHR jumped from 9 to 1285 °C min^{-1} . Clearly, charging $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ makes it more vulnerable to thermal abuse. In battery packs, it is possible to record temperatures within the range of 60 °C (for example under high rates of charge), especially for cells in the middle of a poorly designed battery pack (nearing adiabatic conditions). In such conditions, this could initiate a self-heating reaction if $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ is chosen as the cathode material, leading to a potential thermal runaway reaction if sufficient cooling is not present within the pack. Thus, when choosing $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ as a cathode material, a particular attention must be paid by battery pack manufacturers to closely monitor and control cell temperature throughout the pack, especially for large scale applications.

In order to identify the products formed during decomposition in the ARC, XRD analyses were performed on the recovered powders. Figure 6.5 compares the XRD spectra of $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ samples before and after ARC testing (dry and in presence of LiPF_6 electrolyte). Prior to ARC testing, the XRD spectrum confirms that charged $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$

(i.e. $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$) crystallizes in the $\text{Fd}\bar{3}m$ with the peaks shifted to higher values of 2θ as a result of the extraction of lithium ions upon charge. After ARC testing of the dry sample, $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ is found to decompose into different oxides (namely Mn_2O_3 , Ni_2O_3 , Mn_3O_4 and $\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{O}$; see Figure 6.5). In the presence of LiPF_6 (green curve in Figure 6.5), the XRD diffractogram reveals the decomposition of $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ into a mixture of manganese and nickel oxides, with the release of O_2 (that fuels the combustion of the electrolyte), following equation 6.1:

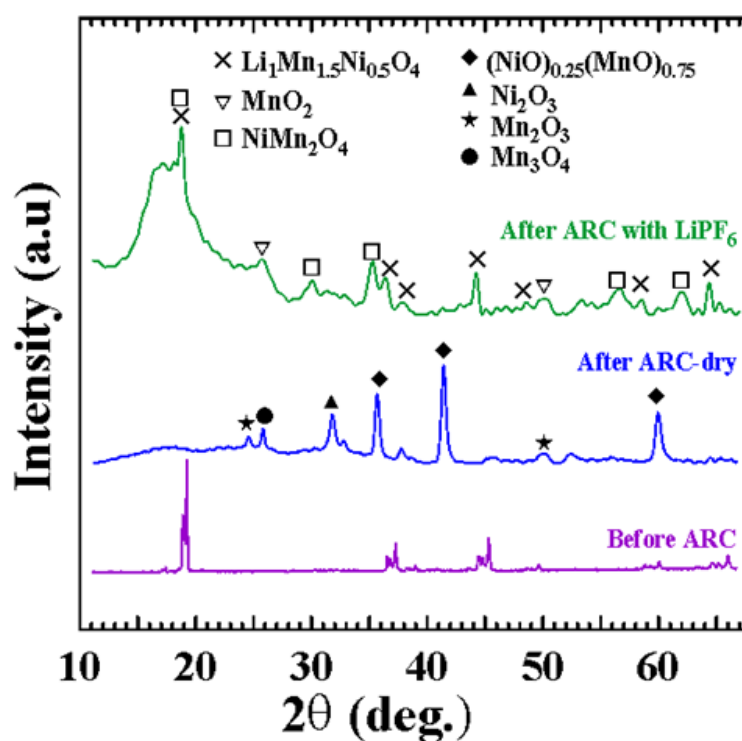
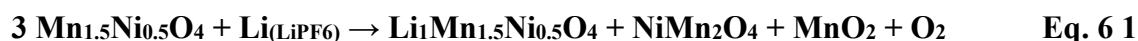


Figure 6.5: X-ray diffractogram comparisons of a $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ sample before (purple spectrum) and after ARC testing up to 350 °C under dry conditions (blue spectrum) and in presence of LiPF_6 electrolyte (green spectrum).

Under the ARC test conditions and with the Li^+ ions available from the electrolyte, Ni^{4+} is reduced back to Ni^{2+} leading to the formation of $\text{Li}_1\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ and NiMn_2O_4 with Mn preserving its stable oxidation state (+IV). This is in agreement with results reported in the literature for the decomposition of charged LiMn_2O_4 .⁴⁷ The re-lithiation of a charged cathode material has been also reported in the case of $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ under similar conditions.³⁹ A portion of the lithiated $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ could be attributed to the remaining uncharged material in the sample from the charging process.

To further investigate the decomposition mechanism of $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ cathode in the presence of the electrolyte, samples of similar composition (250 mg of $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$; 100 mg of LiPF_6 electrolyte) were tested in the ARC over different temperature ranges (*i.e.* 50-100, 50-200 and 50-350 °C). The obtained ARC profiles are shown in Figure 6.6a and the corresponding XRD spectra of ARC samples, after testing, are displayed in Figure 6.6b. These results confirm that the low temperature reaction (below 100 °C) is indeed a surface reaction that does not involve a change in the structure of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$. The XRD pattern from the ARC sample halted at 200 °C reveals the presence of MnO_2 . When the temperature is raised to 350 °C, the decomposition of $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ continues to take place and leads to the formation of both NiMn_2O_4 and MnO_2 oxides according the proposed reaction in equation 6.1. When the temperature is raised to 350 °C, the decomposition of $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ continues to take place and leads to the formation of both NiMn_2O_4 and MnO_2 oxides according the proposed reaction in equation 6.1. Other amorphous or non-well crystallized products could also be present within the sample after the ARC experiment but they are not visible through x-ray diffraction.

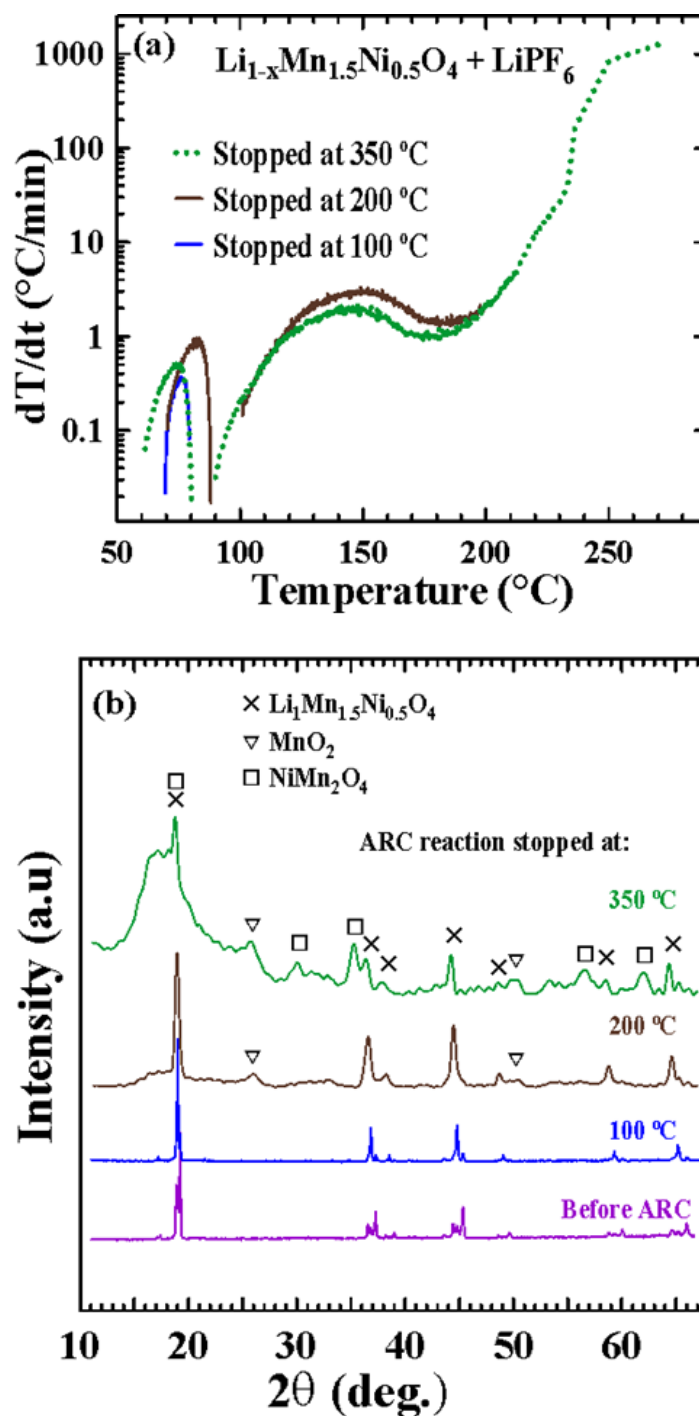


Figure 6.6 : (a) ARC profiles of $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$, in the presence of LiPF_6 electrolyte, stopped at either 100, 200 or 350 °C (as indicated); (b) the XRD patterns of the $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ samples after ARC testing in (a). The XRD pattern of as-charged (before ARC) $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ sample is included for comparison purposes.

Finally, the effect of the electrolyte components on the decomposition of $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ was investigated. Figure 6.7a shows the ARC profiles of $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ cathode alone (dry: green curve), in the presence of pure carbonate solvent (EC/DEC 1:2 v/v, blue curve) and in electrolyte (1 M LiPF_6 in EC/DEC 1:2 v/v, red curve). It is clear that the presence of either solvent or electrolyte decreases the thermal stability of $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$. Dry $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ decomposes with an onset temperature at ~ 220 °C while in the presence of pure solvent (blue curve); the onset temperature drops to 150 °C with a much steeper SHR slope, indicating a more vigorous self-heating reaction. The rate of temperature rise for the initial reaction is slightly reduced when LiPF_6 salt is added to the solvent (red curve), but the onset temperature, in the presence of LiPF_6 , is very low (60 °C). The lower SHR is a result of the polymeric substance that forms upon electrolyte decomposition on the electrode's surface; as reported in the past.⁴⁸ This film creates a barrier to the heat transfer within the sample leading to a slower recorded SHR. This effect is not seen in the case of the sample containing the pure solvent. For the dry sample, XRD analysis (Figure 6.5 blue pattern) reveals the reduction of both transition metals from (+IV) to (+III) and (+II). Such a reduction is favored by the high temperatures and the presence of the high surface area carbon in the composite electrodes.

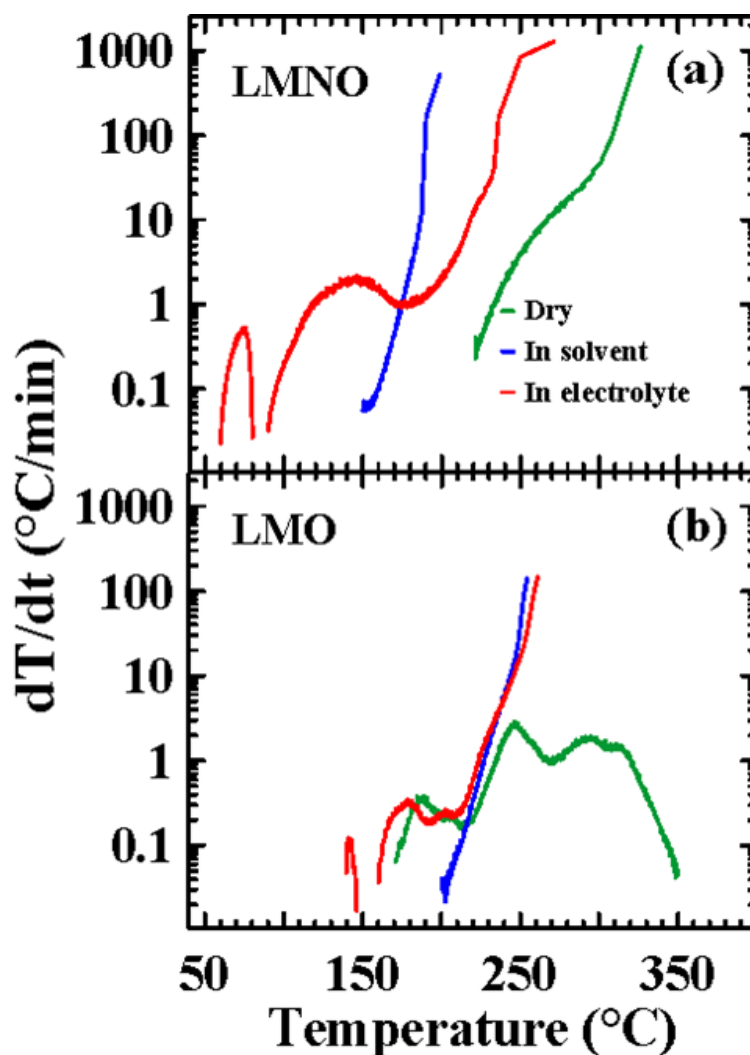


Figure 6.7: Comparison of the ARC profiles of (a) $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ and (b) $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ electrodes. The ARC profiles of both materials are presented in the absence (dry: green) and presence of either solvent (blue) or electrolyte (red).

In Figure 6.7b, $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ has a different behavior; as the dry $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ sample is seen to initiate a decomposition reaction at an onset temperature ~ 50 °C lower than that of $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$. Dry $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (electrode sample) has been previously reported to undergo a solid state phase transition (λ - MnO_2 to β - MnO_2) at around 160 °C.⁴⁹ However, in the case of $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, no phase transition is expected to occur in this temperature range and

the decomposition of the dry material does not begin until 220 °C (Figure 6.7a). For $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$, in the presence of a stronger reductive environment (solvent), manganese is reduced from (+IV) to (+II) oxidation state ($\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ to MnO) accompanying the solvent combustion near 200 °C.⁴⁹ A similar reduction for $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ likely occurs in the presence of electrolyte (although the rate may change due to the polymeric species which form and slow the recorded SHR). For $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$, the reduction in the presence of electrolyte (and the solvent) occurs at a much lower temperature and is focussed on the nickel ion (+IV to +II) reduction as proposed in equation 1 and from analysis of the XRD pattern. The large decrease in onset temperature for the $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ samples in the presence of solvent and electrolyte are a direct consequence of the reactivity of the high oxidation state of Ni (Ni^{4+}). In contrast to $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$, no evidence of manganese reduction past the +IV oxidation state is visible in the XRD patterns after ARC. This is likely prevented by the presence of Li^+ and hence the re-lithiation of $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ where manganese maintains the (+IV) oxidation state in a stable (original spinel) structure.

Additionally, unlike $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$, the decomposition of the dry $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ material is a complete reaction that takes place over a limited temperature range ($\Delta T = 180$ °C). This is due to the moderate SHR values produced for this reaction ($\text{SHR} < 10$ °C min^{-1}) compared to the extremely high SHR of $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ (~ 1100 °C min^{-1}). On the other hand, the presence of the electrolyte (red profiles in Figure 6.7) leads to a noticeable onset temperature reduction for both $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ and $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ (by 30 and 160 °C, respectively), the absolute SHRs of the reactions are quite comparable. Both materials have a steep decomposition initiated at ~ 220 °C, which is similar to that observed in the presence of the solvent alone (blue curves). This suggests that the solvent combustion (fueled by the oxygen release from the structure) is responsible for the accelerated decomposition within the samples at temperatures above 200 °C.

6.6 Conclusions:

We have synthesized $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ using a sol-gel method to obtain a pure active material. The thermal stability of $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ was studied using accelerating rate calorimetry for $x=1$ and $x\sim 0$ under different conditions. The thermal stability of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, was used for comparison purposes. In the uncharged state ($x=1$), both materials exhibit a low-temperature reaction that correlates with the electrolyte's decomposition (below 200 °C), while a more exothermic reaction takes place at elevated temperatures (above 200 °C). The morphology of the materials was found to affect the reaction pathway for these reactions; leading to a low thermal stability with reactions starting at 90 °C for the more porous $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ material. After charging ($x\sim 0$), in the presence of the electrolyte, the thermal stability of $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ was drastically reduced (onset temperature for self-heating was ~ 80 °C lower), especially in comparison with $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$. The self-heating rate values for the thermal decomposition of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ are up to two orders of magnitude higher than $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$. We have found that the main structural change upon the thermal decomposition of charged $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ in the presence of the electrolyte takes place at temperatures higher than 200 °C. This reaction, in the presence of the electrolyte, causes the reduction of both the Ni and Mn ions in the charged electrode with oxygen release. The results presented here are critical before introducing $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ in commercial batteries, especially in cells and battery packs for large scale applications. A large battery, composed of cells using $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ as a cathode, must have a sophisticated thermal management system to ensure temperatures in these systems do not reach values that could initiate self-heating reactions ($\sim 60^\circ\text{C}$). This self-heating reaction could potentially lead to thermal runaway without proper cell or battery pack cooling. Such a sophisticated system may significantly reduce the interest in deploying $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ for large scale applications, in spite of its much larger energy density. Further studies on the thermal stability of metal substituted spinel electrodes, $\text{LiMn}_{2-y}\text{X}_y\text{O}_4$, would be of interest to determine whether a trade-off between energy density and thermal stability could be found.

Acknowledgments:

We acknowledge the support of Phostech Lithium, especially of G. Liang and M. Gauthier for fruitful discussions during the course of this work. We also acknowledge the support of Fonds de recherche du Québec en nature et technologies (FRQNT) for financial support of this work under their program for the reduction of greenhouse gases.

6.7 References:

1. J. M. Tarascon, E. Wang, F. K. Shokoohi, W. R. McKinnon, and S. Colson, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (10), 2859-2864 (1991).
2. D. Guyomard and J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **139** (4), 937-948 (1992).
3. J. J. Morgan, in *Metal ions in biological systems*, h. S. Astrid Sigel, ed., Vol. 37, p. 1-34, (2000).
4. Y. Nishi, *J. Power Sources*, **100** (1-2), 101-106 (2001).
5. P. Biensan, B. Simon, J. P. Pérès, A. de Guibert, M. Broussely, J. M. Bodet, and F. Pertion, *J. Power Sources*, **81-82** 906-912 (1999).
6. D. D. MacNeil, Z. Lu, Z. Chen, and J. R. Dahn, *J. Power Sources*, **108** (1-2), 8-14 (2002).
7. M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (8), 2558-2563 (1995).
8. M. M. Thackeray, C. Wolverton, and E. D. Isaacs, *Energy Environ. Sci.*, **5** (7), 7854-7863 (2012).
9. Y. Xia, Y. Zhou, and M. Yoshio, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (8), 2593-2600 (1997).
10. C.-H. Lu and S.-W. Lin, *J. Mater. Res.*, **17** (06), 1476-1481 (2002).
11. K. Y. Chung, H. S. Lee, W.-S. Yoon, J. McBreen, and X.-Q. Yang, *J. Electrochem. Soc.*, **153** (4), A774-A780 (2006).
12. B. Deng, H. Nakamura, and M. Yoshio, *J. Power Sources*, **180** (2), 864-868 (2008).
13. G.-W. Ling, X. Zhu, Y.-B. He, Q.-S. Song, B. Li, Y.-J. Li, Q.-H. Yang, and Z.-Y. Tang, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7** (3), 2455-2467 (2012).

14. Y. Dai, L. Cai, and R. E. White, *J. Electrochem. Soc.*, **160** (1), A182-A190 (2013).
15. H. Yamaguchi, A. Yamada, and H. Uwe, *Physical Review B*, **58** (1), 8-11 (1998).
16. K. Y. Chung and K.-B. Kim, *Electrochim. Acta*, **49** (20), 3327-3337 (2004).
17. D. H. Jang, Y. J. Shin, and S. M. Oh, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (7), 2204-2211 (1996).
18. T. Aoshima, K. Okahara, C. Kiyohara, and K. Shizuka, *J. Power Sources*, **97-98** 377-380 (2001).
19. K. Amine, J. Liu, S. Kang, I. Belharouak, Y. Hyung, D. Vissers, and G. Henriksen, *J. Power Sources*, **129** (1), 14-19 (2004).
20. A. Blyr, A. Du Pasquier, G. Amatucci, and J. M. Tarascon, *Ionics*, **3** (5-6), 321-331 (1997).
21. T.-F. Yi, Y.-R. Zhu, X.-D. Zhu, J. Shu, C.-B. Yue, and A.-N. Zhou, *Ionics*, **15** (6), 779-784 (2009).
22. D. Guan, J. A. Jeevarajan, and Y. Wang, *Nanoscale*, **3** (4), 1465-1469 (2011).
23. A. Yamada, *J. Solid State Chem.*, **122** (1), 160-165 (1996).
24. S. Nieto, S. B. Majumder, and R. S. Katiyar, *J. Power Sources*, **136** (1), 88-98 (2004).
25. J. L. Esbenschade, M. D. Fox, and A. A. Gewirth, *J. Electrochem. Soc.*, **162** (1), A26-A29 (2015).
26. S. Dou, *Ionics*, **21** (11), 3001-3030 (2015).
27. H. Wu, W. Liu, G. Ma, S. Huang, F. Wang, L. Ding, and Y. Zhang, *Integrated Ferroelectrics*, **164** (1), 23-32 (2015).
28. G. G. Amatucci, N. Pereira, T. Zheng, and J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2), A171-A182 (2001).
29. T.-F. Yi, Y. Xie, M.-F. Ye, L.-J. Jiang, R.-S. Zhu, and Y.-R. Zhu, *Ionics*, **17** (5), 383-389 (2011).
30. Q. Zhong, A. Bonakdarpour, M. Zhang, Y. Gao, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1), 205-213 (1997).
31. E.-S. Lee, K.-W. Nam, E. Hu, and A. Manthiram, *Chem. Mater.*, **24** (18), 3610-3620 (2012).

