La radiolyse comme outil de vieillissement accéléré des électrolytes utilisés dans les batteries lithium-ion

Sophie Le Caër

Résumé Les électrolytes des batteries lithium-ion se dégradent au fur et à mesure de leur utilisation. Cette dégradation entraîne une baisse de la durée de vie du système ainsi que de son efficacité, voire même des problèmes de sécurité. La compréhension des mécanismes réactionnels correspondants est donc cruciale. Or les études électrochimiques sont longues et coûteuses car elles nécessitent de répéter des cycles de charge/décharge durant plusieurs semaines/mois. Dans ce contexte, des études récentes ont montré que la radiolyse permettait d'étudier le vieillissement des électrolytes utilisés dans les batteries lithium-ion de manière accélérée (minutes/heures). Par ailleurs, la radiolyse permet d'étudier séparément chaque solvant d'un mélange complexe et de réaliser des études résolues en temps, donnant accès à des données cinétiques et au mécanisme.

Mots-clés **Batterie lithium-ion, Li-ion, électrolyte, dégradation, radiolyse, mécanismes de réaction.**

Abstract **Radiolysis as an accelerated ageing tool for electrolytes used in lithium-ion batteries**
Electrolytes of lithium-ion batteries degrade with their use. This degradation leads to a decrease of the lifetime of the device as well as of its efficiency, or even to safety problems. That is why the understanding of the corresponding reaction mechanisms is crucial. However, the electrochemical aging studies are long and costly because they require several weeks/months of charge/discharge cycles. In this context, recent studies have shown that radiolysis allowed studying the aging of the electrolytes used in lithium-ion batteries in an accelerated manner (minutes/hours). In addition, radiolysis allows studying separately each solvent of a complex mixture and performing time-resolved studies, providing thus access to kinetic data and mechanism.

Keywords **Lithium-ion battery, Li-ion, electrolyte, degradation, radiolysis, reaction mechanisms.**

Les batteries au lithium sont de plus en plus utilisées : électronique mobile pour les téléphones et les ordinateurs portables, équipement des véhicules hybrides et électriques, mais aussi dans les sondes spatiales comme Galileo (*figure 1*). Cependant, leurs performances déclinent au fur et à mesure de leur utilisation. La compréhension des phénomènes de vieillissement au sein des batteries constitue donc un défi important. Par ailleurs, afin que les systèmes futurs soient en mesure de stocker encore plus d'énergie, des problèmes majeurs dans l'évolution des batteries doivent être résolus, et le problème du vieillissement n'est pas l'un des moindres. D'autres difficultés existent actuellement : il faut augmenter la tension de fonctionnement, notamment dans les véhicules électriques, tout en prolongeant la durée de vie des systèmes. Or, la lente décomposition de l'électrolyte constitue un obstacle à ces avancées. En raison de la complexité de l'ensemble de la batterie, de nombreux facteurs peuvent induire des problèmes de sécurité, mais un facteur clé est la stabilité de l'électrolyte, qui, souvent, ne peut être étudiée par des méthodes classiques de vieillissement thermique accéléré. Les études de vieillissement peuvent ainsi être longues, coûteuses et généralement rester seulement qualitatives. Se posent donc les questions suivantes : comment étudier un processus qui exigerait normalement des années ? Comment cribler un grand nombre de systèmes d'électrolytes potentiels (et des centaines d'entre eux sortent tous les jours) pour sélectionner celui qui présenterait les meilleures propriétés anti-vieillissement ? Dans ce contexte, l'utilisation des rayonnements ionisants permet d'apporter des réponses à ces problèmes car ils constituent un très bon outil pour simuler, et ensuite comprendre, la physico-chimie des phénomènes de vieillissement. En effet, la radiolyse [1] (voir *encadré 1*),

Figure 1 - Quelques systèmes fonctionnant avec des batteries lithium-ion.

Encadré 1

La radiolyse, une « électrolyse sans électrodes »
(Marie Curie)

La radiolyse représente la décomposition de la matière par les rayonnements ionisants [1]. Ces rayonnements peuvent être soit d'origine naturelle (rayons cosmiques provenant de l'espace et du Soleil, et rayonnements provenant de radioéléments naturels), soit d'origine artificielle (venant de radioéléments produits en réacteurs nucléaires).

Un rayonnement ionisant est un rayonnement qui possède suffisamment d'énergie pour arracher des électrons à la matière. On distingue plusieurs types de rayonnement :

• Les particules α : ce sont des noyaux d'hélium. Ces particules sont très lourdes et chargées électriquement ; elles sont facilement arrêtées, par exemple par une feuille de papier.

• Les particules β : les β^- sont des électrons et les β^+ des positrons. Une feuille d'aluminium de quelques centimètres les arrête.

