

Apport de la spectrométrie de masse dans le développement des accumulateurs Li-ions : de la dégradation de l'électrolyte à la sécurité des batteries

G. Gachot(1,2) • S. Grugeon(1) • S. Laruelle(1) • J.-M. Tarascon(1) • D. Mathiron(2) • S. Pilard(2)

(1)Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides UMR CNRS 6007, Univ. de Picardie J. Verne, Amiens, France • (2)Plateforme-Analytique, Univ. de Picardie J. Verne, Amiens, France

Dans le domaine du stockage de l'énergie, la technologie des batteries Li-ions a su conquérir le marché de l'électronique portable (téléphone, ordinateur, baladeur.....) et est en passe de faire son entrée à grande échelle dans le domaine des transports (véhicules électriques : VE et véhicules électriques hybrides : VEH). Ces batteries sont constituées de trois éléments: l'anode, la cathode et l'électrolyte. Historiquement, la recherche s'est focalisée sur l'élaboration de nouveaux matériaux d'électrode de plus en plus performants (1). Cependant, depuis une dizaine d'années la recherche sur les électrolytes a connu un regain d'intérêt car ces derniers sont cruciaux pour la longévité et la sécurité des batteries. Les mélanges électrolytiques les plus utilisés sont composés d'alkyls carbonates (linéaire et cyclique) et d'un sel de lithium. Le développement de nouveaux accumulateurs Li-ions nécessite donc une parfaite maîtrise de la composition de ces mélanges. En effet, la perte de capacité des batteries au cours du temps a été attribuée principalement à la dégradation de l'électrolyte durant le cyclage. Ceci a été confirmé par des analyses en spectroscopie infra rouge, microscopie électronique, diffraction des rayons X et XPS (2). Ces études ont permis d'identifier clairement les composés inorganiques formés à l'interface entre l'électrolyte et l'anode, elles ont également mis en évidence la formation de produits de dégradation organiques dont la nature exacte et le mécanisme de formation n'ont pas été déterminés. Afin d'aller plus loin dans l'identification structurale de ces composés, nous avons mis en place une stratégie analytique basée sur la spectrométrie de masse.

Nous avons ainsi réalisé l'étude "post-mortem" de batteries Li-ions après cyclage dans le mélange électrolytique le plus usité, le LP30 : diméthyl carbonate (DMC)/ ethylene carbonate (EC) - LiPF₆ (1M), par deux techniques de spectrométrie de masse complémentaires : l'analyse directe de l'électrolyte résiduel par ESI-HRMS et une analyse des composés volatils piégés dans le séparateur par GC/MS après désorption thermique.

L'analyse par ESI-HRMS nous a permis de caractériser six séries de composés de type polyoxyde d'éthylène (POE) possédant des terminaisons carbonate, méthoxy et hydroxy (3). En fonction de ces résultats, nous

avons établi et validé un mécanisme chronologique de leur formation, généralisable pour tout mélange électrolytique à base de carbonates cycliques et linéaires (4). Par la suite, afin d'analyser les gaz et les composés de dégradation les plus volatils piégés dans le séparateur, nous avons couplé, via une vanne à gaz, un appareil GC/MS à un "four à pile" expérimental.

Ainsi, nos travaux montrent tout l'intérêt de la spectrométrie de masse pour le développement de nouveaux électrolytes et additifs qui permettent d'améliorer les performances et la durée de vie des batteries Li-ions et de les rendre plus sécuritaires.

(1) P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.-M. Tarascon; *Nature* 2000, 407, 496-499

(2) D. Aurbach; *Journal of Power Sources* 2000, 89, 206-218

(3) L. Girzard, S. Grugeon, S. Pilard, P. Guenot, J.-M. Tarascon, S. Laruelle; *Anal. Chem.* 2006, 78, 3688-3698

(4) G. Gachot, S. Grugeon, M. Armand, S. Pilard, P. Guenot, J.-M. Tarascon, S. Laruelle; *Journal of Power Sources* 2008, 178, 409-421