32. S.-W. Oh, S.-H. Park, J.-H. Kim, Y. C. Bae, and Y.-K. Sun, *J. Power Sources*, **157** (1), 464-470 (2006).
33. F. Zhou, X. M. Zhao, A. van Bommel, X. Xia, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **158** (2), A187-A191 (2011).
34. H. Sclar, O. Haik, T. Menachem, J. Grinblat, N. Leifer, A. Meitav, S. Luski, and D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.*, **159** (3), A228-A237 (2012).
35. Y. Y. Huang, X. L. Zeng, C. Zhou, P. Wu, and D. G. Tong, *J. Mater. Sci.*, **48** (2), 625-635 (2013).
36. K. Amine, H. Tukamoto, H. Yasuda, and Y. Fujita, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (5), 1607-1613 (1996).
37. S. Niketic, M. Couillard, D. MacNeil, and Y. Abu-Lebdeh, *J. Power Sources*, **271** 285-290 (2014).
38. H. Kawai, M. Nagata, H. Tukamoto, and A. R. Westa, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1** (5), 212-214 (1998).
39. D. D. MacNeil and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (11), A1205-A1210 (2001).
40. D. D. MacNeil, S. Trussler, H. Fortier, and J. R. Dahn, *Thermochim. Acta*, **386** (2), 153-160 (2002).
41. L. Wang, H. Li, X. Huang, and E. Baudrin, *Solid State Ionics*, **193** (1), 32-38 (2011).
42. Y.-K. Sun, I.-H. Oh, and K. Y. Kim, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36** (11), 4839-4846 (1997).
43. A. Manthiram, K. Chemelewski, and E.-S. Lee, *Energy Environ. Sci.*, **7** (4), 1339-1350 (2014).
44. J. Jiang and J. R. Dahn, *Electrochim. Acta*, **49** (16), 2661-2666 (2004).
45. J. Geder, H. E. Hoster, A. Jossen, J. Garche, and D. Y. W. Yu, *J. Power Sources*, **257** 286-292 (2014).
46. G. Ceder, *MRS Bull.*, **35** (09), 693-701 (2010).
47. A. Bhaskar, W. Gruner, D. Mikhailova, and H. Ehrenberg, *Rsc Advances*, **3** (17), 5909-5916 (2013).

48. D. D. MacNeil, L. Christensen, J. Landucci, J. M. Paulsen, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (3), 970-979 (2000).
49. D. MacNeil and J. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (11), A1211-A1215 (2001).

Chapitre 7 : Electrochemical characterization of a lithium-ion battery electrolyte based on mixtures of carbonates with a ferrocene-functionalised imidazolium electroactive ionic liquid

John C. Forgie^a, Soumia El Khakani^a, Dean D. MacNeil^{a,b} and Dominic Rochefort^a

^a Département de chimie, Université de Montreal, CP6128 Succ. Centre-Ville, Montréal, QC, Canada H3C 3J7;

^b Energy Mining and Environment, National Research Council Canada, 1200 Montreal Road, Ottawa, ON, Canada, K1A 0R6.

Keywords: Lithium-ion batteries, redox shuttle, ionic liquids, ferrocene, overcharge, imidazolium,

Ce chapitre a été rédigé sous forme d'un article qui a été publié le 28 Mars 2013 : *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15 (20), 7713-7721.

7.1 Mise en contexte:

Cet article présente une étude de la faisabilité de l'utilisation d'une nouvelle classe d'additifs électrolytiques pour la protection à la surcharge des PLis. L'incorporation d'une navette redox dans un liquide ionique a été réalisée pour la première fois dans cette étude.

7.2 Abstract:

Electrolytic solutions of lithium-ion batteries can be modified with additives to improve their stability and safety. Electroactive molecules can be used as such additives to act as an electron (redox) shuttle between the two electrodes to prevent overcharging. The electroactive ionic liquid, 1-ferrocenylmethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (TFSI), was synthesised and its electrochemical properties investigated when diluted with ethylene carbonate/diethyl carbonate solvent at various concentrations. Cyclic voltammetry data were gathered to determine the redox potential, diffusion coefficient and heterogeneous rate constants of the electroactive imidazolium TFSI ionic liquid in the carbonate solution. The properties of this molecule as an additive in lithium batteries electrolyte were studied in standard coin cells with a metallic Li anode and a $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ cathode.

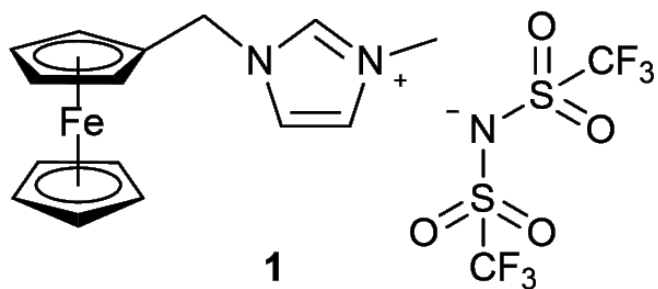
7.3 Introduction:

The use of lithium-ion batteries in commercial products is ever increasing; they are the popular choice in electronic devices, such as laptops and mobile phones as they have excellent cycle life and can store more energy per volume than any other portable rechargeable battery.¹ Li-ion batteries are also seen as the best battery choice for electric vehicles.² The electrolytes currently in use in commercial Li-ion batteries are based on

mixtures of propylene, ethylene, diethyl, and dimethyl carbonates, to name a few, with a soluble lithium salt, and various additives to improve cyclability and safety.³ While these solvents possess the dielectric constants and viscosities required to dissolve appreciable amounts of Li salts and to transport them rapidly, they remain flammable, volatile and subject to oxidation at high potentials. One major problem of Li-ion batteries is the difficulty of preventing internally the battery from going into an abuse situation. For example, an overcharge situation may degrade electrodes and electrolytes leading to excessive heat generation and an increase in cell temperature.⁴ Commonly available electrolytes cannot prevent these reactions from occurring upon overcharge, and they will also aggravate the outcomes due to their flammability and high volatility. Preventing overcharging therefore becomes vital for safe battery operation, especially when an inferior or absent battery management system is used. Numerous safety mechanisms can be employed to this end,⁵ including the use of thermal fuses,⁶ self-resetting devices,⁷ and redox shuttles.⁸ The use of redox shuttles, a dissolved electroactive species added to the electrolyte, represent a chemical rather than mechanical or electronic solution to overcharging and is therefore of interest because of its simplicity and ease of implementation in actual systems.^{5, 8, 9} An ideal redox shuttle should have an oxidation or reduction potential ~ 0.3 V above or below the (charge or discharge, respectively) potential of the cell.⁸ Under normal conditions the shuttle has no function but if the cell is over-oxidised (or over-reduced), the redox shuttle becomes oxidised (or reduced) receiving the excess charge; this new oxidised (or reduced) species then migrates to the opposite electrode and regenerates to the redox shuttle to its initial state. This prevents the overcharging (or over discharging) of the battery since the excess charge is used to drive the redox shuttle and not the overcharge (overdischarge) of the material.

The safety of Li-ion batteries can also be improved by substituting or modifying the carbonate electrolytes with ionic liquids.¹⁰⁻¹² Ionic liquids, and especially those based on imidazolium cations, have been identified by many research groups as a way to circumvent the limitations related to the use of volatile solvent electrolytes. The benefits that could arise from the use of ILs include increasing the electrochemical potential stability range enabling

the use of higher voltage cathodes¹³ and improving the electrolyte thermal stability for applications at higher temperatures.¹³⁻¹⁶ While their use in neat form could be limited because of a higher viscosity and lower Li ion conductivity than what is obtained with conventional electrolytes, their addition to common carbonates solvents is possible and is becoming increasingly interesting to maintain the properties of ILs without decreasing significantly the system's performance. These ILs have tremendous potential to be used as electrolytes in various electrochemical systems by modifying their structure to tailor their properties to suit specific needs. In this report, we demonstrate the application of this principle to the development of functionalised electrolytes that incorporate an electroactive moiety in its structure. We have synthesised a methylimidazolium functionalised with ferrocenemethyl with the bis(trifluoromethanesulfonyl)amide anion (Fc-MIm TFSI, **1**), and for which we studied the ionic conductivity, viscosity, and electrochemical behaviour. Such electroactive imidazolium ionic liquids could provide an electrolyte for lithium batteries that combines the low volatility and high thermal stability of ILs with the overcharging protection of a redox shuttle. Derivatives of ferrocene have been studied as redox shuttles before.^{17, 18} Used in its pure form, the Fc-MIm TFSI electroactive IL would contain approximately 2.9 M of redox moieties (calculated from density and MW), a significant improvement to redox shuttles recently discussed in the literature,^{19, 20} that are only dissolved in low concentrations (mmol L⁻¹) because of their poor solubility. Unfortunately, Fc-MIm TFSI could not be used in its pure form due to high viscosity, it can be added as an additive to EC/DEC (1:2 v/v) containing a dissolved Li salt without compromising the viscosity and conductivity of the electrolyte. Such mixtures of Fc-MIm TFSI and EC/DEC were then incorporated into test batteries based on a Li₄Ti₅O₁₂ cathode to demonstrate their ability to protect the electrode against overcharge. This material for the positive electrode is used as a proof for the principle. We show that the +3.35 V (vs. Li⁺/Li) oxidation potential of the Fc-derivatised IL limits its efficiency to low potential cathodes, although the development of redox ionic liquids with higher potential could be applied to materials currently applied in Li-ion batteries.



7.4 Experimental section:

Synthesis: (Dimethylaminomethyl)ferrocene, iodomethane, N,N'-carbonyldiimidazole, bis(trifluoromethane)sulfonimide, lithium salt, silver nitrate, sodium hydroxide, magnesium sulphate and sodium sulphate were purchased from Aldrich. Methanol, diethyl ether, dichloromethane and phosphoric acid were purchased from Fisher, and acetonitrile was purchased from EMD. All were used without further purification. ¹H and ¹³C Nuclear magnetic resonance spectra were recorded either on a Bruker AMX300 or Avance 500 using CDCl₃ or deuterated DMSO as the solvent. Electrospray ionisation mass spectrometry were performed by the Centre régional de spectroscopie de masse de l'Université de Montréal.

Thermogravimetric analysis. Thermogravimetric analysis was performed on a TGA 2950 TA Instruments, measurements were performed under nitrogen from room temperature to 600 °C.

Electrochemical measurements. Cyclic voltammetry measurements were performed in a heart-shaped electrochemical cell using a potentiostat from Princeton Applied Research (model PARSTAT 2273). The electrodes were platinum, platinum wire and silver wire as the working, counter and reference electrodes, respectively. The solutions were degassed with nitrogen for 15 minutes prior to measurements. All measurements are referenced against the E_{1/2} of the Fe⁺/Fc redox couple.

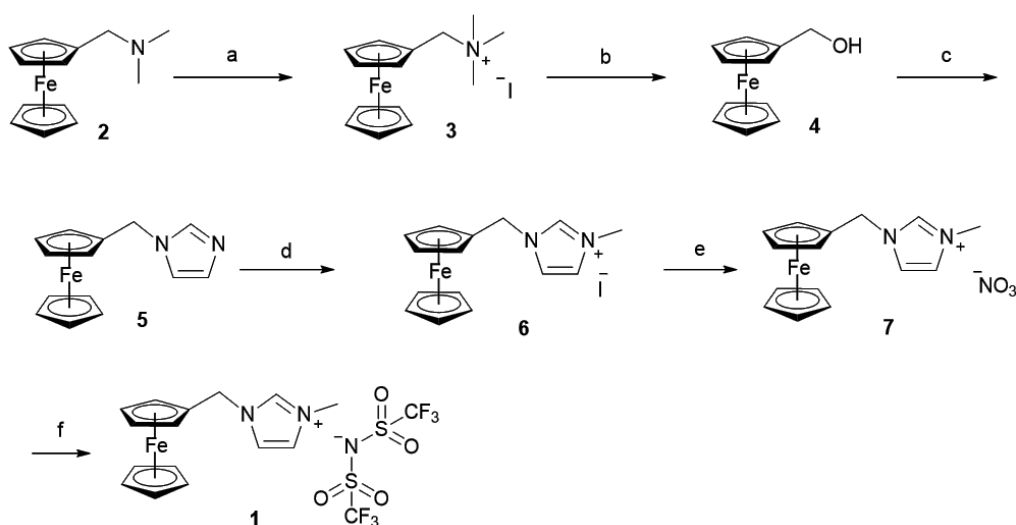
Ionic conductivity: The conductivity of the ionic liquid and its solutions were measured by electrochemical impedance spectroscopy using the PARSTAT 2273 and a low-volume Orion conductivity cell (model 018012) with two platinised Pt electrodes. σ was calculated from the resistance (R_s) determined as the intersection of the curve obtained with the real axis (Z_{Re}) of the Nyquist plot obtained by scanning from 1 to 106 Hz around the open circuit potential and with a perturbation amplitude of 10.0 mV rms. A thermocouple was placed in direct contact with the ionic liquid (or solutions) in the cell to accurately determine its temperature (± 0.1 °C).

Viscosity: Viscosity was measured with a Cambridge Applied System VL-4100 apparatus using pistons with range 0.5 to 10 cP and 10 to 200 cP. All measurements were performed at 25 °C.

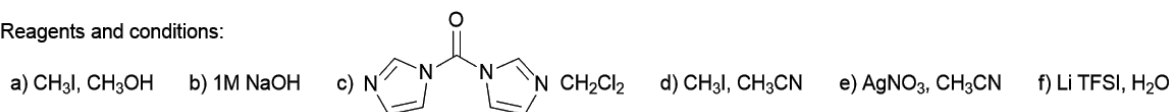
Coin cell tests: Electrochemical evaluation of the redox ionic liquid samples in coin cell batteries was performed. Initially the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ cathode material (Sud Chemie) was combined with 10% of a conductive carbon (Super S Timcal) and 10 wt% polyvinylidene difluoride (5 wt% in n-methyl pyrrolidone (NMP)). An extra portion of NMP was added to the mixture to form slurry, which was then mixed several hours in a Turbula shaker. The slurry was then coated on a piece of carbon-coated Al foil. The electrodes were then dried overnight at 80 °C under dry air. The next day, 13 mm diameter disks were punched for cell assembly in standard 2032 coin-cell hardware (Hohsen) with a single lithium-metal foil for both counter and reference electrodes. Then, the whole electrode set (coin-cell hardware and punched-electrode disks) was dried overnight at 70 °C under vacuum. Cells were assembled in an argon filled glove box using 1.5M LiTFSI in ethylene carbonate/diethyl carbonate (1:2 v/v) electrolyte (UBE). For the redox ionic liquid, a known portion of the samples was added to the 1.5M LiTFSI electrolyte. Electrochemical evaluations were performed with an Arbin battery tester. The cells were cycled at constant current at 30 °C from 4 V to 1.2 V for $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ at a rate of C/10.

7.5 Results and discussions:

Synthesis: The synthesis of Ferrocenyl(methyl)imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (Fc-MIm TFSI: **1**) (Scheme 7.1) is based on published procedures.²¹⁻²³ The original synthetic procedure of Bildstein *et al.* included the ferrocenemethylation of imidazole which we found to be average in yield and difficult to scale up. In place of this reaction, two reactions with a greater overall yield were conducted. The first reaction was an S_N2 displacement of the trimethylamine iodide (**3**) with a primary alcohol to give ferrocenemethanol (**4**). This reaction was achieved by refluxing (ferrocenylmethyl).trimethyl ammonium iodide in sodium hydroxide solution.²⁴ The second step of the modified procedure was the reaction of **4** with N,N'-carbonyldiimidazole to give the desired (ferrocenylmethyl) imidazole (**5**).²⁵ Quaternisation of **5** with iodomethane to form **6** was refluxed in acetonitrile for 24 h to improve yields. Conversion of the iodide salt **6** to the final product **1** was possible but the work-up with water to remove all traces of iodide from the ionic liquid gave a product in low yield and hence an extra step was introduced. Ferrocenyl(methyl)imidazolium iodide **6** was reacted with silver nitrate in acetonitrile, the resulting silver iodide precipitate was filtered off and the new nitrate salt **7** was collected under reduced pressure. The metathesis reaction of **7** with an aqueous solution of lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide gave **1**. The redox ionic liquid presents a melting point of 47 °C²⁶, but remained in the liquid phase at room temperature in a supercooled state which is commonly found in ionic liquids.²⁷ The thermal stability of the redox ionic liquid (**1**) in its pure form was evaluated by TGA. The analysis (see Fig. S10) showed a decomposition onset at 207°C which is more than 200°C lower than the value reported for 1-butyl-3-methylimidazolium-TFSI.²⁸ The decomposition of the ferrocenyl(methyl)imidazolium at lower temperature is likely to occur because of the electron withdrawing effect of the ferrocene on the Fc-Emi bond.



Reagents and conditions:



Scheme 7.1 : Synthetic pathways of Fc-MIm TFSI 1

Electrochemical Characterisation: Figure 7.1 shows the cyclic voltammogram of a 50% solution of 1 dissolved in an electrolyte of 1.5 M LiTFSI in ethylene carbonate / diethyl carbonate (EC/DEC) at both 100 and 10 mV s^{-1} scan rates. The voltammogram shows the reversible nature of the pendant ferrocenyl redox group in the ionic liquid with an $E_{1/2}^{\text{ox}} = +0.18 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$ at 100 mV s^{-1} and $E_{1/2}^{\text{ox}} = +0.11 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$ at 10 mV s^{-1} , these values are comparable to that of other publications,^{29,30} and to other ferrocene based ionic liquids.^{31,32} Figure 7.1 also shows the potential of the redox process with reference to lithium, $E_{1/2}^{\text{ox}} = +3.39 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ at 100 mV s^{-1} and $E_{1/2}^{\text{ox}} = +3.32 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ at 10 mV s^{-1} . The voltammogram also shows that due to the high concentration of the ionic liquid, the peak separation ($\Delta E_{\text{pa-pc}} = 1.21$, and 0.82 V at 100, and 10 mV s^{-1} , respectively), indicates that the viscous nature of the solution influences the electrode kinetics. To explore the effect of the lithium salt on the oxidation potential of the solution, cyclic voltammogram measurements were also performed in a 50% solution without LiTFSI (see Table 1 and SI), in this case the anodic peak (+0.79 V) at 100 mV s^{-1} is nearly the same as the solution with LiTFSI (+0.76

V) but the reverse back to the neutral ferrocene group is higher in potential (-0.44, and -0.13 V, for solutions with and without LiTFSI, respectively). As seen in the viscosity measurements, the lithium salt increases the viscosity of the solution and therefore the energy required to return an electron back to the neutral species. As a consequence, the $E_{1/2}^{\text{ox}}$ for the 50% solution without LiTFSI is higher ($E_{1/2}^{\text{ox}} = +0.18$, and $+0.46$ V, for solutions with and without LiTFSI, respectively).

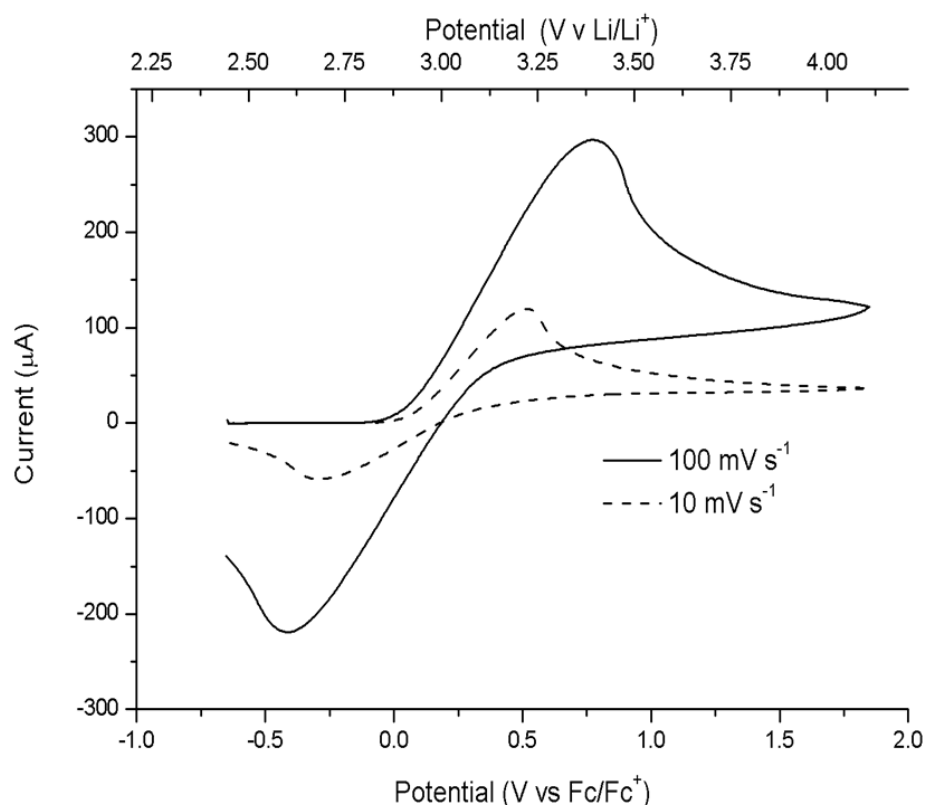


Figure 7.1 : Cyclic voltammogram of 50% solution of 1 in 1.5 M LiTFSI in EC/DEC (1:2 v/v).

To examine the effect of the percentage of ionic liquid in solution has on the electrochemical properties, 10%, 1% and 0.34% (which corresponds to 1×10^{-2} mol L⁻¹, comparable to dissolved redox shuttles found in the literature) solutions were prepared and analysed. By decreasing the concentration to a 10% solution, the difference in peak to peak separation

decreases greatly ($\Delta E_{pa-pc} = 0.40$, and 0.21 V at 100 , and 10 mV s^{-1} , respectively). This effect is again seen in reducing the concentration further to a 1% solution with ΔE_p values of 0.17 , and 0.13 V for 100 , and 10 mV s^{-1} , respectively.