• Rayons X et γ : ce sont des rayonnements neutres électromagnétiques (photons), très pénétrants. Leur origine diffère. Les rayons X sont produits par des transitions électroniques et les rayonnements gamma sont générés lors de la désintégration radioactive de noyaux d'atomes (^{60}Co, ^{137}Cs…). Pendant les expériences d'irradiation, le manipulateur s'en protège par des écrans en plomb ou en béton.

La première étape de l'interaction d'un rayonnement ionisant avec une molécule M consiste en une ionisation (avec production d'un électron e^- et d'un radical cation oxydé $M^{+\bullet}$, comme aux électrodes de la batterie), ou une excitation de la molécule en M^* :

$$M \rightarrow M^*, M^{+\bullet}, e^-$$

La dose (D) correspond à l'énergie cédée par les rayonnements au milieu qu'ils traversent. Cette dose s'exprime en gray (Gy), qui correspond à l'énergie transférée au système étudié par unité de masse : 1 Gy = 1 J kg^{-1}.

Enfin, le rendement radiolytique, exprimé en mol J^{-1}, correspond à la quantité de molécules transformées sous irradiation par unité d'énergie absorbée.

qui fait également intervenir des transferts d'électrons à température ambiante mais à intensité plus grande, permet non seulement d'obtenir en quelques minutes/heures ce qui auparavant prenait en fonctionnement de batterie des mois, voire des années, mais elle rend également possible une étude quantitative et mécanistique des processus de vieillissement. Les travaux décrits ici font partie d'un programme de recherche associant plusieurs laboratoires de radiolyse (NIMBE, CEA/Saclay ; LRMO, CEA/Saclay ; Laboratoire de Chimie Physique, Université Paris Sud) et d'électrochimie (CEA/Grenoble, LITEN/DEHT/SCGE) afin de comparer les produits de vieillissement après absorption des deux types d'énergie, et de déduire les mécanismes à partir des évolutions des réactions en temps réel étudiées par les techniques impulsionnelles. Par ailleurs, ces études permettent de connaître le vieillissement spécifique de batteries utilisées dans un environnement irradiant, notamment dans l'espace [2].

Les électrolytes utilisés dans les batteries lithium-ion sont généralement constitués d'un sel de lithium ($LiPF_6$, à une concentration de 1 mol L^{-1}) dissous dans un mélange de solvants organiques comme les carbonates d'alkyles (*figure 2*) [3]. Le mélange utilisé dans les batteries comporte des carbonates linéaires (DEC, DMC, EMC), cycliques (EC) et un additif (composé présent à moins de 5 % en masse, et qui assure une fonction particulière, comme FEC qui est un carbonate fluoré). En effet, les propriétés requises de l'électrolyte, telles que la conductivité ou la viscosité, peuvent être optimisées en combinant des solvants de natures différentes. Ces électrolytes sont théoriquement assez stables jusqu'à un potentiel élevé. Mais en pratique, l'électrolyte peut s'oxyder au contact de l'électrode positive à haut potentiel (ainsi $LiFePO_4$ a un potentiel de 3,45 V par rapport au couple Li^+/Li, et $LiMn_2O_4$ a un potentiel de 4,1 V par rapport à Li^+/Li), et également se réduire au contact de l'électrode négative si celle-ci est à bas potentiel (ainsi le graphite a un potentiel très proche de celui du couple Li^+/Li). Ces réactions parasites qui dégradent le sel de lithium et également le solvant diminuent le transport des ions lithium, et posent par ailleurs des problèmes de sécurité.

Vieillissement radiolytique

Afin de valider l'utilisation de la radiolyse dans le domaine du vieillissement des électrolytes des batteries lithium-ion, il est nécessaire de comparer les molécules finalement formées sous irradiation à celles qui sont produites par électrolyse [4]. Notons qu'ici le vieillissement est accéléré, car l'irradiation est réalisée en utilisant des rayonnements gamma ou des faisceaux d'électrons accélérés, pour lesquels les doses d'irradiation utilisées (de quelques kGy à la centaine de kGy) sont atteintes en des temps caractéristiques allant de quelques minutes à quelques heures (voire une journée). Ces durées d'irradiation sont notablement plus courtes que les semaines/mois nécessaires en électrolyse pour étudier un vieillissement. Sur la *figure 3* (à gauche) sont comparés les gaz détectés dans le cas de l'irradiation d'un carbonate représentatif des solvants utilisés, le carbonate de diéthyle (DEC), et les gaz reportés dans des travaux précédents effectués en cycles de charge/décharge avec des cellules de batteries. Même si les solvants couramment étudiés dans le domaine des batteries lithium-ion sont généralement composés de mélanges de carbonates linéaires et cycliques, les principaux gaz détectés dans DEC par radiolyse (H_2, CO, CO_2, CH_4, alcanes, alcènes) sont les mêmes que ceux obtenus par électrolyse [5-6]. Par ailleurs, les résultats obtenus sous irradiation montrent aussi la présence de composés oxygénés mineurs (ester, éther...) (*figure 3*, à gauche) provenant, comme les composés majoritaires, de la voie réductrice (due à la formation de l'électron) ou oxydante (due à la formation du radical cation $DEC^{+\bullet}$), ou de la décomposition du carbonate de diéthyle excité. Cette observation est liée au fait que les rayonnements ionisants délivrent une quantité importante d'énergie en un intervalle de temps relativement court, ce qui permet de mettre en évidence la formation de molécules présentes en faible quantité. Ceci n'est pas facilement accessible dans les études durant lesquelles de très

