

## Conférence invitée

# ETUDE DES MECANISMES DE VIEILLISSEMENT DANS LES BATTERIES LITHIUM-ION GRACE A LA RADIOLYSE : LE CAS DE L'INTERPHASE MATERIAU D'ELECTRODE/ELECTROLYTE

S. Le Caër

NIMBE, UMR 3685 CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France.

Les batteries lithium-ion sont des dispositifs de stockage de l'énergie très efficaces. Récemment, nous avons démontré que les espèces hautement réactives générées par la radiolyse (la réactivité chimique induite par l'interaction entre la matière et les rayonnements ionisants) d'un électrolyte sont les mêmes que celles générées lors du cyclage de batteries utilisant des solvants similaires [1-3]. En outre, la radiolyse génère ces espèces en quantités significatives à des échelles de temps notablement plus courtes que lors des cycles électrochimiques (minutes vs jours) [1-3].

Par ailleurs, lors du fonctionnement d'une batterie, les électrolytes se décomposent pour former une couche de passivation à la surface des électrodes. Cette couche est appelée « interphase entre l'électrolyte et la surface » : SEI, en anglais. Une SEI bien formée est cruciale pour garantir les performances et la sécurité de la batterie tout au long de son utilisation. L'action des rayonnements ionisants sur des suspensions de nanoparticules dans l'électrolyte a permis de mettre en évidence la formation d'une SEI à la surface des particules [4]. En particulier, l'évolution de la surface de nanoparticules de silicium lors de l'irradiation dans deux électrolytes, contenant ou non un additif couramment utilisé dans les batteries, le carbonate de fluoroéthylène (FEC), a été étudiée [5]. La présence de lithium, phosphore et fluor sur la surface des nanoparticules, en fonction de l'irradiation et de la présence d'additif, a été obtenue grâce à la microsonde nucléaire du CEA Saclay. En présence de FEC, l'irradiation conduit à la formation d'une couche homogène de quelques nanomètres d'épaisseur et recouvrant toute la surface des nanoparticules. Une SEI est ainsi formée par radiolyse. Sans FEC, seuls des patches de produits de dégradation sont formés sur les surfaces des nanoparticules pour la même dose d'irradiation. En l'absence de FEC, des sels de  $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$  se forment. En présence de FEC, des liaisons  $\text{Li}_x\text{PO}_y$ ,  $\text{LiF}$  et  $\text{Si-F}$  sont générées. Dans les deux cas, l'interphase contient du carbonate de lithium et un polymère possédant des unités de carbonate d'éthylène. Des polymères légèrement différents se forment à la surface des nanoparticules selon que FEC est présent ou non. Les propriétés élastométriques du polymère formé en présence de FEC sont responsables de la formation de la couche homogène sur les surfaces de silicium, conduisant à la formation d'une SEI par radiolyse. Cette SEI empêche cependant le transfert efficace des ions  $\text{Li}^+$  et davantage de travail est nécessaire pour optimiser ses propriétés (électro) chimiques intrinsèques. Par ailleurs, la radiolyse permet de donner des informations sur les réactions en jeu dans FEC pur et de proposer des mécanismes de réaction [6].

## Références :

- [1] D. Ortiz et al., *Nature Comm.*, 6, 6950 (2015)
- [2] D. Ortiz et al., *ChemSusChem*, 8, 3605 (2015)
- [3] D. Ortiz et al., *J. Power Sources*, 326, 285 (2016)
- [4] F. Varenne et al., *Sustainable Energy & Fuels*, 2, 2100 (2018)
- [5] C.S. Bongu et al., *J. Phys. Chem. C*, 123, 28550 (2019).
- [6] M. Puget et al., *Chem. Eur. J.*, 27 (2021).