Note that the difference in ΔE_p values between the two scan rates also decreases with lower concentrations. Interestingly, the 0.34% solution actually has a higher oxidation half wave than all the solutions and is of lowest concentration of ionic liquid in solution. At this concentration, the oxidation waves are almost identical at either scan rate.

The onset of oxidation limit is measured at the start of a new irreversible wave and is the last stable point in the electrochemical window and as expected this value decreases as the concentration of ionic liquid in solution decreases. The exception to this is the 50% solution that contains no LiTFSI, without the supporting electrolyte the resistance of the solution is much greater and therefore expectedly reaches the end of its potential window at a lower voltage. In the reduction analysis of the solutions, a quasi-reversible peak is evident in all cases except that of the solution without the lithium salt. It is likely therefore that this is reduction is from lithium, perhaps a reaction with moisture or oxygen in the solution. However, these values are not constant on each solution or follow a pattern. The reduction limit, measured as the onset of an irreversible wave after the quasi-reversible wave follows the opposite pattern to the oxidation limit in that it increases to a more negative potential with less ionic liquid. A summary of these data can be seen in Table 7.1.

Table 7.1 : Cyclic voltammetry data of ionic liquid solutions.

% Ionic Liquid	Concentration of LiTFSI / mol L⁻¹	E_{1/2}^{ox} (100 mV s⁻¹) / V	E_{1/2}^{ox} (10 mV s⁻¹) / V	Oxidation Limit / V	Reduction Limit / V
50	1.5	+0.18 (+0.77/-0.44)	+0.11 (+0.52/-0.30)	+2.04	-2.30
50	0	+0.46 (+0.79/-0.13)	+0.49 (+0.70/+0.27)	+0.98	-2.30
10	1.5	+0.10 (+0.30/-0.10)	+0.08 (+0.18/-0.03)	+1.78	-2.40
1	1.5	+0.02 (+0.07/-0.10)	-0.03 (+0.04/-0.09)	+1.62	-2.46
0.34	1.5	+0.20 (+0.25/+0.15)	+0.19 (+0.23/+0.15)	+1.44	-2.71

The diffusion coefficient and heterogeneous rate transfer constant was calculated for the redox-active ionic liquid using the 1×10^{-2} mol L⁻¹ solution. A series of CVs at varying scan rates (from 0.025 to 50 V s⁻¹) with iR compensation were performed. The diffusion coefficient, an important parameter for redox shuttles as it is a factor in the determination of the maximum current that the redox shuttle can carry,³³ was calculated for both the reduced (D_R) and oxidised (D_O) forms of the redox shuttle from the gradient of peak current (*i*_p) against the square root of the scan rate (Figure 7.2) through the Randles-Sevcik equation³⁴:

$$i_p = 0.4463nFAC(nF/RT)^{1/2}v^{1/2}D^{1/2} \quad (1)$$

where n is the number of electrons, in this case one, F is the Faraday constant, A is the electrode area, C is the concentration, R is the gas constant, T is the temperature, v is the scan rate and D is the diffusion coefficient. The diffusion coefficients calculated were 6.57×10^{-7} and $6.16 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, for the reduced and the oxidised forms, respectively. Although the diffusion coefficient is not as high as other redox shuttles used for Li-ion battery safety, the greater concentration of our redox shuttle that can be dissolved in solution compensates for this. The ratio of D_O/D_R is 0.93; this value is close to 1 and shows that the diffusion expectedly follows Arrhenius-type behaviour. To the best of our knowledge, the diffusion coefficient of this redox-active ionic liquid has never been measured in a carbonate solvent mixture with LiTFSI as the electrolyte salt thus making comparisons difficult. However, it has been measured in imidazolium based ionic liquids,³⁵ and acetonitrile,³⁰ and our value is in between both of those measurements. Given the difference in viscosities of the three solutions, our calculated value can be expected. Our solution has a viscosity of $4.69 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ which is between the reported values of acetonitrile ($\eta = 3.4 \times 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$) and EMI-TFSI ($\eta = 3.4 \times 10^{-2} \text{ Pa}\cdot\text{s}$).²⁹

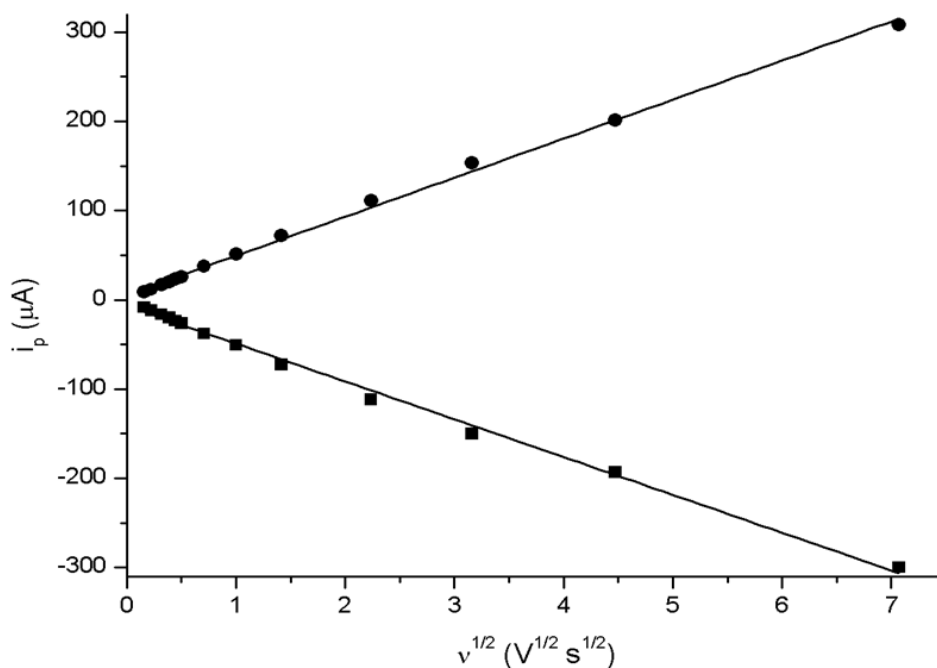


Figure 7.2 : Plot of peak current versus square root of scan rate for the anodic (circle) and cathodic (square) currents.

The heterogeneous rate transfer constant (k_s) was determined using peak-to-peak separation (Δ_p) using Nicholson's method,³⁶ which relates Δ_p with a kinetic parameter ψ , which in turn allows the heterogeneous rate transfer to be calculated from the following equation:

$$k_s = \frac{\psi \left[\pi D_O \frac{nFv}{RT} \right]^{1/2}}{\gamma^\alpha} \quad (2)$$

where $\gamma = (D_O / D_R)^{1/2}$ and $\alpha = 0.5$. The value of α is nearly independent for reversible reactions. At low scan rates, the peak separations are small. At these values, the electron transfer is Nernstian and not controlled by the electrode reaction kinetics. At scan rates of 2

$V s^{-1}$ and higher, the peak separation was used to calculate k_s from equation 2. The average k_s calculated for five scan rates is 0.013 cm s^{-1} . In comparison the work by the group of Randriamahzaka,²⁹ who calculated k_s for the same redox-active ionic liquid in both acetonitrile and in the ionic liquid ethylmethylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide EMI-TFSI). The heterogeneous rate constant calculated is higher for the organic solvent (0.5 cm s^{-1}) than for the ionic liquid (0.005 cm s^{-1}) with the difference between these two values attributed to a change in mechanism, for the more viscous ionic liquid electron transfer is effected by ion pairing as described by Marcus.³⁷ Like the diffusion coefficient values calculated, our value for the heterogeneous rate transfer constant in ethylene carbonate / diethyl carbonate (1:2) with 1.5M LiTFSI is in between the reported values, the difference again can be attributed to the viscosity of the solution as there is a linear relationship between η and k_s .³⁸

Ionic Conductivity and Viscosity: The ionic conductivity of the pure and solutions of the ionic liquid were measured along with the conductivity of an EC/DEC (1:2) with 1.5 M LiTFSI as a blank to investigate the effect the inclusion of the redox shuttle has. The specific conductivity (σ) was calculated from the resistance of the solution (R_s) using equation 3, where K is the cell constant. R_s was calculated from the intersection of the curve on the real axis (Z_{re}) of the Nyquist plots using electrochemical impedance spectroscopy.

$$\sigma = K/R_s \quad (3)$$

Measurements were acquired from 10^6 to 10^1 Hz around an open circuit potential with perturbation amplitude of 10.0 mV rms from 25 to 75 °C. The activation energy for conductivity ($E_{a\sigma}$) for each solution was calculated from equation 4, where the formula in parenthesis is the slope obtained from the Arrhenius plots shown in Figure 7.3, and all data are summarised in Table 7.2 The pure ionic liquid presents a non-linear function of the conductivity with temperature, showing a fragile behaviour usually seen in ionic liquids.

$$E_a = \left(\frac{\log \sigma}{1/T} \right) \cdot -R / \log e \quad (4)$$

Table 7.2 : Summary of Ionic conductivity and viscosity data of ionic liquid and blank solutions

	σ at 25°C / mS cm ⁻¹	σ at 75°C / mS cm ⁻¹	$E_{a\sigma}$ / kJ mol ⁻¹	η at 25°C / cP
EC / DEC + LiTFSI	6.02	13.18	13.6	4.52
100%	0.10	2.17	53.1	-
50% (no LiTFSI)	4.03	12.17	18.1	11.57
50% + LiTFSI	1.46	6.47	25.8	86.59
10% + LiTFSI	5.48	13.00	14.7	7.07
1% + LiTFSI	6.18	12.97	13.8	6.40
0.34% + LiTFSI	6.22	13.86	19.1	4.69

As expected for a system following Stokes-Einstein behaviour, the viscosity of a liquid greatly influences conductivity, the lowest recorded value is expectedly the neat 100% solution of the ionic liquid with values of 0.10 and 2.17 mS cm⁻¹ at 25 and 75 °C, respectively. The addition of the large ferrocene group reduces the conductivity 100 fold compared to the non-redox ionic liquid, EMI-TFSI.³⁹ The blank, an EC/DEC (1:2) + 1.5 M LiTFSI solution,

has a conductivity of 6.02 and 13.18 mS cm⁻¹ at 25 and 75 °C, respectively. A 50% solution in EC/DEC (1:2) has a conductivity at 25°C of 4.03 mS cm⁻¹, at 75°C the conductivity measured (12.17 mS cm⁻¹) is almost as high as the blank solution. Expectedly, the addition of the lithium salt to the 50% solution produces a much more viscous solution through the association of Li⁺ with multiple TFSI anions,⁴⁰ resulting in a diminished conductivity, over 60% loss at 25°C and 45% loss at 75°C compared to the solution without the salt. The cyclic voltammograms were consistent with the observations made on the viscosity and conductivity (Supporting information). The peak splitting was found to increase at higher proportions of ionic liquid in the mixture due to a larger resistance. At lower concentrations, the conductivity of EC/DEC + LiTFSI solution can be kept as high as the blank up to 10% of ionic liquid in the solution, thus warrants further study as an electrolyte for Li-ion batteries. Although the conductivity of the solution with more redox shuttle is lower than the blank, it is still within the same order of magnitude and therefore more concentrated solutions could also be beneficial for over-charge protection. Above 10%, the interaction between the lithium salt and the ionic liquid occurs to a greater extent; increasing viscosity and lowering the measured conductivity of the solution.

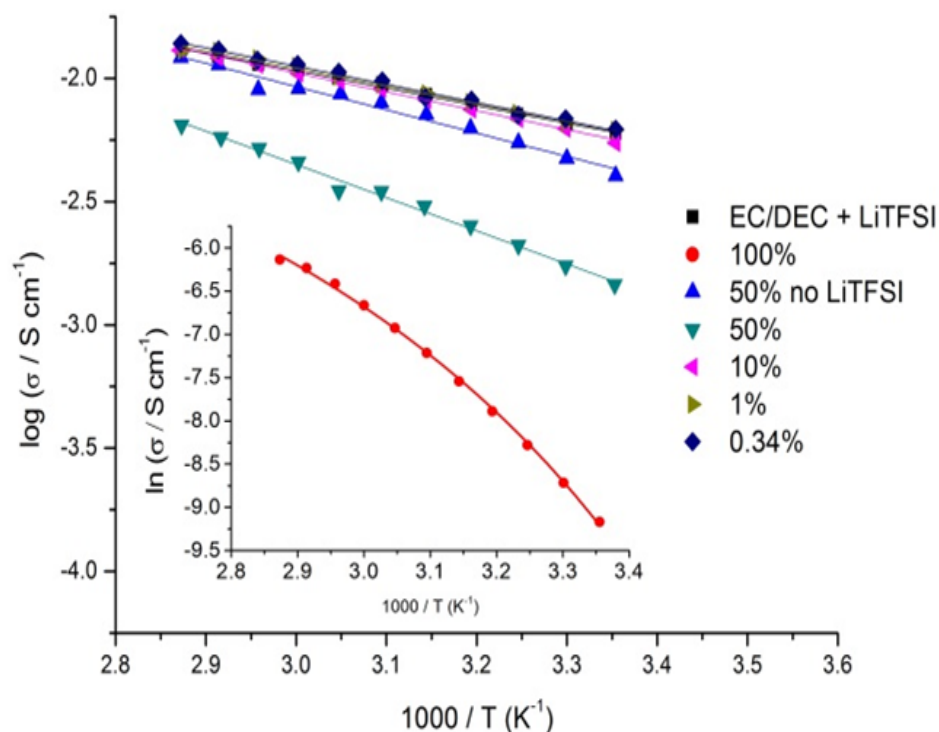


Figure 7.3 : Arrhenius plot for the solutions of 1 in varying amounts of EC/DEC (1:2) with and without LiTFSI. Inset shows the VTF fitting for the ionic liquid in the pure form. Measurements were done at an interval of 5 °C from 25 to 75 °C. The R^2 obtained from the fittings range from 0.9878 to 0.9988.

The activation energy of the conductivity of these solutions follows similar trend as seen for the differences in conductivity. The 100% ionic liquid measurement requires the greatest activation energy for conductivity (53.1 kJ mol^{-1}); the 50% solution in EC/DEC is a third of this value (18.1 kJ mol^{-1}), while the addition of the lithium salt as discussed above increases the viscosity and therefore the energy required is greater with an $E_{a\sigma}$ of 25.8 kJ mol^{-1} . As the use of ionic liquid as an additive to the electrolyte produces a less viscous solution, the energy required is lowered (10% (14.7 kJ mol^{-1}) and 1% (13.8 kJ mol^{-1})). The blank solution expectedly produces the lowest value with an activation

energy of 13.6 kJ mol^{-1} . The anomaly in this series of measurements is the 0.34% solution which produces an $E_{a\sigma}$ for conductivity from the Arrhenius plot of 19.1 kJ mol^{-1} . This discrepancy is unusual as generally there is a strong correlation between ionic conductivity and activation energy: typically, it is found that higher conductivity is associated with lower activation energies,⁴¹ and the 0.34% solution has the highest recorded conductivities at 25°C and 75°C .

Evaluation in lithium cells: The Fc-MIm TFSI - EC/DEC mixture with 10% ionic liquid was selected for the coin cell tests. The solution at this particular ratio presents the highest concentration of ionic liquid with an ionic conductivity and viscosity reasonably close to that obtained for the EC/DEC electrolyte with 1.5 M LiTFSI. With an onset potential of oxidation of ca. 3.4 V vs Li^+/Li , the Fc-MIm TFSI does not meet the requirements to be a suitable redox shuttle for high potential cathodes or even LiFePO_4 .^{19, 20, 42} We therefore decided to test the oxidation of this electroactive ionic liquid using $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as a low potential cathode for proof of concept. Figure 7.4 shows the charge/discharge cycles, starting with a full charge, followed by a 100% overcharge for a $\text{Li}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ coin cell at a C/10 rate, using the unmodified electrolyte in (a) and the electrolyte containing 10% of Fc-MIm TFSI in (b). The overcharging situation appears very clearly for the cell without redox shuttle added (Figure 7.4a) where the voltage increases sharply up to the 4 V cut-off after the charging plateau at 1.6 V of the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ material. Adding the redox ionic liquid in the electrolyte prevents reaching the cut-off voltage of 4V. Rather, a plateau is observed at $\sim 3.36 \text{ V}$, corresponding to the onset potential for the oxidation of the ferrocene moiety on the ionic liquid. This plateau was stable for the full duration of the first 10-hour overcharging cycle, but upon further cycling there is a clear drifting to higher voltage in the following cycles. The increase in voltage during these overcharging periods suggests that the redox shuttle becomes less available for oxidation over time. Such instability was not observed for ferrocene redox shuttle^{17, 18}, and could be ascribed to the slower heterogeneous electron exchange rate of the Fc-MIm (see above).

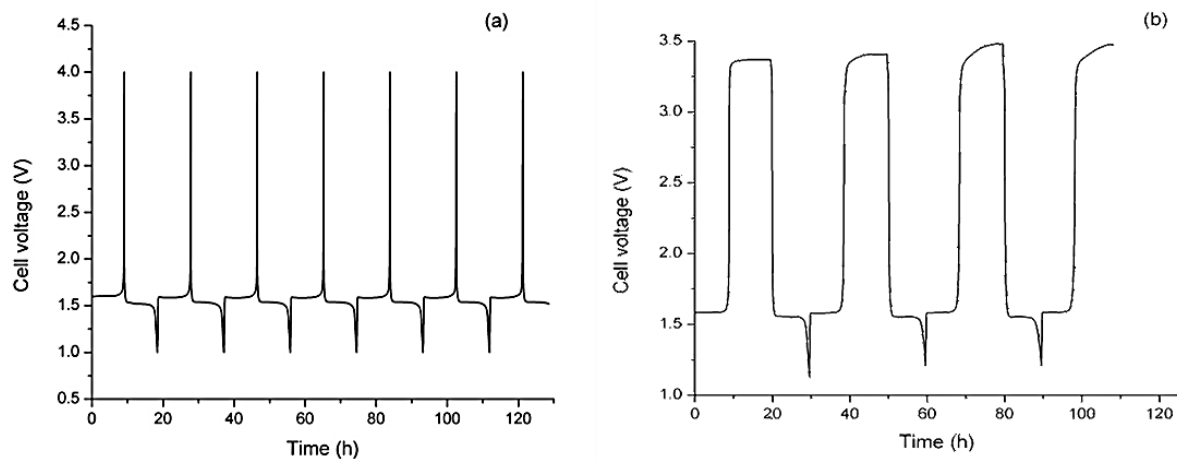


Figure 7.4 : Charge/discharge curves (C/10) for Li/Li₄Ti₅O₁₂ cells using EC/DEC (1.5 M LiTFSI) electrolyte, (a) pure and (b) modified with 10% Fc-MImTFSI. The parameters were set to a full charge followed by a 100% overcharge and a cut-off at 4V.

Figure 7.5 shows the specific capacity curves for the same experiments to further detail the effect of the addition of Fc-MIm on the charge storage. The curves obtained with the unmodified electrolyte (solid line) shows reversibility and a maximum specific capacity of 163 mAh/g, before reaching the overcharging point. When the Fc-MIm is added, a 6% loss in capacity is observed after the first cycle, but tends to stabilize as the third cycle coincides with the second. While these results show the possibility of using an electroactive ionic liquid to prevent Li-ion battery cathode from overcharging, improving the stability and modifying the ionic liquid with redox moieties with higher oxidation potential will be required to apply these electrolytes in current battery systems. We are currently studying new moieties that present improved stability and electrochemical performance.

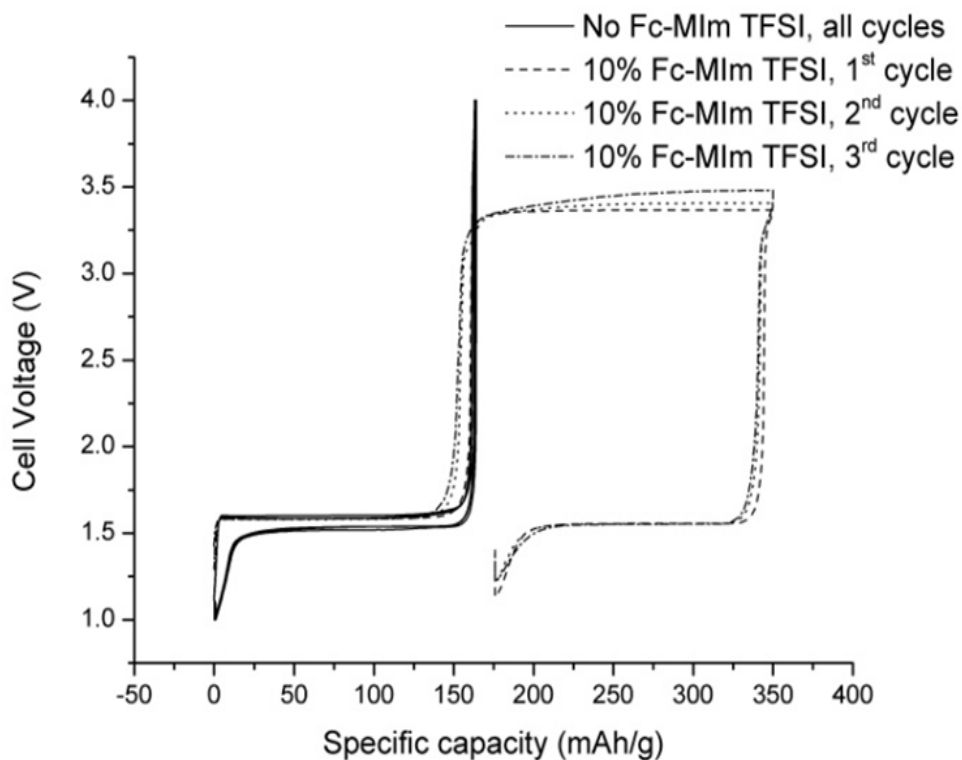


Figure 7.5: Capacity curves (C/10) for Li/Li₄Ti₅O₁₂ cells using EC/DEC (1.5 M LiTFSI) electrolyte either pure (solid line) or modified with 10% Fc-MImTFSI (broken lines). The parameters were set to a full charge followed by a 100% overcharge and a cut-off at 4V.