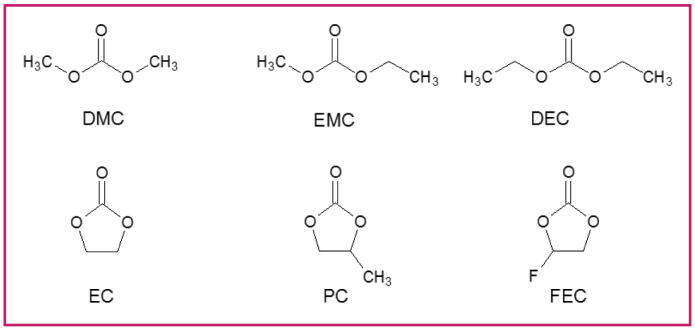
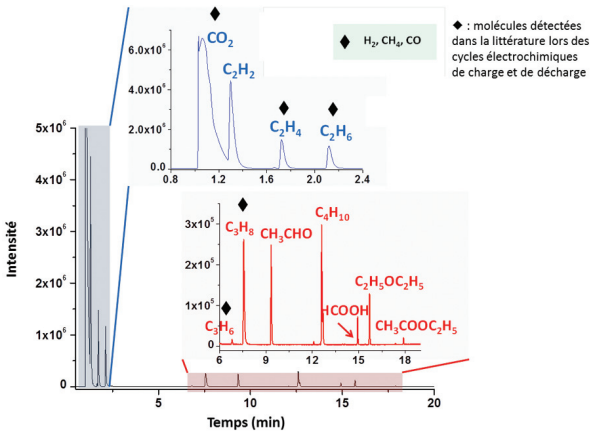


Figure 2 - Représentation des différents carbonates couramment utilisés comme électrolytes.
DMC : carbonate de diméthyle ; EMC : carbonate d'éthyle et de méthyle ; DEC : carbonate de diéthyle ; EC : carbonate d'éthylène ; PC : carbonate de propylène ; FEC : carbonate de fluoroéthylène.



Formule chimique	Structure proposée	Rad.	Élec.
H_3O_3PF	$(OH)_2(F)P{=}O + H^+$	●	●
$C_4H_8O_3F$	Carbonate d'éthyle et de méthyle-F + H^+	●	●
$C_2H_8O_4P$	$(OH)_2(OC_2H_5)_1P{=}O + H^+$	●	●
$C_2H_7O_3PF$	$(F)_1(OH)_1(OC_2H_5)_1P{=}O + H^+$	●	●
$C_2H_6O_2PF_2$	$(F)_2(OC_2H_5)_1P{=}O + H^+$	●	●
$C_5H_{10}O_3F$	$CH_3\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}O\text{-}C_2H_4F + H^+$	●	●
$C_2H_8O_5P$	$(OH)_2(OCOCH_3)P{=}O + H^+$	●	●
$C_4H_{12}O_4P$	$(OH)_1(OC_2H_5)_2P{=}O + H^+$	●	●
$C_4H_{11}O_3PF$	$(F)_1(OC_2H_5)_2P{=}O + H^+$	●	●
$C_3H_6O_4PF_2$	$(F)_2(OCO_2C_2H_5)_1P{=}O + H^+$	●	
$C_5H_{12}O_5P$	$(OC_2H_5)(CO_2C_2H_5)(OH)P{=}O + H^+$	●	●

Figure 3 - À gauche : produits de décomposition en phase gazeuse du carbonate de diéthyle (DEC), mesurés par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse après irradiation. Sauf DEC lui-même, la partie en bleu correspond aux pics les plus intenses, et celle en rouge aux petits signaux. Les molécules en haut à droite (H_2, CH_4, CO) sont identifiées par des expériences de chromatographie en phase gazeuse. Les composés marqués d'un losange sont identifiés dans les travaux de Yoshida et Kumai [5-6] effectués sur des mélanges de carbonates dans les batteries. D'après [4].
À droite : tableau indiquant les principales espèces détectées, par spectrométrie de masse haute résolution avec une ionisation de type électrospray, dans le mélange DEC/$LiPF_6$ (1 mol L^{-1}) et spécifiquement dues à la présence du sel. Le cercle indique si les composés sont détectés par radiolyse ou par électrolyse du même mélange DEC/$LiPF_6$. Tableau issu de [7], reproduit avec l'autorisation de John Wiley and Sons ©.