7.6 Conclusions:

The electrochemical properties of mixtures of the redox ionic liquid 1-ferrocenyl(methyl)-3-methylimidazolium TFSI with carbonate solvents were studied to evaluate their use as electrolytes in lithium-ion batteries, and the use of redox IL is reported for the first time as a redox shuttle. Having a redox shuttle that is an ionic liquid allows a much higher concentration of redox moieties in the electrolyte compared to a dissolving a redox salt as presented previously in the literature. This increased concentration is due to the miscibility of the carbonates solvents and imidazolium-based IL over the entire molar fraction range.

Higher concentrations of redox species within the electrolyte lead to the capability of shuttling more electrons through the overcharge condition and thus a RIL could be used to improve overcharge protection, especially at high rates of charge. This may lead to the introduction of devices capable to recharge their lithium-ion batteries at faster rates leading to consumers waiting less time for their portable equipment to recharge. Cyclic voltammetry results show that the viscous nature of the solution influences the electrode kinetics with the oxidation potential of the pendant ferrocenyl group changing depending on the concentration. The diffusion coefficient and heterogeneous rate transfer constant for this redox ionic liquid have been calculated for the first time in carbonate solvents and these values are in between those of acetonitrile and EMI-TFSI were the difference can be attributed to the different viscosities of each solvent. With viscosities of a few hundreds cP and conductivities well below the mS cm^{-1} , an application of the electroactive ionic liquid described here in its neat form appears unlikely. However, when mixed with typical carbonate solvent, conductivity and viscosity values compatible with a use as electrolyte. Developing electroactive ionic liquids with lower viscosities and higher oxidation potential by substitution of the redox group will open new possibilities for their use in the pure form as electrolytes in energy storage devices.

7.7 Experimental:

Trimethylferrocenyl(methyl)ammonium iodide 3:

8.00 g (32.91 mmol) of **2** was dissolved in 2 cm^3 of methanol, 2.05 ml (32.91 mmol) of iodomethane was added dropwise to the solution. The mixture was heated to 75°C for 15 minutes. The resulting crude precipitate was filtered off and washed with portions of ether until the ether portions were colourless. Yield: 11.15 g (28.96 mmol, 88%). Orange powder. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 3.28 (s, 9H, 3 CH_3); 4.27 -4.55 (m, 9H, Fc); 4.88 (t, $J = 1.7$ Hz, 2H, CH_2).

Ferrocenemethanol 4:

11.15 g (28.96 mmol) of **3** was dissolved in 120 cm³ 1M NaOH solution and refluxed for 3 h. The resulting mass was cooled and extracted with five 100 ml portions of ether. The combined organic layers were washed with five portions of H₂O, dried with MgSO₄ and evaporated to dryness on a rotary evaporator. Yield: 4.94g (22.88 mmol, 79%). Orange crystals. ¹H-NMR (DMSO-d₆, δ, ppm): 4.09 (t, *J* = 1.7 Hz, 2H, Cp_{subst}); 4.13 (m, 5H, Cp_{unsubst}); 4.18 (t, *J* = 1.7 Hz, 2H, Cp_{subst}); 4.21 (s, 1H, 2H, CH₂); 4.71 (t, *J* = 5.6 Hz, 1H, OH).

Ferrocenyl(methyl)imidazole 5:

4.94 g (22.88 mmol) of **4** and 3.71 g (22.88 mmol) of 1,1'-carbonyldiimidazole were dissolved in CH₂Cl₂ and refluxed for 3 hours. The resulting mass was cooled; 50 ml of ether was added and extracted with 20% phosphoric acid solution (4 x 50 cm³). The aqueous phase was alkalisied to pH 5 with NaOH solution and then extracted with four portions of CH₂Cl₂, dried with Na₂SO₄ and evaporated to dryness on a rotary evaporator. Yield: 3.65 g (13.73 mmol, 60%). Yellow crisyals. ¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 4.15-4.19 (m, 9H, Fc); 4.87 (s, 2H, CH₂); 6.93 (s, 1H, imidazole); 7.05 (s, 1H, imidazole), 7.51 (s, 1H, imidazole).

Ferrocenyl(methyl)imidazolium iodide 6:

3.65 g (13.73 mmol) of **5** was dissolved in 20 cm³ of CH₃N, 0.86 ml (13.81 mmol) of iodomethane was added dropwise to the solution. The mixture was refluxed for 24 h. The resulting mixture was evaporated to dryness and washed with small portions of ether until the ether fractions were colourless. Yield: 5.21 g (12.77 mmol, 93%). Yellow solid. ¹H-NMR (DMSO-d₆, δ, ppm): 3.82 (s, 3H, CH₃); 4.24 (m, 7H, Cp_{subst} and Cp_{unsubst}); 4.44 (t, *J* = 1.9 Hz, 2H, Cp_{subst}); 5.17 (s, 2H, CH₂); 7.66 (t, *J* = 1.7 Hz, 1H, imidazole); 7.75 (t, *J* = 1.8 Hz, 1H, imidazole); 9.08 (s, 1H, imidazole).

Ferrocenyl(methyl)imidazolium nitrate 7:

5.21 g (12.77 mmol) of **6** and 2.17 (12.77 mmol) of silver nitrate were dissolved in CH₃N and stirred for 30 minutes. The resulting precipitate was filtered off and the solution was collected and evaporated to dryness on a rotary evaporator. Yield: 4.16 g (12.13 mmol, 95%). Yellow-green solid. ¹H-NMR (DMSO-d₆, δ, ppm): 3.81 (s, 3H, CH₃); 4.23 (m, 7H, Cp_{subst} and Cp_{unsubst}); 4.43 (t, *J* = 1.9 Hz, 2H, Cp_{subst}); 5.15 (s, 2H, CH₂); 7.65 (t, *J* = 1.7 Hz, 1H, imidazole); 7.75 (t, *J* = 1.8 Hz, 1H, imidazole); 9.08 (s, 1H, imidazole). ¹³C-NMR (DMSO-d₆, δ, ppm): 35.62 (CH₃); 48.12 (CH₂); 68.57 (Cp_{unsubst}); 68.71 (Cp_{subst}); 68.79 (Cp_{subst}); 80.83 (Cp_{subst}); 121.87, 123.46, 135.76 (imidazole).

Ferrocenyl(methyl)imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide 1

An aqueous solution of LiTFSI (5.22 g, 18.20 mmol, 1.5 equivalents) was added drop wise to an aqueous solution of **7** (4.16 g, 12.13 mmol) and the solution was stirred for 2 h at room temperature and left over-night to allow a red-orange liquid to separate from the aqueous phase. The mixture was extracted with CH₂Cl₂ and the organic layer washed with five portions of H₂O and dried over MgSO₄. The solvent was then evaporated under reduced pressure and the product vacuum-dried at 80°C for 24 h. Yield: 5.20 g (5.70 mmol, 47%). Orange liquid. ¹H-NMR (DMSO-d₆, δ, ppm): 3.82 (s, 3H, CH₃); 4.24 (m, 7H, Cp_{subst} and Cp_{unsubst}); 4.43 (t, *J* = 1.8 Hz, 2H, Cp_{subst}); 5.16 (s, 2H, CH₂); 7.64 (t, *J* = 1.5 Hz, 1H, imidazole); 7.73 (t, *J* = 1.8 Hz, 1H, imidazole); 9.06 (s, 1H, imidazole). ¹³C-NMR (DMSO-d₆, δ, ppm): 35.75 (CH₃); 48.28 (CH₂); 68.69 (Cp_{unsubst}); 68.85 (Cp_{subst}); 68.91 (Cp_{subst}); 80.89 (Cp_{subst}); 120.74 (CF₃); 121.99, 123.58, 135.85 (imidazole). HRMS (ESI) *m/z* [M]⁺ calcd for C₁₅H₁₇FeN₂ 281.07357; found 281.07444; [M]⁻ calcd for C₂F₆NO₄S₂ calcd 279.91784; found 279.91699.

Acknowledgements

We acknowledge the support of Sud Chemie (for providing electrode material) and Phostech

Lithium, especially G. Liang and M. Gauthier for fruitful discussions during the course of this work. We also acknowledge the support of Fonds de recherche du Québec en nature et technologies (FQRNT) for financial support of this work under their program for the reduction of greenhouse gases.

7.8 Notes and references:

1. M. Armand and J. M. Tarascon, *Nature*, 2008, **451**, 652-657.
2. K. S. Kang, Y. S. Meng, J. Breger, C. P. Grey and G. Ceder, *Science*, 2006, **311**, 977-980.
3. K. Ozawa, *Lithium Ion Rechargeable Batteries: Materials, Technology, and New Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
4. T. Ohsaki, T. Kishi, T. Kuboki, N. Takami, N. Shimura, Y. Sato, M. Sekino and A. Satoh, *Journal Of Power Sources*, 2005, **146**, 97-100.
5. P. G. Balakrishnan, R. Ramesh and T. P. Kumar, *Journal Of Power Sources*, 2006, **155**, 401-414.
6. G. Venugopal, *Journal Of Power Sources*, 2001, **101**, 231-237.
7. X. M. Feng, X. P. Ai and H. X. Yang, *Electrochemistry Communications*, 2004, **6**, 1021-1024.
8. Z. H. Chen, Y. Qin and K. Amine, *Electrochim. Acta*, 2009, **54**, 5605-5613.
9. J. Chen, C. Buhrmester and J. R. Dahn, *Electrochemical and Solid State Letters*, 2005, **8**, A59-A62.
10. A. Lewandowski and A. Swiderska-Mocek, *Journal of Power Sources*, 2009, **194**, 601-609.
11. A. Guerfi, M. Dontigny, P. Charest, M. Petitclerc, M. Lagacé, A. Vijh and K. Zaghib, *J. Power Sources*, 2010, **195**, 845-852.
12. Y. D. Wang, K. Zaghib, A. Guerfi, F. F. C. Bazito, R. M. Torresi and J. R. Dahn, *Electrochimica Acta*, 2007, **52**, 6346-6352.

13. M. Galinski, A. Lewandowski and I. Stepniak, *Electrochimica Acta*, 2006, **51**, 5567-5580.
14. S. Y. Lee, H. H. Yong, S. K. Kim, J. Y. Kim and S. H. Ahn, *Journal of Power Sources*, 2005, **146**, 732-735.
15. L. Larush, V. Borgel, E. Markevich, O. Haik, E. Zinigrad, D. Aurbach, G. Semrau and M. Schmidt, *Journal Of Power Sources*, 2009, **189**, 217-223.
16. M. Taggougui, M. Diaw, B. Carre, P. Willmann and D. Lemordant, *Electrochimica Acta*, 2008, **53**, 5496-5502.
17. K. M. Abraham, D. M. Pasquariello and E. B. Willstaedt, *Journal Of The Electrochemical Society*, 1990, **137**, 1856-1857.
18. M. N. Golovin, D. P. Wilkinson, J. T. Dudley, D. Holonko and S. Woo, *Journal Of The Electrochemical Society*, 1992, **139**, 5-10.
19. L. M. Moshurchak, W. M. Lamanna, M. Bulinski, R. L. Wang, R. R. Garsuch, J. W. Jiang, D. Magnuson, M. Triemert and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 2009, **156**, A309-A312.
20. L. Zhang, Z. C. Zhang, H. M. Wu and K. Amine, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 2858-2862.
21. D. Lednicer and C. R. Hauser, *Org. Synth. Coll.*, 1973, **5**, 434.
22. B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, K. H. Ongania and K. Wurst, *J. Organomet. Chem.*, 1998, **552**, 45-61.
23. Y. Gao, B. Twamley and J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 3406-3412.
24. J. K. Lindsay and C. R. Hauser, *J. Org. Chem.*, 1957, **22**, 355.
25. A. A. Simenel, E. A. Morozova, Y. V. Kuzmenko and L. V. Snegur, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **665**, 13-14.
26. A. W. Taylor and P. Licence, *Chemphyschem*, 2012, **13**, 1917-1926.
27. H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens and A. B. McEwen, *Thermochimica Acta*, 2000, **357**, 97-102.
28. H. Tokuda, K. Ishii, M. Susan, S. Tsuzuki, K. Hayamizu and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 2833-2839.

29. O. Fontaine, C. Lagrost, J. Ghilane, P. Martin, G. Trippe, C. Fave, J. C. Lacroix, P. Hapiot and H. N. Randriamahazaka, *J. Electroanal. Chem.*, 2009, **632**, 88-96.
30. A. W. Taylor, F. L. Qiu, J. P. Hu, P. Licence and D. A. Walsh, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 13292-13299.
31. Y. Miura, F. Shimizu and T. Mochida, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 10032-10040.
32. R. Balasubramanian, W. Wang and R. W. Murray, *Journal Of The American Chemical Society*, 2006, **128**, 9994-9995.
33. S. R. Narayanan, S. Surampudi, A. I. Attia and C. P. Bankston, *Journal Of The Electrochemical Society*, 1991, **138**, 2224-2229.
34. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., Second edn., 2001.
35. A. W. Taylor, P. Licence and A. P. Abbott, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, **13**, 10147-10154.
36. R. S. Nicholson, *Analytical Chemistry*, 1965, **37**, 1351.
37. R. A. Marcus, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 10071.
38. W. J. Miao, Z. F. Ding and A. J. Bard, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 1392-1398.
39. M. Ishikawa, T. Sugimoto, M. Kikuta, E. Ishiko and M. Kono, *Journal Of Power Sources*, 2006, **162**, 658-662.
40. A. Andriola, K. Singh, J. Lewis and L. Yu, *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**, 11709-11714.
41. M. Sharma and S. Yashonath, *Journal Of Chemical Physics*, 2008, **129**, 144103.
42. Z. Chen and K. Amine, *Electrochem. Comm.*, 2007, **9**, 703.

Chapitre 8 : Redox shuttles for lithium-ion batteries at concentrations up to 1 M using an electroactive ionic liquid based on 2,5-di-tert-butyl-1,4-dimethoxybenzene

Soumia El Khakani¹, John C. Forgie¹, Dean D. MacNeil^{1,2} and Dominic Rochefort¹

¹Département de Chimie, Université de Montréal, CP6128 Succ. Centre-Ville, Montréal,
Québec, Canada H3C 3J7

²Energy Mining and Environment, National Research Council Canada, 1200 Montreal
Road, Ottawa, Ontario, Canada K1A 0R6

Keywords: Lithium-ion batteries, redox shuttle, overcharge, ionic liquids, LiFePO₄

Ce chapitre a été rédigé sous forme d'un article qui a été publié le 7 Mai 2015 : *Journal of The Electrochemical Society*, 2015, 162 (8), A1432.

8.1 Mise en contexte:

Cet article constitue une suite de l'article précédent. Dans cette étude, nous présentons un liquide ionique fonctionnalisé adapté à la protection de LiFePO_4 contre la surcharge. La caractérisation électrochimique en solution et en pile est au cœur de cette étude.

8.2 Abstract:

In this work, we designed two redox shuttles with high solubility (up to 1 M) in conventional carbonate-based lithium-ion battery (LIB) electrolytes. At this high concentration, redox shuttles ensure improved overcharge protection than lower concentrations. We developed electroactive imidazolium salts by modifying imidazolium with 2,5-di-*tert*-butyl-1,4-dimethoxybenzene. Two salts with the cation 1-(3-(2,5-di-*tert*-butyl-1,4-methoxyphenoxy)propyl)-3-methyl-1*H*-imidazol-3-ium (EMIm) were synthesized using either hexafluorophosphate (DDB-EMIm- PF_6) or bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (DDB-EMIm-TFSI) anions. The electrochemical properties of DDB-EMIm- PF_6 and DDB-EMIm-TFSI dissolved in ethylene carbonate : diethyl carbonate (EC:DEC), in the presence of either LiPF_6 or LiTFSI , were evaluated. Cyclic voltammetry showed a compatible potential (~ 3.85 V vs. Li^+/Li) for use in LIBs using LiFePO_4 as cathodes. Electrolytes using 0.1 M of DDB-EMIm- PF_6 or 0.3, 0.7 and 1 M of DDB-EMIm-TFSI were prepared and evaluated in $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$ (LFP) test cells to demonstrate overcharge protection. Electrochemical cycling at C/10 showed an overcharge protection for all concentrations of the redox ionic salts under 100% overcharge conditions. Among these salts, DDB-EMIm-TFSI, at a concentration of 0.7 M, was effective in shuttling excess current for over 200 cycles, representing over 6000 operating hours, while maintaining nominal values for the discharge capacity of LiFePO_4 .

8.3 Introduction:

Lithium-ion batteries have been the most widely used energy source in portable electronic devices (cellular phones, portable computers) since their introduction by Sony in 1991.¹ Thanks to their high volumetric and gravimetric energy densities and good cycle life, lithium-ion batteries (LIBs) are being used for transportation applications such as hybrid electric vehicles (HEVs), plug-in hybrid electric vehicles (PHEVs) and full electric vehicles (EVs).²⁻⁴ However, due to the increased size of batteries and the high energy and power densities required in such applications, serious safety issues may arise in case of an abuse situation, such as overcharge, and this may impede widespread application of this technology.^{5, 6} Regardless of the intrinsic stability of a lithium-ion battery's components, faulty operating conditions or the failure of control electronics for the battery may result in the overcharge of the battery. This process is even more likely to occur in a LIB pack where individual lithium-ion cells can have different states of charge (SOCs) relative to one another.⁷ Overcharging of a lithium-ion battery can lead to chemical and electrochemical reactions involving the battery components, gas release and increased temperature that could lead to out of control accelerated reactions.^{6, 8-10} In order to avoid overcharging LIB packs, several methods have been suggested. For example, electronic devices that control and monitor the potential of each individual cell have been used.⁷ However, these devices increase the system cost and weight; limiting their potential applications. Alternatively, electroactive molecules (*i.e* redox shuttles) can be used as additives to the electrolyte.¹¹⁻¹⁴ These species enable overcharge protection through their oxidation, instead of the working cathode material, at a specific potential, thereby preventing irreversible reactions at the cathode triggered by its overoxidation. This chemical protection method presents a favorable solution because of its simplicity and effectiveness in many LIB chemistries (simply tuning the electroactive molecule permits protection at a variety of potentials for different electrode materials).¹⁵ Redox shuttle molecules require an oxidation potential of about 0.3 V higher than that of the positive battery electrode to efficiently protect the cathode while preventing potential self-discharge reactions.¹⁶ During overcharge abuse conditions, the redox shuttle oxidation

potential should be reached immediately after the full reversible capacity of the cathode is obtained. At this stage, the oxidized shuttle molecule is “activated”. The oxidized molecule at the cathode surface then diffuses to the anode where it is reduced to regenerate its initial state. The molecule is then available for another oxidation event, thus “shuttling” away the excess overcharge current preventing damage to the battery. An excellent overview of the operation of these shuttles is presented in reference 16.

While redox shuttle additives provide adequate protection for overcharge in LIBs, the safety of LIBs as a whole can be further improved by substituting the flammable carbonate solvents with more stable alternatives. Ionic liquids (ILs), with their high thermal and electrochemical stability, are a potential candidate. ILs in LIB electrolytes will provide a wider electrochemical stability window leading to the possible use of higher voltage cathodes (thus increased energy density) and enabling higher operating temperatures.¹⁷⁻²¹ On the other hand, because of their low lithium ion conductivity, high viscosity and low Li^+ diffusion, ILs cannot completely replace carbonates in electrolytes for LIBs.²²⁻²⁵ Nevertheless, mixtures of ILs with carbonates are currently being considered to improve the electrolyte of LIB in terms of viscosity, conductivity and stability.²² In this paper, we describe how the protection of a redox shuttle and the properties of ILs can be combined into one functionalized redox ionic liquid (RIL).²⁶

To date, the most successful LIB redox shuttle is 2,5-di-*tert*-butyl-1,4-dimethoxybenzene (DDB), first introduced by Dahn’s group in 2005.^{9, 15, 27} DDB has shown stability over 300 reversible overcharging cycles in a special lithium bis-oxalatoborate (LiBOB) carbonate-based electrolyte and has a redox potential of 3.9 V vs. Li^+/Li , making it suitable for the protection with LiFePO_4 cathode materials. Unlike 1,4-dimethoxybenzene, the two bulky *tert*-butyl arms protect the radical cation upon oxidation, thereby preventing its dimerization when oxidized. However, the di-*tert*-butyl addition on dimethoxybenzene results in a limited solubility for DDB (~ 0.1 M) in several commonly-used electrolyte solvents. Incorporating a redox shuttle into an ionic liquid as one molecule would increase the electrolyte thermal stability and solubility of the redox molecule. Limited solubility is an issue during a high rate overcharge situation, since the shuttle concentration might not be high enough to efficiently

shuttle the excess of charge. The solubility of DDB in conventional carbonates (0.7 M lithium bis-oxalatoborate in propylene carbonate : diethyl carbonate (1:2 v/v)) is limited to 0.08 M, however it can be increased to 0.2 M by addition of toluene to the solvent mixture.⁹ Zhang *et al.* have attempted to improve the solubility of DDB based redox shuttles by increasing the intramolecular dipole moments through modification of the methoxy groups.²⁸ Recently, we synthesized and characterized new redox-active imidazolium salts based on DDB. They can be added at a high concentration level without increasing the viscosity of the electrolyte above a practical working level.²⁹ In this paper, the use of 2,5-di-*tert*-butyl-1,4-dimethoxybenzene imidazolium cation with either a hexafluorophosphate (DDB-EMIm-PF₆) anion or a bis(trifluoromethanesulfonyl)amide anion (DDB-EMIm-TFSI), presented in Figure 8.1, in Li-ion batteries will be reported. We will demonstrate that the incorporation of the redox center into an ionic liquid group significantly improves the solubility of the redox shuttle in the electrolyte. Solutions up to 1 M of redox shuttle in ethylene carbonate (EC) : diethyl carbonate (DEC) (1:2 v/v) solvent with 0.7 M LiTFSI or 0.5 M LiPF₆ electrolyte salts were evaluated in coin cells. The redox-active imidazolium ionic liquid provides an electrolyte additive for lithium-ion batteries that combines the low volatility and high thermal stability of ionic liquids with the overcharge protection capability of DDB at concentrations ten times higher than reported previously.

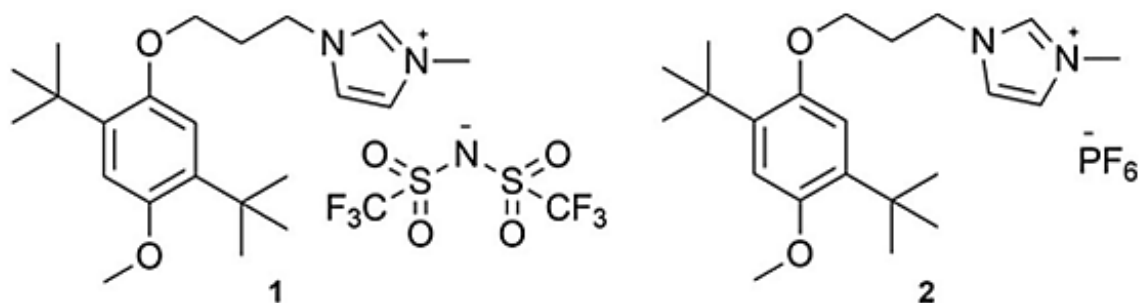


Figure 8.1: Structure of 1-(3-(2,5-di-*tert*-butyl-1,4-methoxyphenoxy)propyl)-3-methyl-1H-imidazol-3-ium hexafluorophosphate (DDB-EMIm-PF₆) and 1-(3-(2,5-di-*tert*-butyl-1,4-methoxyphenoxy)propyl)-3-methyl-1H-imidazol-3-ium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (DDB-EMIm-TFSI).

8.4 Experimental section:

Redox ionic liquids: The synthesis of 2,5-di-*tert*-butyl-1,4-dimethoxybenzene imidazolium cation (DDB-EMIm) was reported in details elsewhere.²⁹ The cation, obtained as a bromide salt, was dissolved in methanol after which an anion metathesis reaction yielded either the DDB-EMIm-TFSI or DDB-EMIm-PF₆. Both salts were dried under vacuum at 80 °C for 24 h and were then subjected to a full chemical characterization, consisting of NMR, TGA, DSC and electrochemical measurements. These results can be found in our previous report.²⁹

Ionic Conductivity: The conductivity of the electrolyte solutions was measured by electrochemical impedance spectroscopy using a BioLogic VMP3 potentiostat and a low-volume Orion conductivity cell (model 018012) with two platinized Platinum (Pt) electrodes. Conductivity (σ) was calculated from the resistance (R_s) as determined from the intersection of the curve with the real axis (Z_{Re}) of the Nyquist plot obtained by scanning from 1 to 10⁶ Hz around the open circuit potential and with a perturbation amplitude of 10.0 mV rms. A thermocouple was placed in direct contact with the solutions in the cell to accurately determine its temperature (± 0.1 °C).

Viscosity: Viscosity was measured using a Cambridge Applied System VL-4100 apparatus using pistons with ranges of 0.5 to 10 cP and 10 to 200 cP. All measurements were performed at 25 \pm 1 °C.

Cyclic Voltammetry: Cyclic voltammetry measurements were done using a conventional three-electrode setup within an argon filled glove box (H₂O and O₂ < 1 ppm) in a home-made heart-shaped electrochemical cell with a BioLogic SP-50 potentiostat. A Pt disk (0.02 cm²) was used as the working electrode with Li foils (ca. 1 cm²) as both the counter and reference

electrodes. DDB-EMIm-PF₆ and DDB-EMIm-TFSI were dissolved in ethylene carbonate: diethyl carbonate (EC : DEC 1:2 (v/v) (UBE Inc.)) with LiPF₆ and LiTFSI, respectively.

Coin cell battery tests: The electrochemical evaluation of the redox-active imidazolium salt solutions in coin cell batteries was performed using a Li/LiFePO₄ half-cell. The amount of lithium is larger than that of LFP (6.0 mg of Li vs. ~ 4.5 mg of LFP) and the tested cells will be abbreviated as Li/LiFePO₄ for the sake of simplification. The cathode was made of LiFePO₄ (LFP, from Phostech Lithium) with a particle size range of 2-4 μm mixed with 10% of a conductive carbon (Super S, Timcal) and 10 wt% polyvinylidene difluoride (5 wt% in *N*-methylpyrrolidone (NMP) (Aldrich)). An extra portion of NMP was added to the mixture to form a slurry, which was then mixed in a Turbula shaker. The slurry was coated on a piece of carbon-coated Al foil and dried overnight at 80 °C under dry air. The positive electrode area was 1.54 cm² with a LiFePO₄ active material loading of approximately 4.5 mg for each cell. The next day, 14 mm diameter disks were punched for cell assembly in standard 2032 coin-cell hardware (Hohsen). Then, the whole electrode set (coin-cell hardware, punched-electrode disks and Celgard 2200 separators) was dried overnight at 70 °C under vacuum. Cells were assembled, using a battery-grade lithium-metal foil for both counter and reference electrodes, in an argon filled glove box (lab master, MBraun) with 75 μL of either 0.1 M DDB-EMIm-PF₆ in 0.5 M LiPF₆ EC : DEC (1:2 v/v, UBE) or 0.3, 0.7 M or 1 M of DDB-EMIm-TFSI in 0.7 M LiTFSI EC:DEC (1:2 v/v, UBE) as electrolyte. Cycling was carried out with an Arbin battery tester (BT-2000). The cells were cycled at 30 °C (± 0.5 °C) between 2.5 and 4.2 V vs. Li⁺/Li at a rate of C/10 up to 200% of the theoretical capacity of LFP (340 mAh/g) on charge and the cut off voltage on discharge.

8.5 Results and discussions:

Physiochemical: Conductivity and viscosity measurements of 0.1 M DDB-EMIm-PF₆ in 0.5 M LiPF₆ EC:DEC as the supporting electrolyte were performed. A blank solution of 0.5 M LiPF₆ in EC:DEC was found to have a conductivity of 5.97 mS cm⁻¹ and a viscosity of 2.1

cP, while the addition of the redox shuttle, at maximum solubility (0.1 M), provided a nearly identical conductivity (5.94 mS cm^{-1}) with only a slight increase in viscosity (2.4 cP) compared to the blank solution. Conductivity and viscosity measurements are shown in Figure 8.2 for a series of DDB-EMIm-TFSI solutions (0.1 to 1.0 M) in ethylene carbonate: diethyl carbonate (EC:DEC) and 0.7 M LiTFSI. For comparison, a blank solution (0 M DDB-EMIm-TFSI) of EC:DEC with 0.7 M LiTFSI was also measured and had a conductivity of 6.08 mS cm^{-1} and a viscosity of 2.6 cP. Although the concentration in ions increases, the conductivity decreases as expected to the high viscosity of the modified ionic liquid. With a redox shuttle concentration above 0.4 M, the conductivity decreases at a higher rate, with a sharp increase in viscosity. At that point, the change in viscosity is due to the association of lithium cations in the electrolyte with the TFSI anions from the ionic liquid. The viscosity of the solutions increases from 3.1 cP at 0.1 M to 67.6 cP at 1 M.

For lithium-ion batteries to achieve optimal performance an electrolyte with low viscosity and high conductivity is required. At comparable conductivity and viscosity, a greater redox shuttle concentration in solution would provide an ability for the system to shuttle at an increased charge current rate, leading to improved cell protection in case of overcharging at high rates.³⁰ Hence, redox shuttle concentrations of 1 M would be preferable, but the high viscosity at this concentration could impede the normal operation of the battery due to lower Li^+ transport capability. Lower transport capability has limited the use of ionic liquid based electrolytes for lithium-ion batteries.³¹ An analysis of the conductivity and viscosity data presented in Figure 8.2, led to the selection of three redox shuttle concentrations to evaluate within coin cells. The 0.3 M redox shuttle solution has a nearly identical conductivity and viscosity to the unmodified electrolyte while containing more than three times the concentration of redox shuttle moieties compared to the previously reported DDB molecule within a similar electrolyte.¹⁵ The 0.7 M solution has an even greater amount of shuttle moieties and is situated immediately before a large increase in viscosity within the series. Finally, the 1.0 M solution will also be evaluated to assess how such a high concentration of DDB-EMIm-TFSI and electrolyte viscosity may affect cell performance and stability.

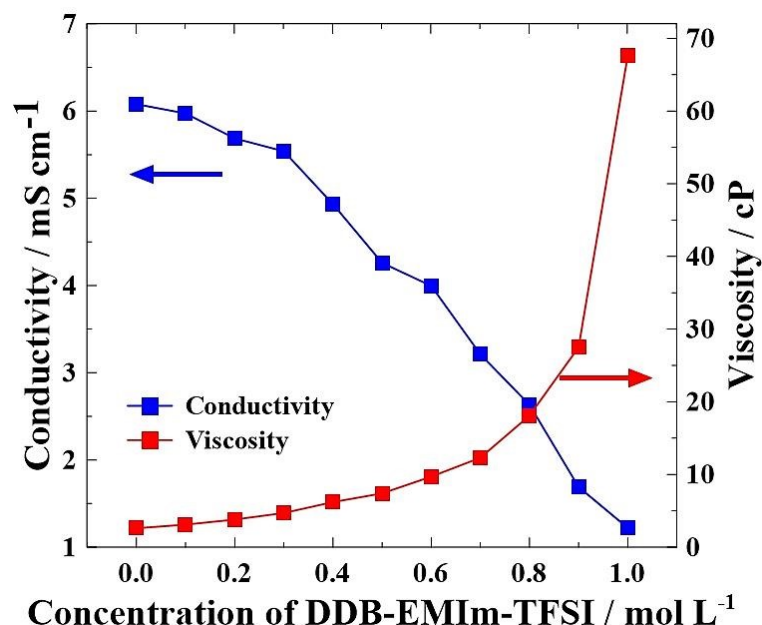


Figure 8.2: Plot of conductivity (blue) and viscosity (red) vs. concentration of DDB-EMIm-TFSI in 0.7 M LiTFSI in EC : DEC (1:2 v/v)

Cyclic Voltammetry: Electrochemical measurements were carried out for the four chosen solutions. The cyclic voltammograms of 0.1 M of DDB-EMIm-PF₆ and three DDB-EMIm-TFSI based solutions (0.3, 0.7 and 1 M) are shown in Figure 8.3 and data extracted from the CVs are summarized in Table 8.1. Figure 8.3 shows the oxidation and reduction waves for each solution at a scan rate of either 100 (Figure 8.3a) or 10 mV s⁻¹ (Figure 8.3b). Based on previous work reported in the literature on DDB^{9, 15, 27}, the oxidation wave indicates the formation of the radical cation (active shuttle state) followed by the full reduction back to the neutral state. These solutions, at both scan rates, demonstrate an onset of oxidation (*ca.* 3.81 – 3.90 V vs. Li⁺/Li) that is suitable for overcharge protection in lithium-ion batteries using LiFePO₄ as the cathode material.

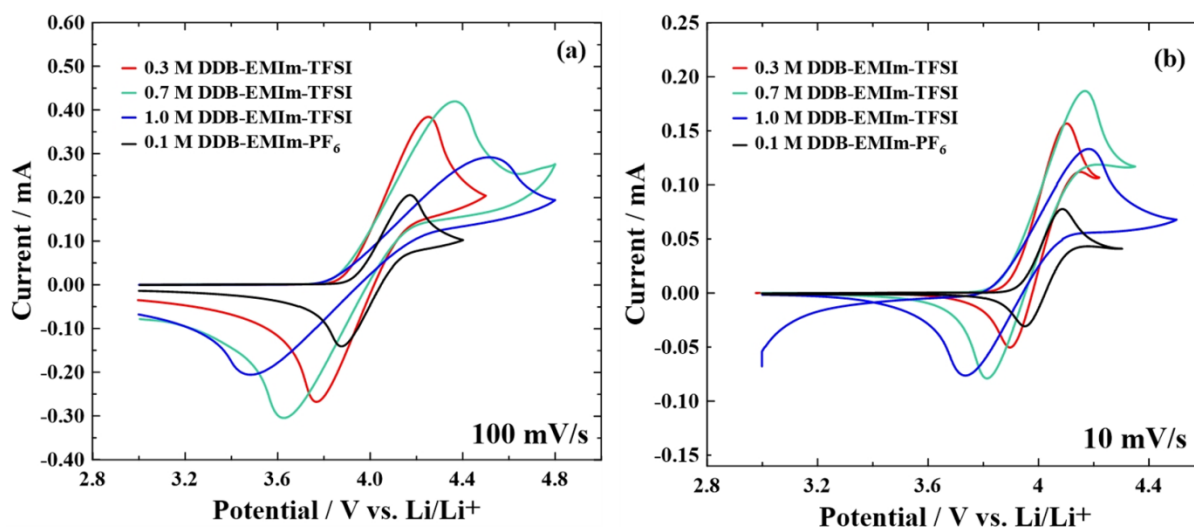


Figure 8.3: Cyclic voltammogram of 1 M, 0.7 M and 0.3 M of DDB-EMIm-TFSI in 0.7 M LiTFSI in EC:DEC (1:2 v/v) and 0.1 M in 0.5 M LiPF₆ in EC/DEC (1:2 v/v) (a) at 100 mV.s⁻¹ and (b) at 10 mV.s⁻¹

All curves display a half-wave oxidation potential, $E_{1/2}^{\text{ox}}$, around 4.0 V vs. Li⁺/Li, which is similar to that of the unmodified redox shuttle 2,5-di-*tert*-butyl-1,4-dimethoxybenzene previously published.^{15,27} No significant electronic effect of the imidazolium ring is observed on the electrochemical activity of the DDB redox center due to the propyl linkage between the two moieties (Figure 8.1) preventing electrons withdrawing by the imidazolium ring. While the equilibrium potentials of all solutions remained constant, a notable change in the shape of the voltammograms is due to the differences in concentration, and consequently the viscosity of the solution. At a scan rate of 100 mV s⁻¹, the increase in viscosity for the solutions of DDB-EMIm-TFSI from 0.7 to 1.0 M led to a broader half wave with a wider peak splitting ($\Delta E_p = 1.03$ and 0.74 V, for 1 M and 0.7 M solutions, respectively) compared to that of the 0.3 M solution ($\Delta E_p = 0.46$ V). The peak splitting is lower, in all samples, at a scan rate of 10 mV s⁻¹ due to a smaller *iR* drop at the lower scan rate.

Table 8.1: Summary of cyclic voltammetry data for 0.5 M LiPF₆ EC : DEC (1:2 v/v) and 0.7 M LiTFSI EC:DEC (1:2 v/v) electrolytes containing, respectively, DDB-EMIm- PF₆ and DDB-EMIm-TFSI redox ionic liquids.

Salt in EC:DEC (1:2 v/v)	RIL Concentration / M	E _{1/2} ^{ox} (Ox peak / red peak) at 100 mV s ⁻¹ / V vs. Li ⁺ /Li	Onset of oxidation at 100 mV s ⁻¹ / V vs. Li ⁺ /Li	E _{1/2} ^{ox} (Ox peak / red peak) at 10 mV s ⁻¹ / V vs. Li ⁺ /Li	Onset of oxidation at 10 mV s ⁻¹ / V vs. Li ⁺ /Li
DDB-EMIm- PF₆ in 0.5 M LiPF₆	0.1	4.02 (4.16 / 3.88)	3.88	4.02 (4.09 / 3.95)	3.89
	0.3	4.00 (4.23 / 3.77)	3.85	4.00 (4.10 / 3.90)	3.87
DDB-EMIm- TFSI in 0.7 M LiTFSI	0.7	4.00 (4.37 / 3.63)	3.82	3.99 (4.17 / 3.81)	3.81
	1.0	4.01 (4.52 / 3.49)	3.81	3.96 (4.18 / 3.74)	3.82

The electrochemical stability of the redox shuttles was evaluated by repetitive oxidation/reduction cycles as shown in Figure 8.4. Stability tests were performed at scan rates of 100 mV s⁻¹ (Figure 8.4a) and 10 mV s⁻¹ (Figure 8.4b) for each of the four chosen solutions except for the 1 M DDB-EMIm-TFSI which yielded very low currents at 10 mV s⁻¹ due to its high viscosity. Figure 8.4a (black curve) shows a very small decrease in current response over 100 cycles for 0.1 M DDB-EMIm-PF₆ between the 2nd and the last cycle. Both the anodic and cathodic currents decreased by only 1.4% and 2.0%, respectively. For the DDB-EMIm-

TFSI based solutions, the 1 M solution (Figure 8.4a, blue curve) shows very good stability; with only a 3.4 and 1.7% decrease in current response for the anodic and cathodic waves, respectively, from the 2nd to 100th cycle. This small decrease in current response is accompanied by an increase in peak splitting of ~ 140 mV.

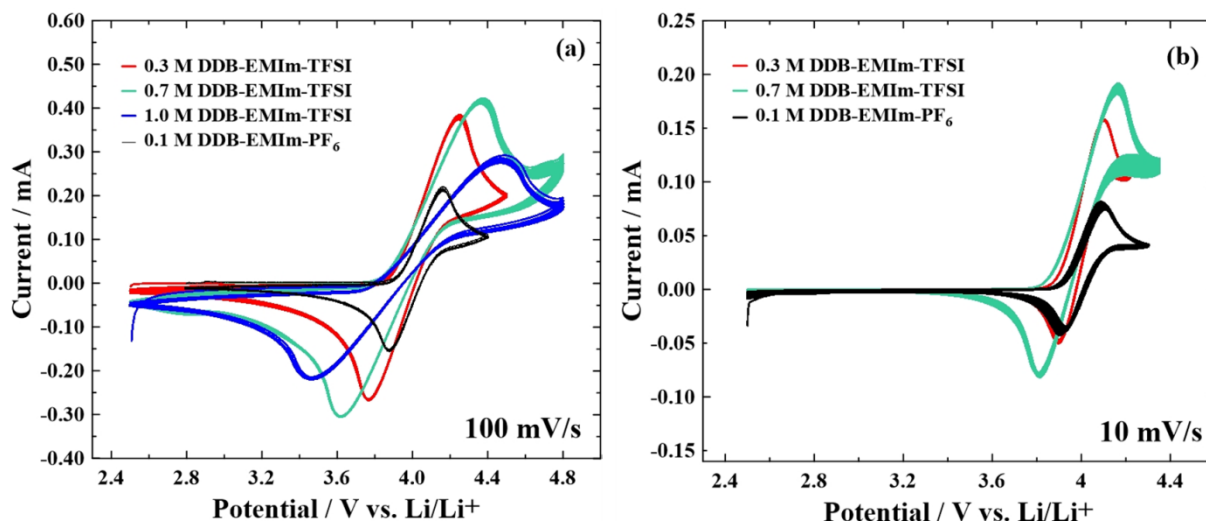


Figure 8.4: Oxidation stability tests for (a) 1 M, 0.7 M and 0.3 M of DDB-EMIm-TFSI in 0.7 M LiTFSI in EC:DEC (1:2 v/v) and 0.1 M in 0.5 M LiPF₆ in EC/DEC (1:2 v/v) at 100 mV. s⁻¹ and (b) 0.7 M and 0.3 M of DDB-EMIm-TFSI in 0.7 LiTFSI in EC:DEC (1:2 v/v) and 0.1 M in 0.5 M LiPF₆ in EC/DEC (1:2 v/v) at 10 mV.s⁻¹

Solutions at 0.3 M and 0.7 M (Figure 8.4a, red and green curves) show comparable stability to each other with about 1% variation in current response for both anodic and cathodic waves over the course of the 100 oxidation/reduction cycles from the 2nd cycle. In addition, the oxidation and reduction wave peaks positions were stable at 4.25 and 3.77 V vs. Li⁺/Li, respectively, for 0.3 M and 4.37 and 3.62 V vs. Li⁺/Li for 0.7 M. Due to the excellent performance at a high scan rate of 100 mV s⁻¹, the electrochemical stability of these solutions was tested at a lower scan rate that is more representative of the rates used during cycling of a real LIB. Figure 8.4b shows the extended cyclic voltammetry cycling test at 10 mV s⁻¹ for 0.1 M DDB-EMIm-PF₆, 0.3 M and 0.7 M DDB-EMIm-TFSI. At this scan rate, the anodic current actually increased by 10% over the 100 cycles while the cathodic current increased

by 18% for the diluted solution (0.1 M DDB-EMIm-PF₆). This could be due to variations over the long testing time (~ 10 hours) of the experiment during which the solvent might evaporate slightly, increasing RIL concentration. The stability of the 0.3 M solution at slow scan rate is very comparable to that recorded at 100 mV s⁻¹. Both anodic and cathodic potentials were stable at 4.1 and 3.9 V vs. Li⁺/Li, respectively. The oxidation and reduction currents were also stable, with about 1% variation over the entire cycling experiment. Similarly, for the 0.7 M solution, the anodic and cathodic peaks potentials were 4.2 and 3.8 V vs. Li⁺/Li, respectively, between 2nd and 100th cycle. However, Figure 8.4b shows important drop in current response by 5% for the anodic current and 3% for the cathodic response. The improved stability of the 0.3 and 0.7 M solutions, compared to 0.1 M DDB-EMIm-PF₆, show promise for use in actual lithium-ion batteries as their improved stability may provide extended overcharge stability when used within a commercial LIB.