nombreux cycles de charge et de décharge doivent être accumulés. D'autres comparaisons entre les produits formés sous radiolyse et ceux issus du vieillissement électrochimique dans les batteries lithium-ion ont été réalisées, et mettent toutes systématiquement en évidence la bonne cohérence entre les résultats obtenus [7-8]. Le tableau présenté sur la *figure 3*, à droite, donne les espèces formées en phase liquide après irradiation ou cyclage de DEC/$LiPF_6$ 1 mol L^{-1}, et dues à la présence de $LiPF_6$. La comparaison des espèces produites par radiolyse et par électrolyse (essentiellement divers oxydes de phosphine) fait ainsi ressortir l'excellent accord entre les deux méthodes. En effet, les processus mettent en jeu les mêmes intermédiaires redox en radiolyse et en électrolyse, comme illustré sur la *figure 4*. Cependant, en radiolyse, le liquide est irradié en volume (*figure 4*, en bas), alors qu'en électrolyse, les processus de réduction et d'oxydation sont séparés et ont lieu au niveau de chaque électrode (*figure 4*, en haut). Dans les deux cas, il se forme autant d'espèces par voie réductrice que par voie oxydante. Cependant, en électrolyse, les phénomènes aux interfaces jouent évidement un rôle important, ce qui explique que, si la nature des produits formés par les deux techniques est la même, ils sont générés en quantités relatives différentes [7].

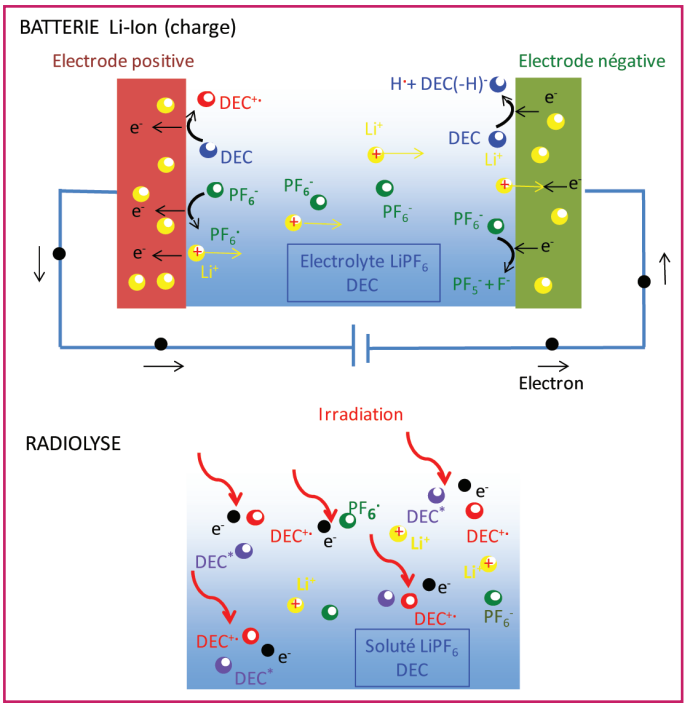


Figure 4 - Illustration des phénomènes primaires ayant lieu lorsqu'un solvant-type utilisé dans les batteries lithium-ion (ici le carbonate de diéthyle, ou DEC) et le sel $LiPF_6$ sont soumis à des cycles de charge/décharge aux électrodes (en haut) ou à une irradiation dans le volume (en bas).
D'après [7], figure reproduite avec l'autorisation de John Wiley and Sons ©.

Des études résolues en temps...

La radiolyse offre également l'avantage, essentiel pour l'étude du mécanisme, de pouvoir réaliser des mesures résolues en temps : grâce aux expériences radiolyse pulsée, les étapes successives des réactions peuvent être observées (voir *encadré 2*). Comme l'électrolyte contient un sel à une concentration élevée (typiquement $LiPF_6$ à 1 mol L^{-1}), les réactions le mettant en jeu vont avoir lieu à des temps très courts. La radiolyse pulsée à l'échelle picoseconde, disponible avec l'accélérateur ELYSE du Laboratoire de Chimie Physique (Université Paris Sud, Orsay) permet la réalisation de telles expériences [9]. Ces cinétiques à de telles échelles de temps ne sont pas possibles dans le domaine des batteries. Cependant, elles donnent des renseignements précieux sur les mécanismes de réaction. Une comparaison des caractéristiques des expériences réalisées par électrochimie et par radiolyse est donnée dans le *tableau I*.

Encadré 2

La radiolyse pulsée

La durée de vie des espèces radicalaires qui sont des intermédiaires dans les réactions chimiques peut être très courte (microseconde, nanoseconde, picoseconde…). La radiolyse pulsée permet de les produire en quantité, et en un intervalle de temps plus bref que leur durée de vie. Grâce à des détections très rapides, synchronisées avec l'impulsion, ces espèces à vie brève peuvent être identifiées en temps réel et leurs constantes de vitesse déterminées.

La source d'irradiation est un faisceau de particules accélérées, ici des électrons, issues d'un accélérateur portant leur énergie cinétique à quelques MeV, et qui sont émises au cours d'impulsions dont la durée est typiquement comprise entre quelques picosecondes et quelques nanosecondes. La méthode de détection transitoire la plus utilisée est la spectroscopie d'absorption optique, pour laquelle l'absorbance est, comme on le sait, proportionnelle à la concentration des espèces. Au cours de ce travail, la résolution temporelle est la picoseconde et les gammes spectrales des lumières sondes vont de l'ultraviolet au proche infrarouge. Les espèces radicalaires, même très fugaces, peuvent être ainsi identifiées grâce à leur spectre d'absorption optique. En outre, grâce à l'énergie absorbée connue, la variation au cours du temps de la concentration des différents radicaux successifs est mesurée quantitativement, ce qui permet d'établir les étapes du mécanisme de réaction et d'en mesurer les constantes de vitesse.

Cas d'un carbonate linéaire, le carbonate de diéthyle

La radiolyse pulsée à l'échelle picoseconde du carbonate de diéthyle (DEC), dans lequel différentes concentrations de sel $LiPF_6$ sont présentes, a ainsi été étudiée (*figure 5*). Le spectre d'absorption optique transitoire se compose principalement d'une bande dont l'intensité augmente de manière monotone jusqu'à la limite de détection (1 400 nm). Cette bande est attribuée à la formation d'électrons solvatés dans DEC, e^-_{DEC} [10]. En étudiant l'évolution de l'absorbance en fonction du temps (*figure 5*), la cinétique de déclin de l'électron solvaté est ainsi révélée [7]. Il apparait clairement que le déclin des électrons devient plus rapide lorsque la concentration en sel augmente, ce qui démontre que l'électron solvaté réagit avec PF_6^- engagé dans une paire d'ions avec Li^+, car le carbonate de diéthyle est un solvant particulièrement peu dissociant (constante diélectrique de 2,8), selon la réaction :

$$e^-_{DEC} + (Li^+, PF_6^-) \rightarrow F^- + (Li^+, PF_5^{\bullet -})$$

dont la constante de vitesse vaut $k = 3{,}2 \times 10^{10}$ L mol^{-1} s^{-1} (*figure 5*) [7].

La formation de l'anion fluorure conduit à long terme à la formation d'une poudre blanche LiF(s), après réaction avec les cations Li^+ présents en solution, en cohérence avec ce qui est connu dans le domaine des batteries (*figure 6, voie verte*). En présence de sel, le radical cation $DEC^{+\bullet}$ libère des atomes de fluor qui sont très réactifs et qui formeront ensuite des espèces fluorées (*figure 6, voie rouge*), telles que C_2H_5F, HF... pour lesquelles des questions de sécurité se posent nécessairement [11-12]. Ces composés fluorés sont en effet bien connus comme étant des espèces dangereuses produites au cours des cycles de charge/décharge des batteries. De plus, l'espèce PF_5 (*figure 6, voie violette*) réagit avec les molécules d'eau présentes sous forme de traces dans le milieu pour former POF_3. Cette dernière espèce, mise en contact avec le carbonate de diéthyle, forme $POF_2(OCO_2C_2H_5)$. Divers oxydes de phosphine vont alors apparaitre et évoluer avec le temps ; des oligomères vont également se former (*figure 6, voie violette*). Ces différentes réactions vont être responsables du brunissement de la solution. Par conséquent, les expériences de radiolyse pulsée apportent également un éclairage sur l'évolution à long terme des solutions du solvant DEC contenant $LiPF_6$.

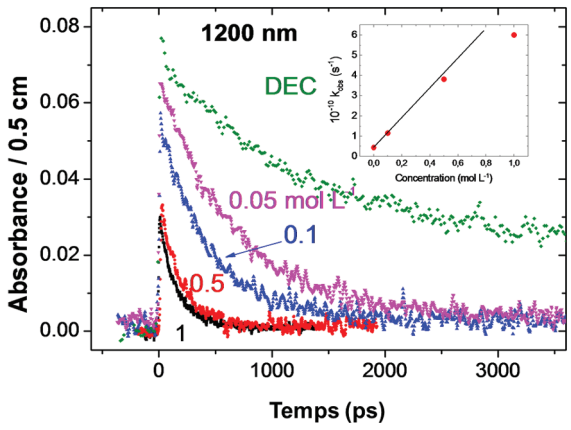


Figure 5 - Cinétique de déclin après l'impulsion de l'électron solvaté à 1 200 nm dans du carbonate de diéthyle (DEC) et dans des solutions DEC/$LiPF_6$ à des concentrations croissantes de $LiPF_6$. Ces expériences permettent de déterminer la constante de vitesse entre e^-_{DEC} et la paire d'ions (Li^+,PF_6^-) (insert).
D'après [7], figure reproduite avec l'autorisation de John Wiley and Sons ©.