Coin cell tests: To evaluate the overcharge protection of the redox shuttles, coin cells containing the redox shuttles were fully charged at a C/10 rate (based on LiFePO₄ full theoretical capacity of 170 mAh/g), then overcharged for an extra 10 hours at the same C/10 rate (*i.e.* 100% overcharge) or to a voltage of 4.2 V vs Li, whichever occurred first. Afterwards, the cells were discharged at a C/10 rate to the discharge potential limit of 2.5 V for all solutions except 1 M DDB-EMIm-TFSI, which was discharged to 3 V.

Figure 8.5a presents the cycling profile of a Li/LiFePO₄ cell containing 0.1 M of DDB-EMIm-PF₆ in 0.5 M LiPF₆ EC/DEC between 2.5 and 4.2 V. During the first cycle, the normal LFP charge plateau (3.45 V) was pushed to a slightly higher voltage (~ 3.62 V) with a sloping profile rather than a flat plateau. This slope is then followed by a sharp increase in the cell potential until the cut-off voltage of 4.2 V is reached. This indicates that on the first charge cycle, there was no activity of the redox-active species, which would have prevented the cell from reaching 4.2 V. The 2nd and 3rd charge cycles show the normal LFP charge plateau with a slight growth in high voltage plateau due to the activity of the redox shuttle. A noticeable growth in the overcharge plateau was recorded during the 4th cycle, after which the oxidation potential of the imidazolium salt additive (at ~ 4.07 V) started to stabilize (Figure 8.5b) and

the cell showed repeated overcharge protection at 4.02 V. Roughly 60 overcharging cycles (~ 1800 h) were protected through the use of DDB-EMIm-PF₆ after which the redox shuttle activity decreased and abruptly stopped. A possible degradation of the redox shuttle due to lower stability of the oxidized state and limited concentration of redox shuttle in the electrolyte could be responsible for its failure after only 60 cycles. The cycling results are in agreement with the results of cyclic voltammetry tests (Figure 8.4b).

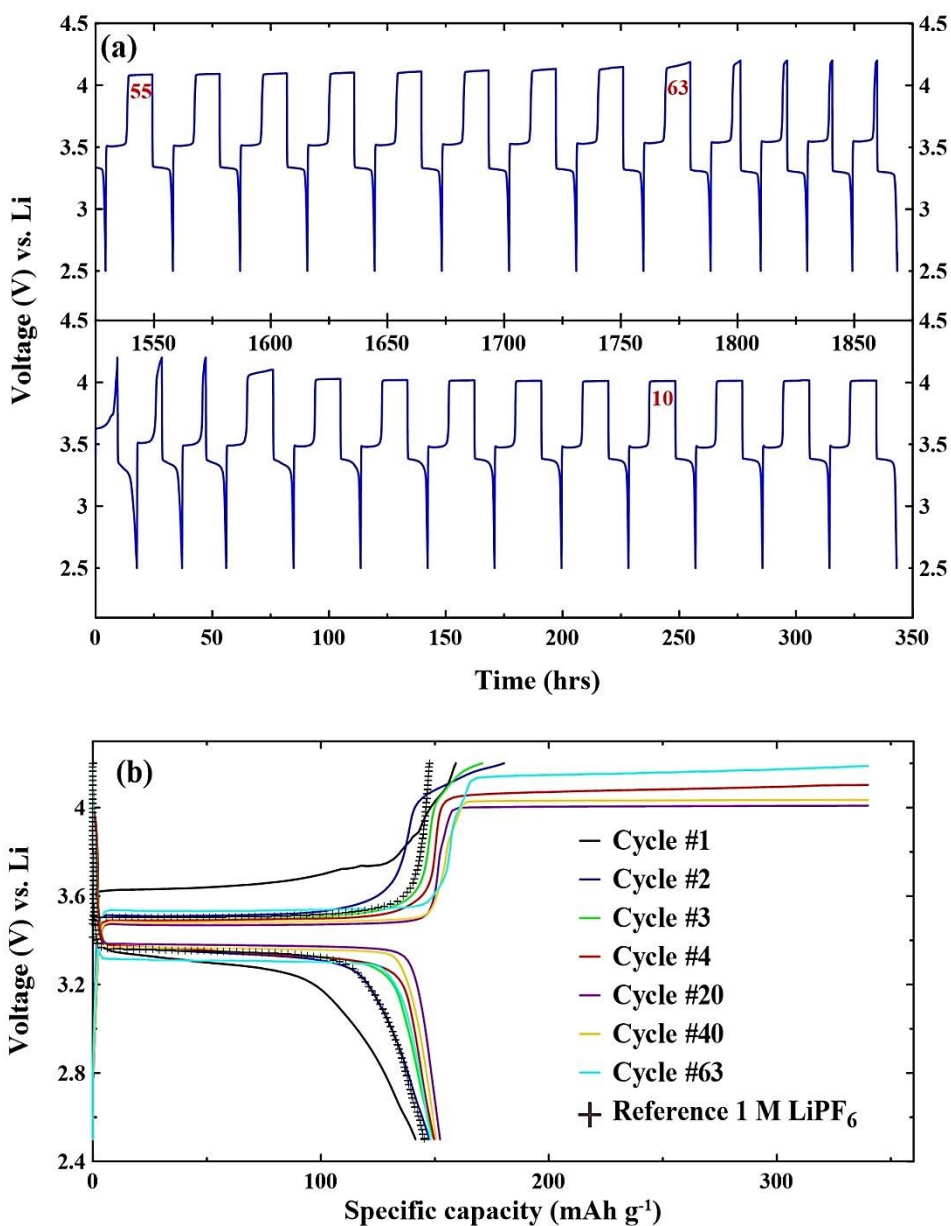


Figure 8.5: Voltage profile (a) and capacity profile (b) of Li/LiFePO₄ cell containing 0.1 M of DDB-EMIm-PF₆ in 0.5 M LiPF₆ EC/DEC (1:2 v/v)

In order to evaluate the possible effect of the anion on the stability and solubility of the redox shuttle in lithium-ion cells, the PF₆⁻ anion was replaced by TFSI⁻ which is a traditional IL based electrolyte anion. The delocalized negative charge on the TFSI⁻ moiety leads to weaker interactions with the cation in the ionic liquid enabling multiple interactions of the TFSI

anions with Li^+ cations and improved solubility. Figure 8.6 shows results of coin cell tests using 1 M DDB-EMIm-TFSI, as electrolyte additive, in 0.7 M LiTFSI EC:DEC (1:2 v/v). The cell was cycled between 3 and 4.2 V at a C/10 rate and underwent a 100% overcharge step (10 hours of overcharge). The potential profile versus time for this cell (Figure 8.6a) shows an unexpected increase in potential up to 4.19 V on the first charge cycle. Unlike DDB-EMIm-PF₆, this behavior is limited only to the first cycle and takes place after the LiFePO_4 cathode was fully charged (after the 3.5 V plateau). This behavior suggests that a different and more efficient activation process occurs during the first cycle of DDB-EMIm-TFSI containing electrolyte, subsequently enabling the full redox behavior of the shuttle during the following charge cycles. However, as the viscosity of the 1 M redox ionic liquid solution is high, the diffusion of Li^+ is limited such that the reversible capacity of the cell was low (only $\sim 134 \text{ mAh g}^{-1}$, Figure 8.6b). On the other hand, this weak redox shuttle diffusion ability limited the overcharge protection to fewer cycles. Only 42 cycles were recorded before the shuttle activity of the 1 M DDB-EMIm-TFSI containing electrolyte decreased (Figure 8.6a). The discharge curves show a small pseudo-plateau ($\sim 3.8 \text{ V}$, Figure 8.6b) at a higher potential from where Li_0FePO_4 is normally lithiated ($\sim 3.4 \text{ V}$). Approximately 10 mAh g^{-1} was obtained at this plateau, representing 13% of the total discharged capacity. This phenomenon was previously reported by Huang *et al.*, who attributed this small capacity to the reduction of the oxidized redox shuttle molecules during the discharge process.³² This effect shows that, at this concentration, the redox shuttle molecule is not stable leading to the low number of protective overcharge cycles.

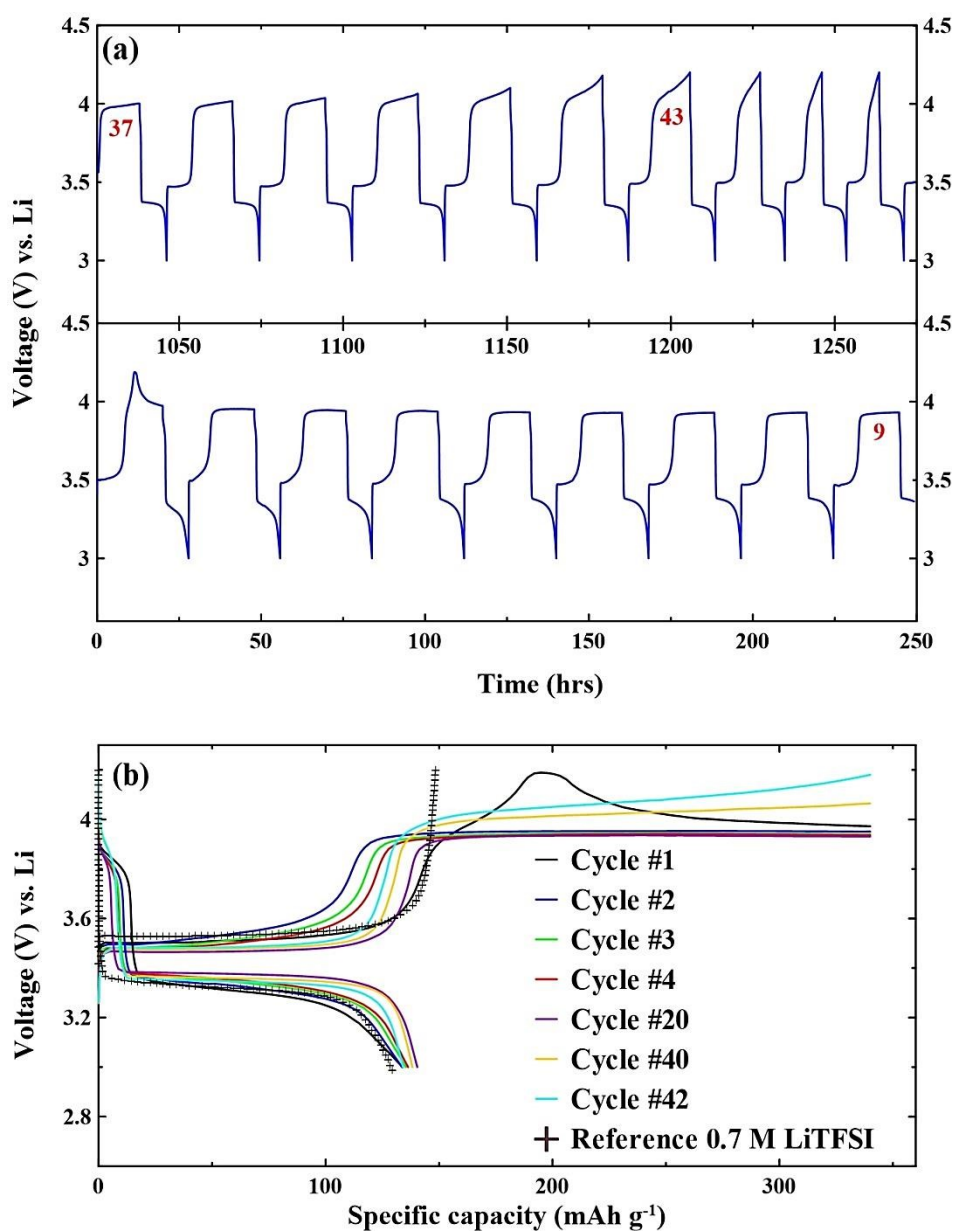


Figure 8.6: Voltage profile (a) and capacity profile (b) of Li/LiFePO₄ cell containing 1 M of DDB-EMIm-TFSI in 0.7 M LiTFSI EC/DEC (1:2 v/v)

As discussed earlier, 0.3 and 0.7 M solutions showed improved stability in CV tests at low scan rate (10 mV s⁻¹). This trend is maintained for lithium-ion coin cell cycling as well. Figure 8.7 shows the result obtained with a Li/LFP cell using 0.7 M LiTFSI in EC:DEC (1:2 v/v)

containing 0.3 M of DDB-EMIm-TFSI when cycled at a rate of C/10 between 2.5 and 4.2 V with a 100% overcharge cycle.

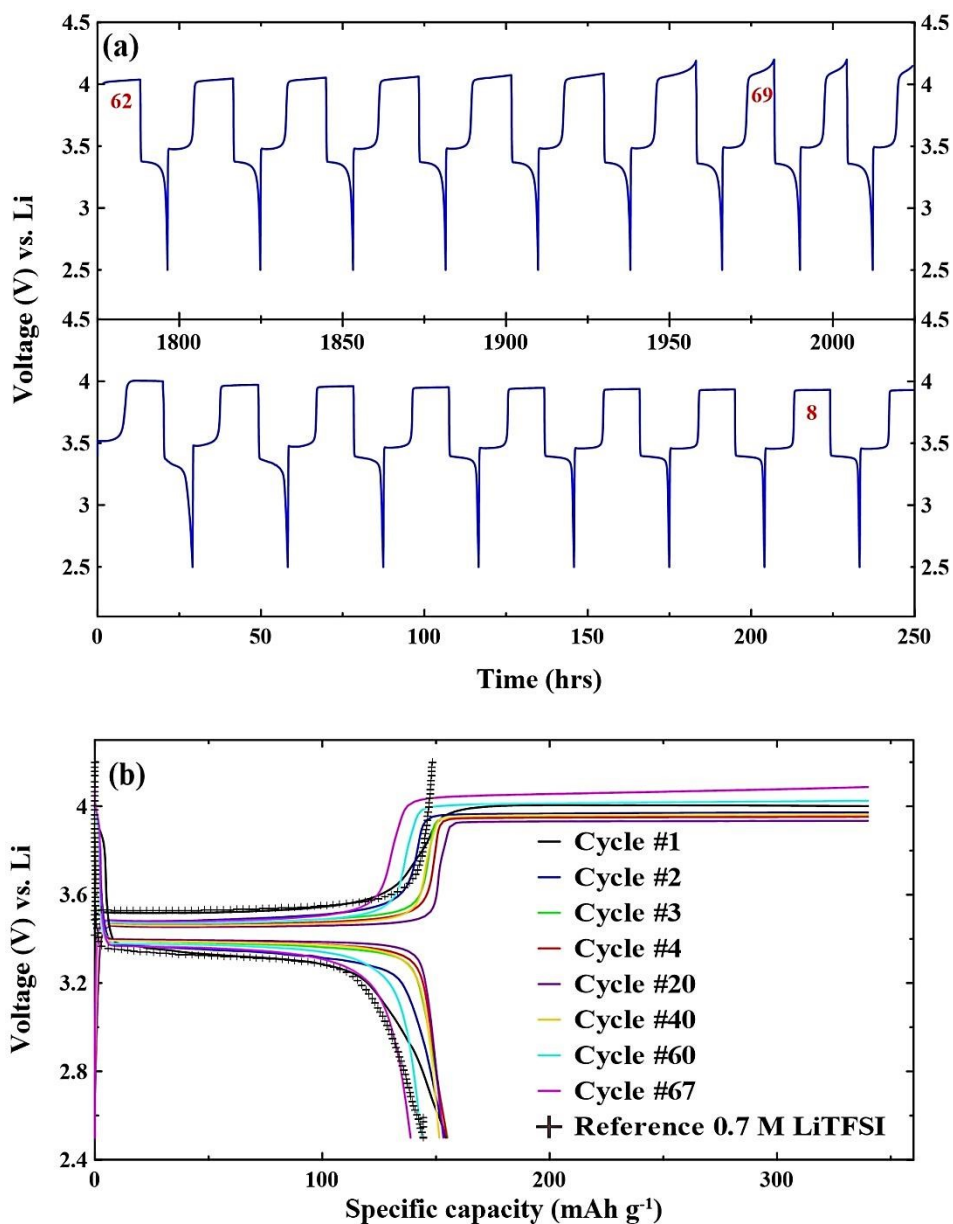


Figure 8.7: Voltage profile (a) and capacity profile (b) of Li/LiFePO₄ cell containing 0.3 M of DDB-EMIm-TFSI in 0.7 M LiTFSI EC/DEC (1:2 v/v) at C/10

Figure 8.7a provides the potential versus time profile. Surprisingly, the activation process identified in the 1 M sample (Figure 8.6a) is absent from the 0.3 M solution, but the LiFePO_4 plateau potential is slightly higher (3.57 V) than typical reported values. Sixty seven charge/discharge cycles (with 100% overcharge) were completed by this cell before the activity of the redox shuttle was reduced. Charge and discharge profiles versus specific capacity are shown in Figure 8.7b. For the first two cycles, charge curves show comparable charge capacities (at 3.45 V) to the reference cell (containing 0.7 M LiTFSI in EC: DEC without added redox shuttle) followed by a flat overcharge plateau at 3.93 V. For subsequent cycles, a small increase in LFP charge capacity is noticeable ($\sim 4\%$). This phenomenon is also seen in a gradual fashion for discharge curves between 4.0 and 3.6 V, increasing the discharge capacity of LFP by roughly the same amount. We believe that this is a contribution of a reversible oxidation of the redox shuttle as discussed earlier for 1 M solution. After 60 cycles, a shift in the charge curve towards lower capacities and higher potential can be seen providing an early warning of the redox shuttle failure. One of the advantages for the high concentration of redox species in the solution is that they should be able to provide increased protection for the sample at higher charging rates, as only one electron can be shuttled per redox species and the more species in solution the more electrons can be shuttled. Thus, charging rates were increased to C/5 for a second LiFePO_4 cell containing this electrolyte solution. The results are shown in Figure 8.8 and the cell can still provide the same level of protection even when the charging rate was increased by two. Unfortunately, the expected cycling performance, in terms of number of protected cycles, was not ensured at this concentration or charge rate. However, a beneficial effect of this charge rate will be shown later in Figure 8.10.

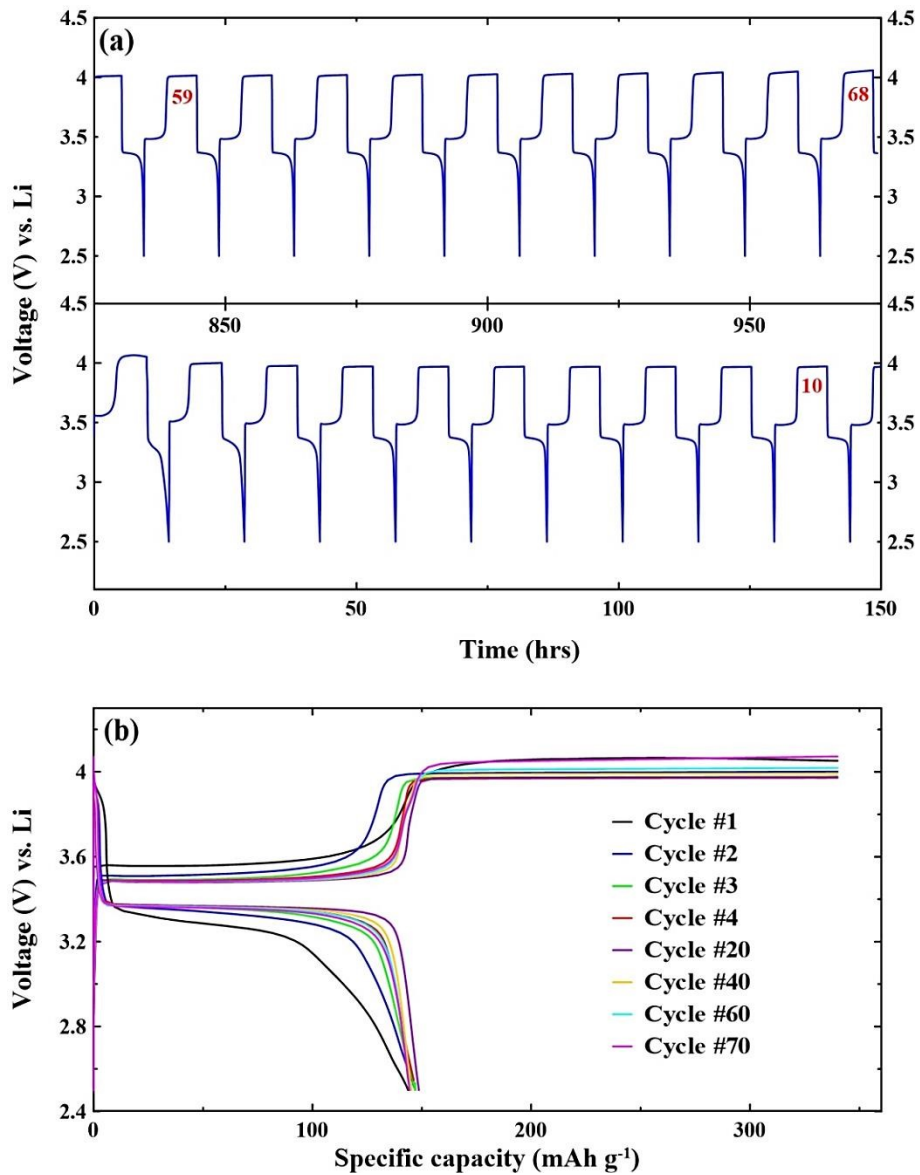


Figure 8.8: Voltage profile (a) and capacity profile (b) of Li/LiFePO₄ cell containing 0.3 M of DDB-EMIm-TFSI in 0.7 M LiTFSI EC/DEC (1:2 v/v) at C/5

Figure 8.9 shows the coin cell testing results of cells containing 0.7 M DDB-EMIm-TFSI in 0.7 M LiTFSI (EC:DEC 1:2 v/v). The cell was protected against 100% overcharge conditions for over 200 cycles (Figure 8.9a), with no activation process and no change from the normal electrochemical performance of the cell. A small shoulder (~ 3.86 V) is noticeable in Figure 8.9b after 60 cycles, but it does not seem to involve any irreversible redox event. There is

also a small event at the beginning of the discharge that has been described above and is believed to be a reversible reaction that is taking place in the cell at the same time as the oxidation/reduction of the redox shuttle. Further investigations are continuing to identify and clarify the reactions occurring during the multiple overcharge cycles on the imidazolium salts reported here.