Cas d'un carbonate cyclique, le carbonate de propylène

Il est connu que les carbonates linéaires et cycliques présentent une réactivité différente. Il était donc intéressant de s'intéresser au comportement aux temps courts d'un carbonate cyclique, ici le carbonate de propylène, PC (constante diélectrique : 66). Des mesures de radiolyse pulsée à l'échelle de la picoseconde ont ainsi été réalisées sur ce solvant seul [13]. En fin d'impulsion, nous observons une bande d'absorption avec un maximum à 1 360 nm qui se décale à 1 310 nm

Tableau I - Comparaison entre les études menées par électrolyse et par radiolyse.

	Électrolyse	**Radiolyse**
Système étudié	Batterie	Mélange de solvants, électrolyte
Où se produisent les phénomènes d'intérêt ?	Au niveau des électrodes	Au sein du liquide
Temps caractéristiques de vieillissement	Semaines, mois…	Minutes, heures…
Possibilité de réaliser des études cinétiques pour étudier les premières étapes des mécanismes réactionnels	Non	Oui

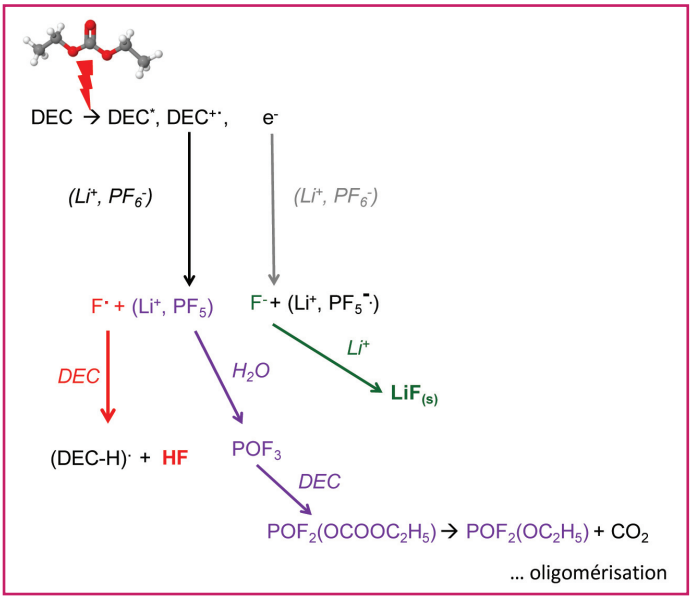


Figure 6 - Quelques réactions spécifiques à la présence de $LiPF_6$ ayant lieu dans le carbonate de diéthyle.

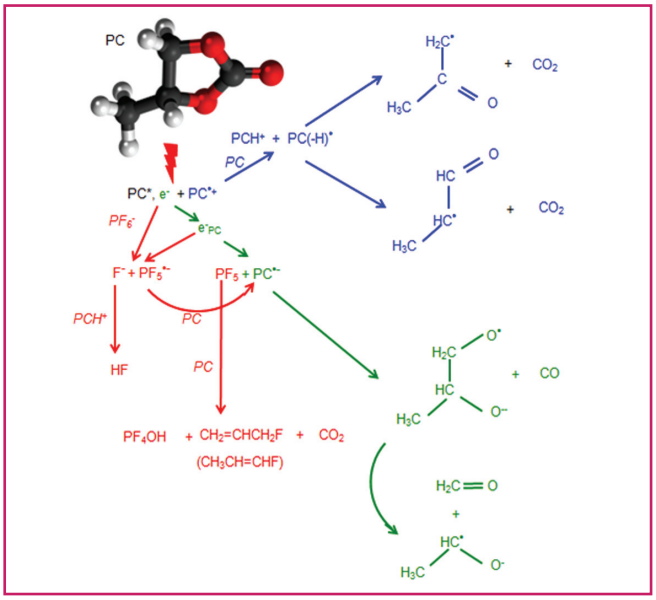


Figure 8 - Mécanismes réactionnels proposés pour rendre compte de la formation du dioxyde et du monoxyde de carbone dans PC irradié, selon la présence ou l'absence de $LiPF_6$. La voie oxydative est en bleu, la voie réductrice en vert. La réactivité due à $LiPF_6$ est représentée en rouge. En présence de $LiPF_6$, la quantité de dioxyde de carbone est le double de celle produite dans PC seul.
D'après [8], figure reproduite avec l'autorisation de Elsevier ©.

en 50 ps (*figure 7*, à gauche). Ces processus sont la signature d'un électron qui finit de se solvater, e^-_{PC}. De manière très surprenante, l'électron solvaté e^-_{PC} disparait ultra rapidement dans ce solvant dissociant, avec un temps de demi-vie de 360 ps. Ceci est illustré sur la *figure 7* (à droite) où les cinétiques de déclin de l'électron solvaté dans PC et dans d'autres solvants sont comparées. Dans ces autres solvants, e^-_{solv} décline par recombinaison avec le cation parent, notamment e^-_{DEC} avec $DEC^{\bullet+}$ dans DEC. Mais la disparition ultra-rapide de e^-_{PC} ne peut être attribuée qu'à une réaction d'attachement de l'électron sur le propylène carbonate afin de former le radical anion $PC^{\bullet-}$ (*figure 8, voie verte*). D'ailleurs on observe simultanément dans l'ultraviolet la formation d'une bande d'absorption attribuée à $PC^{\bullet-}$ pour lequel le spectre a pu être calibré en coefficient d'extinction molaire [14]. Ces résultats mettent donc en évidence la différence de réactivité qui existe entre carbonates linéaires et cycliques dès les premières étapes [13].

Influence de la nature du sel

L'influence de la nature et de la présence du sel dans des mélanges sel/propylène carbonate a pu être étudiée grâce aux outils de la radiolyse, pour laquelle la présence du sel n'est pas indispensable. Les expériences réalisées sans et avec différents sels montrent clairement que $LiPF_6$ a une forte influence sur la réactivité sous irradiation, puisqu'il double la quantité de dioxyde de carbone produite par rapport à celle formée dans PC seul, ce que les autres sels étudiés ($LiClO_4$, $LiBF_4$…) ne font pas. Ce comportement spécifique de $LiPF_6$ est démontré aux échelles de temps picoseconde, puisque l'électron réagit rapidement avec $LiPF_6$, alors que les autres sels étudiés sont connus pour être inertes vis-à-vis des

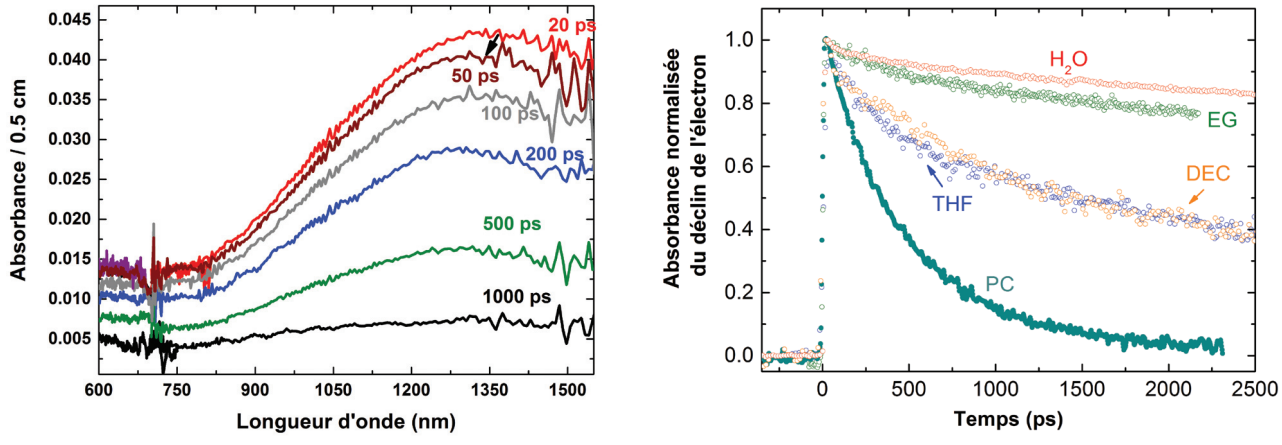


Figure 7 - À gauche, spectres de l'électron solvaté dans le carbonate de propylène à différents temps après l'impulsion d'irradiation. À droite, comparaison de la cinétique de déclin de l'électron solvaté dans PC et dans d'autres solvants : eau, éthylène glycol (EG), carbonate de diéthyle (DEC) et tétrahydrofurane (THF). Le déclin de l'électron dans PC est clairement beaucoup plus rapide que dans les autres solvants.
D'après [13], figure reproduite avec l'autorisation de l'American Chemical Society ©.

électrons solvatés [8]. Des mécanismes de réaction rendant compte des rendements de formation en dioxyde et en monoxyde de carbone (le premier étant doublé en présence de $LiPF_6$) peuvent ainsi être proposés (*figure 8*) [8]. En effet, l'espèce $PF_5^{\bullet-}$ réagit avec PC pour former PF_5 et $PC^{\bullet-}$. Une voie supplémentaire de formation du dioxyde de carbone apparait donc (*figure 8, voie rouge*).