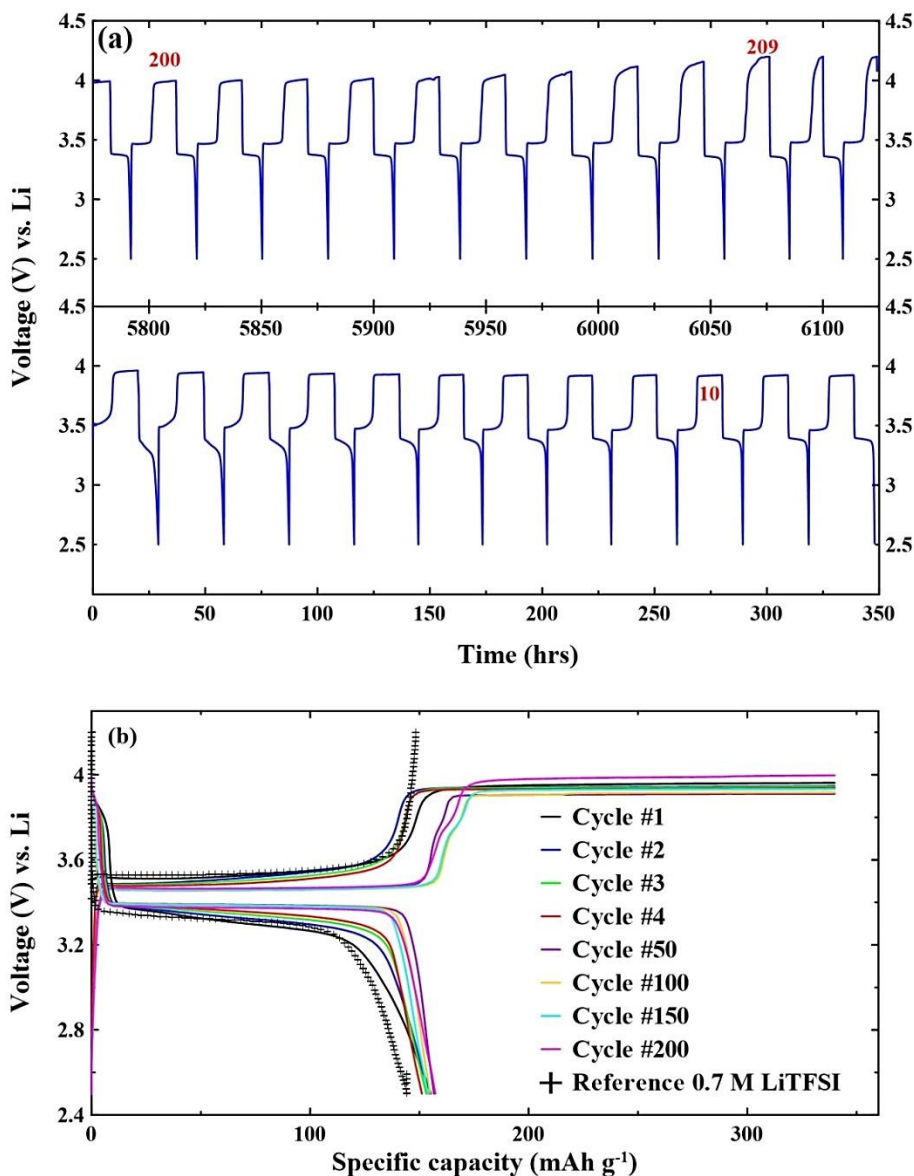


Figure 8.9: Voltage profile (a) and capacity profile (b) of Li/LiFePO₄ cell containing 0.7 M of DDB-EMIm-TFSI in 0.7 M LiTFSI EC/DEC (1:2 v/v) at C/10

Figure 8.10 shows a comparison of the specific discharge capacity vs. cycle number of both redox salts at different concentrations and charge rates. As all cells were overcharged to a maximum of 340 mAh/g, this value was reached by all cells and represented the end of charge capacity as shown in panel b of the previous Figures (8.5 to 8.9). In Figure 8.10a, 0.1 M of DDB-EMIm-PF₆ shows a stable discharge capacity; it is clear that introducing the redox shuttle in the cell has little effect on the intrinsic capacity of LFP. The discharge capacity starts at 142 mAh g⁻¹ but stabilizes near 150 mAh g⁻¹, which corresponds to normal discharge capacities for LFP. By the end of the cycling range, the capacity dropped by about 2%. The discharge capacities of three concentrations of DDB-EMImTFSI at C/10 are represented in Figure 8.10b where a visible difference in the capacity delivered by each sample is seen. The stability of the discharge capacity and the number of recorded cycles are noticeable. The embedded panel in Figure 8.10b shows the extended cycling performance. Although 0.3 M solution provided roughly the same level of over protection at both C/10 and C/5 discharge rates, in terms of the number of cycles (Figure 8.10b and 10d), the delivered capacity was more stable over time for C/5 (12% capacity drop for C/10 vs. 3% for C/5), which we believe is a result of the difference in total testing time. Ultimately, this is the first time the results of lithium-ion battery cells have been reported with these redox active ionic liquids and we envision that performance can be improved further in future studies to overcome the obstacle that impedes the use of ionic salts additives.

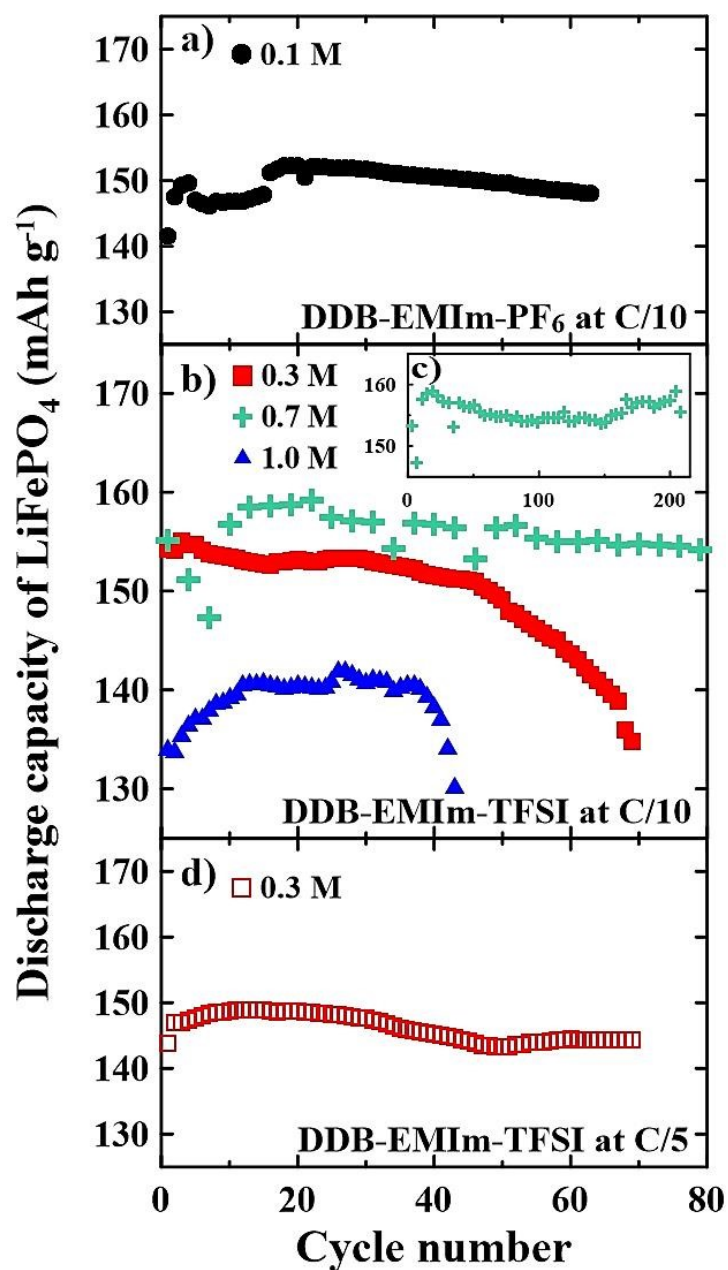


Figure 8.10: Discharge capacity of LiFePO_4 vs. cycle number of 0.1 M of DDB-EMIm- PF_6 in 0.5 M LiPF_6 EC/DEC (1:2 v/v) at C/10 (a), 0.3 M, 0.7 M and 1.0 M of DDB-EMIm-TFSI in 0.7 M LiTFSI EC/DEC (1:2 v/v) at C/10 (b), extended cycling of 0.7 M at C/10 (c) and 0.3 M of DDB-EMIm-TFSI in 0.7 M LiTFSI EC/DEC (1:2 v/v) at C/5 (d)

In Table 8.2, the total amount of charge that has been shuttled by each sample is shown and compared to the total theoretical charge that can be shuttled, as a single oxidation process, based on the shuttle's concentration in the electrolyte and the electrolyte volume added to the cell. This is an important comparison, as the coin cell evaluation tool is performed within excess electrolyte conditions and we must confirm that the additive is truly shuttling between the two electrodes and not simply being oxidized to exhaustion. It is clear that the amount of charge shuttled by each solution, over the total number of overcharge cycles, is much higher than the expected value corresponding to a single oxidation event of the total additive amount in the sample. This demonstrates that the DDB-EMIm redox species are effectively shuttling in the cell rather than being sacrificial species towards oxidation.

Table 8.2: Comparison between of the amount of charge generated by the single oxidation of the RIL molecules contained in the coin cell electrolyte and the total amount of charge generated over cycling.

Redox- Ionic Liquid (RIL)	Concentration / M	Total theoretical charge via RIL oxidation (single event) in solution/ C	Total amount of charge shuttled by the RIL in coin cells / C
DDB-EMIm-PF₆	0.1	0.7	222.0
	0.3	2.2	215.6
DDB-EMIm-TFSI	0.7	5.1	664.9
	1.0	7.2	112.6

8.6 Conclusions:

The synthesis and performance of two electroactive imidazolium salts, modified with a redox moiety based on 2,5-di-*tert*-butyl-1,4-dimethoxybenzene (DDB) were reported. The conjugation of the DDB moiety on imidazolium did not affect the oxidation potential of the redox group ($\sim +3.85$ V vs. Li^+/Li). The high solubility of imidazolium salts in carbonate solvents, and with the TFSI anion in particular, achieved redox shuttle concentrations up to 1 M in the electrolyte. The electrochemical study of these molecules showed the suitability of their use as additives in electrolytes for lithium-ion batteries to provide protection from overcharge abuse scenarios. Electrolytes containing 0.7 M DDB-EMIm-TFSI were used to provide more than 6000 hours of overcharge protection within a LiFePO_4 cathode based LIB, while being charged and discharged at a rate of $C/10$. This approach to improve the solubility of DDB in carbonates can be applied to other electroactive functional groups.

Acknowledgments:

We acknowledge the support of Clariant Canada (formerly Phostech Lithium), especially of G. Liang and M. Gauthier for fruitful discussions during the course of this work. We also acknowledge the support of Fonds de recherche du Québec en nature et technologies (FRQ-NT) for financial support of this work under their program for the reduction of greenhouse gases.

8.7 References:

1. Y. Nishi, *J. Power Sources*, **100**, 101 (2001).
2. J. B. Goodenough, *J. Power Sources*, **174**, 996 (2007).
3. M. Armand and J. M. Tarascon, *Nature*, **451**, 652 (2008).
4. J. M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, **414**, 359 (2001).
5. J. W. Wen, Y. Yu and C. H. Chen, *Materials Express*, **2**, 197 (2012).

6. Q. S. Wang, P. Ping, X. J. Zhao, G. Q. Chu, J. H. Sun and C. H. Chen, *J. Power Sources*, **208**, 210 (2012).
7. Z. Chen, Y. Qin and K. Amine, *Electrochim. Acta*, **54**, 5605 (2009).
8. R. A. Leising, M. J. Palazzo, E. S. Takeuchi and K. J. Takeuchi, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A838 (2001).
9. J. Chen, C. Buhrmester and J. R. Dahn, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, A59 (2005).
10. T. Ohsaki, T. Kishi, T. Kuboki, N. Takami, N. Shimura, Y. Sato, M. Sekino and A. Satoh, *J. Power Sources*, **146**, 97 (2005).
11. M. Adachi, K. Tanaka and K. Sekai, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1256 (1999).
12. K. M. Abraham, D. M. Pasquariello and E. B. Willstaedt, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1856 (1990).
13. T. J. Richardson and P. N. Ross, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3992 (1996).
14. P. G. Balakrishnan, R. Ramesh and T. Prem Kumar, *J. Power Sources*, **155**, 401 (2006).
15. C. Buhrmester, J. Chen, L. Moshurchak, J. W. Jiang, R. L. Wang and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A2390 (2005).
16. Z. H. Chen, Y. Qin and K. Amine, *Electrochim. Acta*, **54**, 5605 (2009).
17. H. Kim, Y. Ding and P. A. Kohl, *J. Power Sources*, **198**, 281 (2012).
18. G. T. Kim, S. S. Jeong, M. Z. Xue, A. Balducci, M. Winter, S. Passerini, F. Alessandrini and G. B. Appetecchi, *J. Power Sources*, **199**, 239 (2012).
19. M. Galinski, A. Lewandowski and I. Stepniak, *Electrochim. Acta*, **51**, 5567 (2006).
20. A. Lewandowski and A. Swiderska-Mocek, *J. Power Sources*, **194**, 601 (2009).
21. Y. Wang, K. Zaghbi, A. Guerfi, F. F. C. Bazito, R. M. Torresi and J. R. Dahn, *Electrochim. Acta*, **52**, 6346 (2007).
22. A. Guerfi, M. Dontigny, P. Charest, M. Petitclerc, M. Lagacé, A. Vijn and K. Zaghbi, *J. Power Sources*, **195**, 845 (2010).
23. A. Lewandowski and A. Świderska-Mocek, *J. Power Sources*, **194**, 601 (2009).
24. A. Fericola, B. Scrosati and H. Ohno, *Ionics*, **12**, 95 (2006).
25. L. Damen, M. Lazzari and M. Mastragostino, *J. Power Sources*, **196**, 8692 (2011).

26. J. C. Forgie, S. El Khakani, D. D. MacNeil and D. Rochefort, *PCCP*, **15**, 7713 (2013).
27. J. R. Dahn, J. W. Jiang, L. M. Moshurchak, M. D. Fleischauer, C. Buhrmester and L. J. Krause, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A1283 (2005).
28. L. Zhang, Z. Zhang, P. C. Redfern, L. A. Curtiss and K. Amine, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 8204 (2012).
29. J. C. Forgie and D. Rochefort, *RSC Adv.*, **3**, 12035 (2013).
30. P. G. Balakrishnan, R. Ramesh and T. P. Kumar, *J. Power Sources*, **155**, 401 (2006).
31. J. C. Lassegues, J. Grondin and D. Talaga, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 5629 (2006).
32. X. Huang, L. Wang, H. Liao, R. Meng, J. Li and X. He, *Ionics*, **18**, 501 (2012).

Conclusions et perspectives :

Conclusions :

Cette thèse constitue une contribution à l'amélioration du fonctionnement des batteries au Li-ion dont les objectifs visent à accélérer l'expansion de cette technologie dans le secteur du transport terrestre. Cette contribution a emprunté deux voies différentes. La première voie porte sur la stabilité thermique de matériaux de cathodes. Cet aspect a été étudié pour deux types de cathodes potentiellement prometteuses pour des BLIs à vocation automobile. À savoir, le phosphate de fer lithié (LiFePO_4) et l'oxyde de nickel et de manganèse de type spinelle ($\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$). Bien que l'approche utilisée pour les deux études soit la même, les objectifs de chacune de ces dernières s'inscrivaient dans deux registres différents. L'effet de la méthode de synthèse sur la stabilité thermique a été évalué pour LiFePO_4 tandis que la compréhension du mécanisme de dégradation de $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ était au cœur de la deuxième étude. Quant à la deuxième voie, elle consistait au développement d'une nouvelle classe d'additifs électrolytiques pour la protection contre la surcharge des cathodes.

Dans le cas de LiFePO_4 , les trois échantillons préparés par les différentes méthodes de synthèse (P1, P2 et P3) ont montré des profils thermiques plutôt comparables indépendamment de leurs caractéristiques morphologiques. Ce constat est vrai aussi bien à l'état chargé des cathodes qu'avant leur charge. Ces dernières étaient plus tolérantes à l'abus thermique avant la charge. Les profils thermiques des trois cathodes chargées ont révélé une décomposition en deux étapes. Comme c'est la première étape qui définit le domaine de stabilité de l'échantillon, un examen de cette réaction, de plus près, a montré qu'elle dépend légèrement de la surface spécifique de LiFePO_4 . En effet, celle-ci influence la réactivité des échantillons dans un domaine de température très limité. À la différence des autres matériaux de cathodes rapportés dans la littérature, l'avantage de LiFePO_4 dans cette situation est que

la chaleur dégagée aux débuts des réactions est tellement petite qu'elle est dissipée aussitôt qu'elle est produite. Ainsi, la surface spécifique ne contrôle plus le déroulement du reste de la réaction et les taux de chauffe sont du même ordre de grandeur pour les trois produits. Bien que les taux de chauffe initiaux, des réactions de LiFePO_4 en présence d'électrolyte, aient varié d'un facteur 3.5 en passant de P1 à P3, notre étude a souligné que la stabilité thermique globale de ce matériau dépend peu de la méthode de synthèse. Dans cette étude, nous avons également démontré que la réaction du LiFePO_4 avec l'électrolyte à basse température résulte de la présence du sel LiPF_6 dans l'électrolyte; sa quantité influence légèrement les températures de début des réactions. Par contre, même si sa présence rétrécit le domaine de stabilité du système, sa décomposition en matière polymérique a l'avantage de ralentir le taux de chauffe de la réaction. Il s'en suit qu'une attention particulière doit être portée à la quantité d'électrolyte utilisée dans l'assemblage des piles contenant LiPF_6 comme électrolyte et LiFePO_4 comme cathode. Finalement, la décomposition, à haute température, de LiFePO_4 en $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ avec un dégagement d'oxygène aide à la combustion du solvant carbonaté. En somme, la sélection de l'un des trois produits pour la fabrication des batteries peut se faire librement en fonction des propriétés morphologiques selon les performances électrochimiques recherchées plutôt qu'être limitée par le critère de la stabilité thermique.

Si la nature covalente des liaisons chimiques entre le phosphore et l'oxygène ainsi que la présence d'ions métalliques assez stables (Fe^{2+} ou F^{3+}) dans LiFePO_4 lui confère une stabilité thermique remarquable, l'oxyde de nickel et de manganèse a un comportement différent. La présence du nickel dans ce matériau qui le dote d'un potentiel opérationnel élevé (~ 4.7 V) s'est avérée déterminante dans sa stabilité thermique aussi. À l'instar de LiFePO_4 , les analyses calorimétriques de $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ en présence de l'électrolyte ont montré que $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ suit aussi un mécanisme réactionnel en deux étapes. À savoir, une réaction de surface avec l'électrolyte suivie d'une décomposition exothermique du matériau. Par contre les plages de température ainsi que les valeurs des taux de chauffe varient largement entre les deux matériaux. En effet, lorsque l'on compare $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ à LiFePO_4 , le

domaine de stabilité est réduit d'environ 150 °C avec des taux de chauffe énormément élevés (jusqu'à 1000 fois plus élevés pour $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$).

Certes, l'électrolyte est responsable de la réaction à basse température pour les systèmes étudiés, mais cette réactivité dépend également du matériau de cathode. Le contact de l'électrolyte avec un matériau chargé hautement énergétique ($\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$) a montré l'anticipation de sa décomposition à des températures encore plus basses. Ainsi l'ensemble du système voit sa stabilité thermique se détériorer; d'où l'importance du choix des composantes actives lors de la fabrication des batteries. Par ailleurs, notre étude a montré que même comparé à son homologue (LiMn_2O_4), $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ a aussi une faible stabilité thermique. Bien que LiMn_2O_4 obéisse aussi au mécanisme de décomposition en deux étapes, ce dernier est plus tolérant à l'abus thermique que $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$. Cette différence est plus significative pour les cathodes chargées. Notre étude a démontré que ceci découle de la présence du nickel à un degré d'oxydation instable (Ni^{4+}). En effet cet ion est réduit à une température proche de 200 °C permettant un dégagement d'oxygène. Ce dernier cause la combustion du solvant présent dans l'électrolyte et conduit à un emballement thermique. De cette façon, la présence du Ni dans la structure de $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ lui permettant d'emmagasiner une grande densité d'énergie, a non seulement aidé à anticiper la décomposition de l'électrolyte à une très basse température, mais elle a aussi conduit à un emballement thermique à une température près de 230 °C. Cette étude souligne le risque qui pourrait être associé à l'utilisation de $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ dans une batterie en bloc. Comme la température peut facilement atteindre 60 °C pendant l'opération normale d'un tel dispositif, il est indispensable que celui-ci soit muni d'un système de gestion très sophistiqué. Autrement, l'utilisation de cette cathode dans une telle batterie ne pourra pas voir le jour sans aucune autre intervention.

Dans le deuxième volet de cette thèse, nous avons développé une nouvelle classe d'additifs électrolytiques pour la protection contre la surcharge des cathodes de type LiFePO_4 . Cette invention, qui nous a valu un brevet (PCT CA2013/050247 "REDOX-ACTIVE

IONIC LIQUIDS”), a été menée en deux étapes. Dans un premier temps, nous avons prouvé que l’incorporation, dans un liquide ionique, d’un centre redox (ferrocène dans ce cas) peut effectivement servir de navette redox. Bien que le potentiel ne fût pas adéquat pour la protection de LiFePO_4 , l’électrolyte fonctionnalisé était compatible avec les critères de viscosité et de conductivité requis pour un électrolyte destiné aux BLis. Ensuite, la modification du centre actif de la molécule nous a permis non seulement d’assurer la protection contre la surcharge de LiFePO_4 , mais aussi d’augmenter la concentration de la navette redox jusqu’à une mole par litre. Nos résultats ont montré une protection de LiFePO_4 contre la surcharge pour plus de 200 cycles à une concentration optimale de la navette redox de 0.7 M. Nous avons également montré que l’utilisation de notre additif n’a pas affecté les performances électrochimiques de LiFePO_4 . L’atteinte de ces concentrations élevées vient briser un obstacle qui a toujours limité l’utilisation des navettes redox les plus effectives.

Travaux futurs :

Les résultats de ce travail ouvrent la porte à l’exploration d’autres aspects liés à la stabilité thermique des matériaux étudiés. En effet, les étapes franchies dans la compréhension du mécanisme de décomposition de $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ pourraient être complétées par l’étude calorimétrique d’une pile contenant $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$. Ceci permettrait de compléter le profil thermique de ce matériau dans l’environnement d’une pile. En outre, effectuer ces mesures pendant le cyclage permettrait d’identifier les niveaux de charge les plus critiques ainsi que l’effet du vieillissement sur la stabilité thermique.

Par ailleurs, l’étude de du mécanisme responsable de l’arrêt de la navette redox après plus de 200 cycles permettrait de prolonger sa durée de vie dans une batterie. D’autre part, la modification de ces molécules pourrait être réalisée afin d’augmenter leur potentiel caractéristique et permettre leur utilisation pour la protection de cathode de potentiel plus

élevé tel est le cas des oxydes métalliques. Ceci peut être envisagé par le remplacement des groupements *tert*-butyl par d'autres groupements ayant un effet inductif attracteur. Une dernière piste pourrait être empruntée pour mettre en valeur les navettes redox développées dans ce travail. Il s'agit de l'utilisation de ces dernières dans une nouvelle technologie de batteries; à savoir les batteries à flux (*redox flow batteries*). Dans ces systèmes, les navettes redox ne passeraient plus pour un additif électrolytique protectif à la surcharge, mais joueraient plutôt le rôle de matière active pour le stockage d'énergie.

Annexe 1 : Données supplémentaires

Données supplémentaires pour chapitre 7 : Electrochemical characterization of a lithium-ion battery electrolyte based on mixtures of carbonates with a ferrocene-functionalised imidazolium electroactive ionic liquid

Supporting Information

Electrochemical characterization of a lithium-ion battery electrolyte based on mixtures of carbonates with a ferrocene-functionalised imidazolium electroactive ionic liquid

John C. Forgie^a, Soumia El Khakani^a, Dean D. MacNeil^{a,b}, and Dominic Rochefort^{a*}

^aDépartement de chimie, Université de Montreal, CP6128 Succ. Centre-Ville, Montréal, Qc

Canada H3C 3J7

^bInstitute for Chemical Process and Environmental Technology, National Research Council

Canada, 1200 Montreal Road, Ottawa ON, Canada K1A 0R6

Electrochemical details:

Cyclic voltammetry measurements were performed in a heart-shaped electrochemical cell using a potentiostat from Princeton Applied Research (model PARSTAT 2273). The electrodes were platinum, platinum wire and silver wire as the working, counter and reference

electrodes, respectively. The solutions were degassed with nitrogen for 15 minutes prior to measurements. All measurements are referenced against the $E_{1/2}$ of the Fc^+/Fc redox couple.

50% + 1.5M LiTFSI

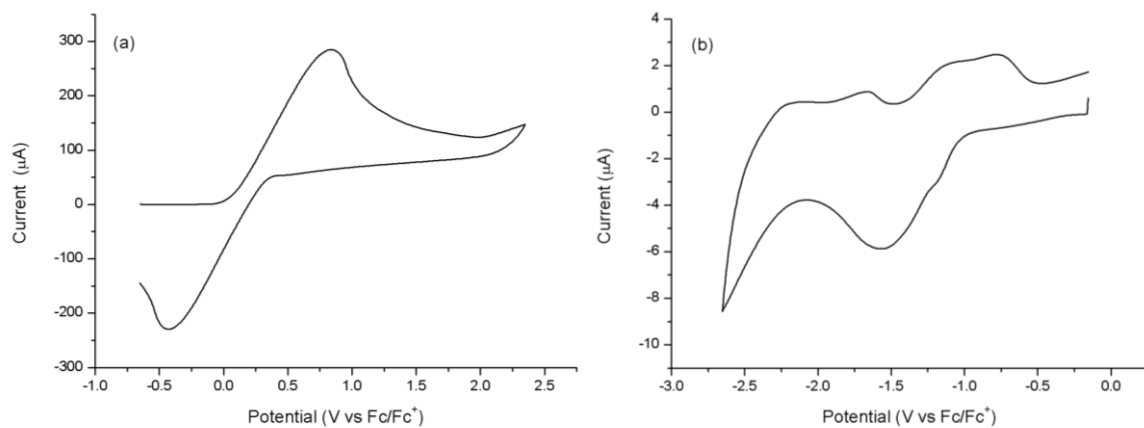


Figure S1. Cyclic voltammograms of (a) oxidation and (b) reduction limits of 50% solution in electrolyte of 1.5 M LiTFSI in ethylene carbonate / diethyl carbonate (EC/DEC) (1:2 v/v).

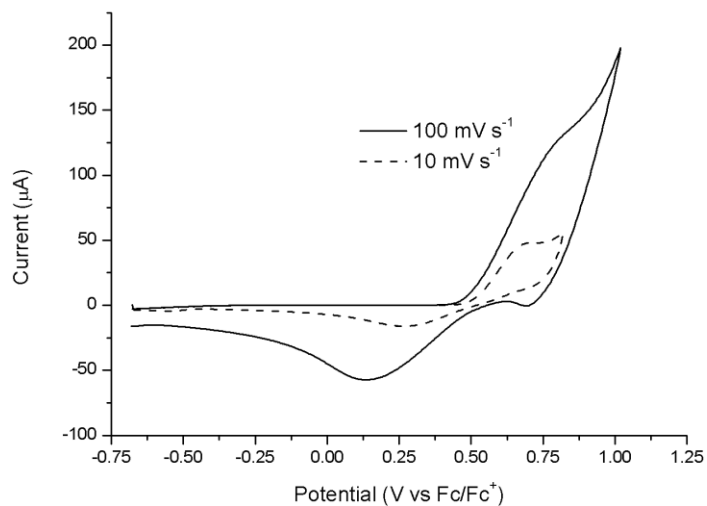
50% (No LiTFSI)

Figure S2. Cyclic voltammogram of 50% ionic liquid in electrolyte of 1.5 M LiTFSI in ethylene carbonate / diethyl carbonate (EC/DEC) (1:2 v/v).

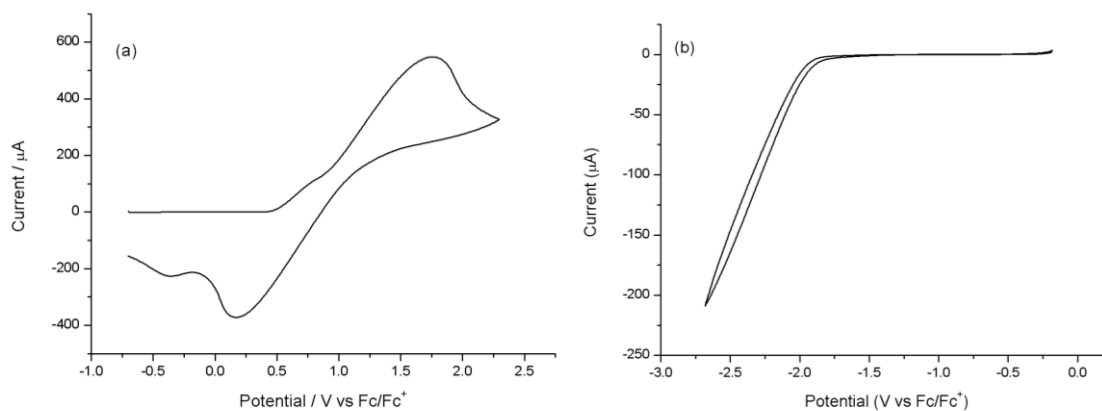


Figure S3. Cyclic voltammograms of (a) oxidation and (b) reduction limits of 50% ionic liquid in electrolyte of 1.5 M LiTFSI in ethylene carbonate / diethyl carbonate (EC/DEC) (1:2 v/v).

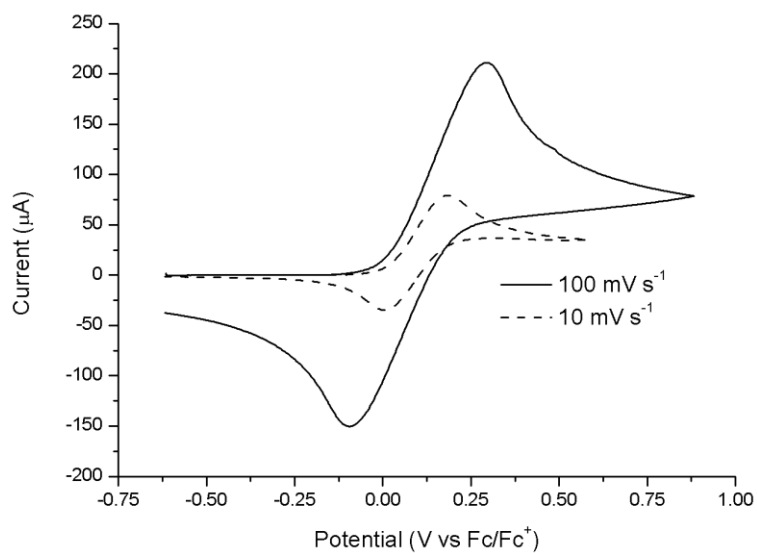
10% + 1.5M LiTFSI

Figure S4. Cyclic voltammogram of 10% solution in electrolyte of 1.5 M LiTFSI in ethylene carbonate / diethyl carbonate (EC/DEC) (1:2 v/v).

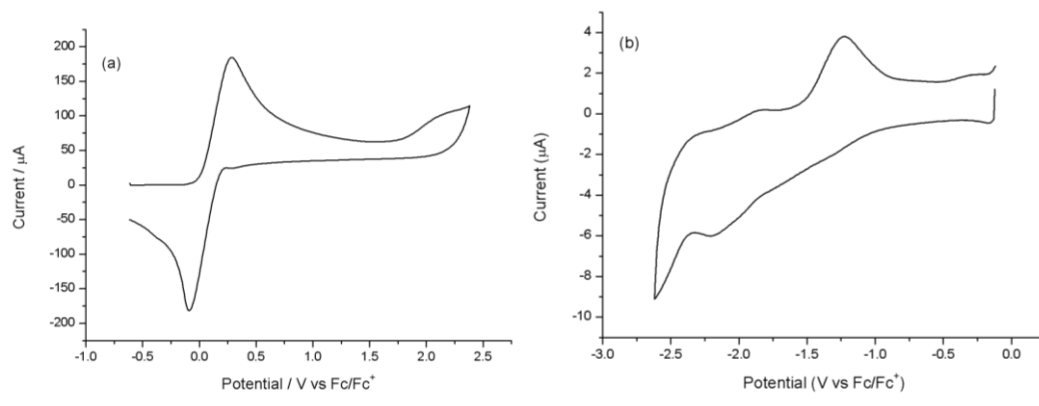


Figure S5. Cyclic voltammograms of (a) oxidation and (b) reduction limits of 10% solution in electrolyte of 1.5 M LiTFSI in ethylene carbonate / diethyl carbonate (EC/DEC) (1:2 v/v).

1% + 1.5M LiTFSI

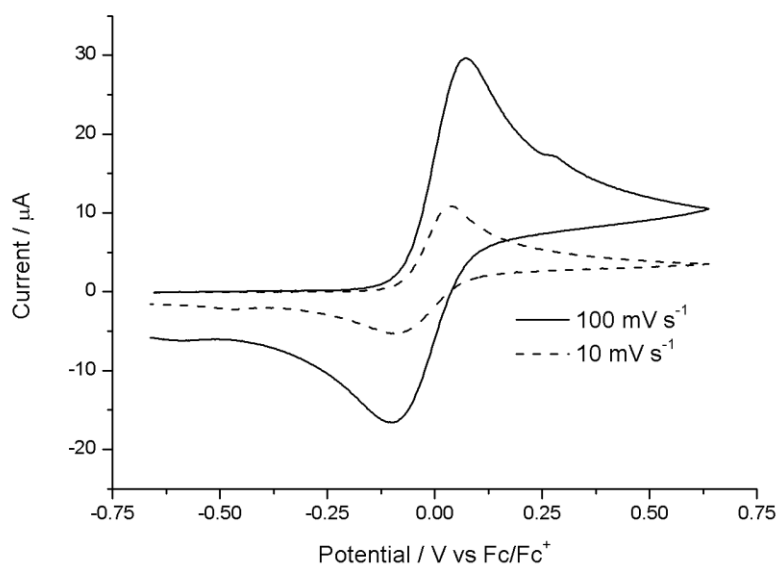


Figure S6. Cyclic voltammogram of 1% solution in electrolyte of 1.5 M LiTFSI in ethylene carbonate / diethyl carbonate (EC/DEC) (1:2 v/v).

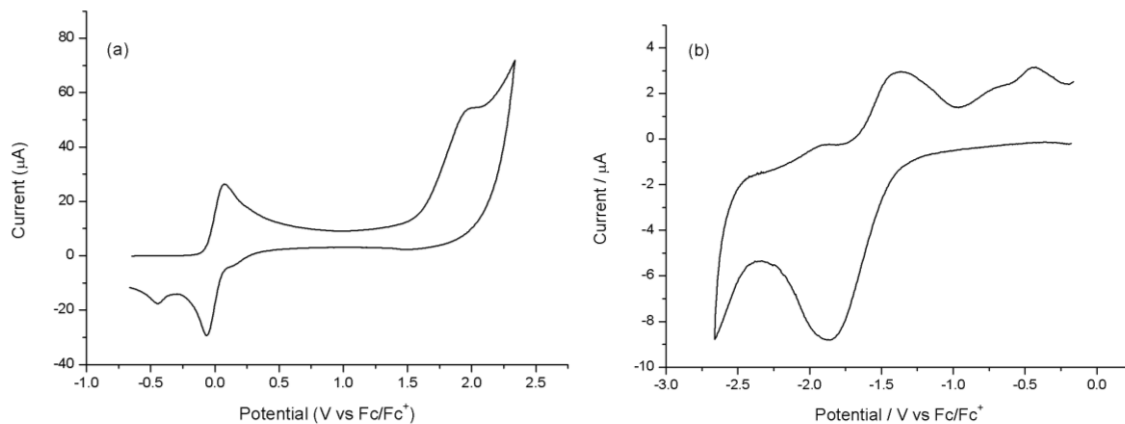


Figure S7. Cyclic voltammograms of (a) oxidation and (b) reduction limits of 1% solution in electrolyte of 1.5 M LiTFSI in ethylene carbonate / diethyl carbonate (EC/DEC) (1:2 v/v).

0.34% + 1.5M LiTFSI

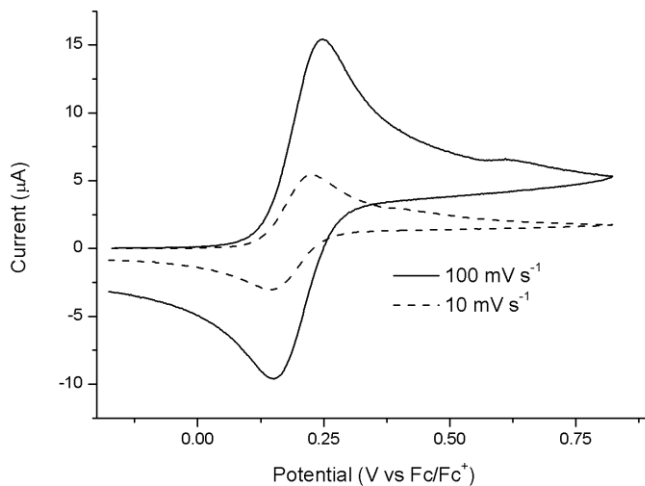


Figure S8. Cyclic voltammogram of 1% solution in electrolyte of 1.5 M LiTFSI in ethylene carbonate / diethyl carbonate (EC/DEC) (1:2 v/v).

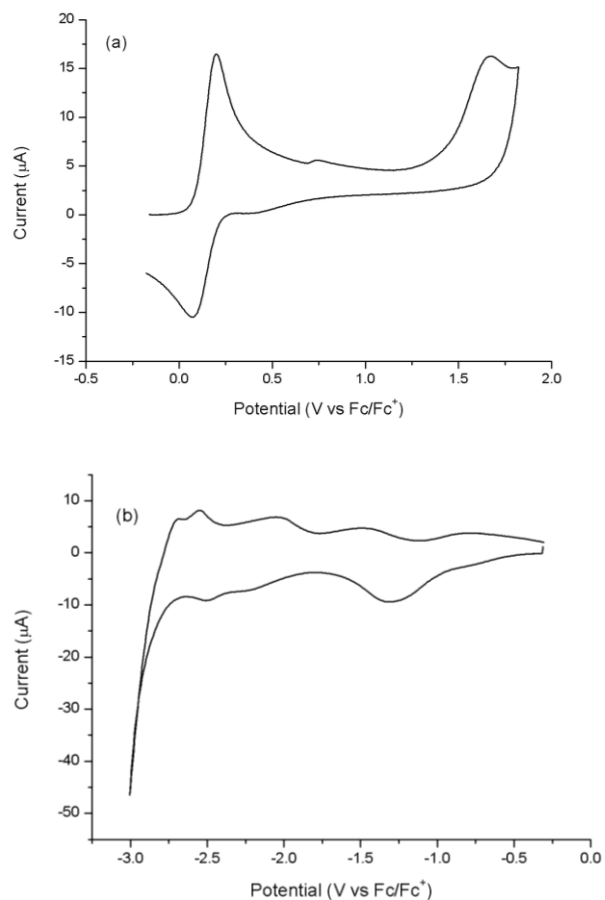


Figure S9. Cyclic voltammograms of (a) oxidation and (b) reduction limits of 0.34% solution in electrolyte of 1.5 M LiTFSI in ethylene carbonate / diethyl carbonate (EC/DEC) (1:2 v/v).

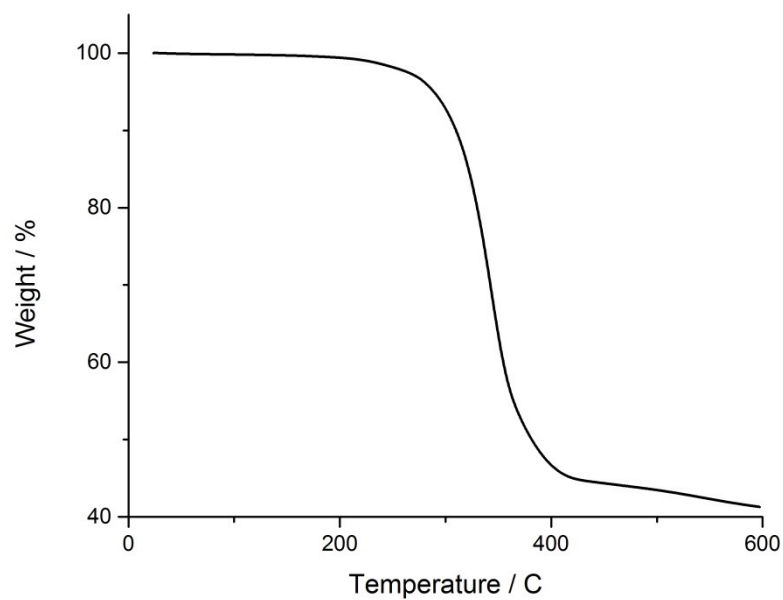


Figure S10. TGA curve for the ferrocenyl(methyl)imidazolium-TFSI redox ionic liquid in the pure form.