La radiolyse peut ainsi être utilisée pour reproduire rapidement les effets de l'électrolyse. Comme les réactions redox jouent un rôle important dans les deux types de dégradation, elles conduisent à des ensembles similaires de molécules. En outre, la méthode par radiolyse comporte trois avantages importants :

- La durée nécessaire pour dégrader le solvant ou l'électrolyte est notablement raccourcie par rapport aux cycles de charge/décharge dans les batteries grâce à de plus grands débits d'énergie absorbée. De plus, des molécules présentes en quantités mineures peuvent être détectées.
- Les processus peuvent être étudiés à la fois après des impulsions d'irradiation très courtes (ps-µs) et des durées longues (seconde, minute, journée), offrant ainsi une meilleure compréhension de la réactivité et des mécanismes sur des échelles temporelles variant sur une douzaine d'ordres de grandeur.
- La possibilité d'étudier séparément la réactivité de chaque solvant, avec et sans sel (la présence du sel étant nécessaire dans le fonctionnement d'une batterie), permettant ainsi de comprendre à la fois le rôle du solvant seul et de celui du sel dans les mécanismes de dégradation.

Cela signifie également que les électrolytes résistant le mieux aux rayonnements ionisants peuvent présenter de meilleures performances à long terme dans les batteries. Cette méthode ouvre donc la voie à un criblage massif des électrolytes émergents dans le domaine des batteries.

Références

[1] Belloni J., Mostafavi M., Douki T., Spotheim-Maurizot M., Dossier - La chimie sous rayonnement : des aspects fondamentaux aux applications dans les sciences des matériaux et les sciences de la vie, *L'Act. Chim.*, **2008**, *316*, p. I.

[2] Caillon-Caravanier M., Jones J., Anouti M., Montigny F., Willmann P., David J.-P., Soonckindt S., Lemordant D., Gamma ray degradation of electrolytes containing alkylcarbonate solvents and a lithium salt, *J. Power Sources*, **2010**, *195*, p. 614.

[3] Vriet C., Moulounguí Z., Les carbonates organiques : une famille de composés méconnue, *L'Act. Chim.*, **2008**, *315*, p. 19.

[4] Ortiz D., Steinmetz V., Durand D., Legand S., Dauvois V., Maître P., Le Caër S., Radiolysis as a solution for accelerated ageing studies of electrolytes in lithium-ion batteries, *Nature Comm.*, **2015**, *6*, p. 6950.

[5] Yoshida H., Fukunaga T., Hazama T., Terasaki M., Mizutani M., Yamachi M., Degradation mechanism of alkyl carbonate solvents used in lithium-ion cells during initial charging, *J. Power Sources*, **1997**, *68*, p. 311.

[6] Kumai K., Miyashiro H., Kobayashi Y., Takei K., Ishikawa R., Gas generation mechanism due to electrolyte decomposition in commercial lithium-ion cell, *J. Power Sources*, **1999**, *81*, p. 715.

[7] Ortiz D., Jimenez Gordon I., Baltaze J.-P., Hernandez-Alba O., Legand S., Dauvois V., Si Larbi G., Schmidhammer U., Marignier J.L., Martin J.-F., Belloni J., Mostafavi M., Le Caër S., Electrolytes ageing in lithium-ion batteries: a mechanistic study from picosecond to long timescales, *ChemSusChem*, **2015**, *8*, p. 3605.

[8] Ortiz D., Jimenez Gordon I., Legand S., Dauvois V., Baltaze J.-P., Marignier J.-L., Martin J.-F., Belloni J., Mostafavi M., Le Caër S., Role of PF_6^- in the radiolytical and electrochemical degradation of propylene carbonate solutions, *J. Power Sources*, **2016**, *326*, p. 285.

[9] Belloni J., Monard H., Gobert F., Larbre J.P., Demarque A., De Waele V., Lampre I., Marignier J.-L., Mostafavi M., Bourdon J.C., Bernard M., Borie H., Garvey T., Jacquemard B., Leblond B., Lepercq P., Omeich M., Roch M., Rodier J., Roux R., ELYSE: a picosecond electron accelerator for pulse radiolysis research, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **2005**, *539*, p. 527.

[10] Torche F., El Omar A.K., Babilotte P., Sorgues S., Schmidhammer U., Marignier J.-L., Mostafavi M., Belloni J., Picosecond pulse radiolysis of the liquid diethyl carbonate, *J. Phys. Chem. A*, **2013**, *117*, p. 10801.

[11] Sloop S.E., Pugh J.K., Wang S., Kerr J.B., Kinoshita K., Chemical reactivity of PF_5 and $LiPF_6$ in ethylene carbonate/dimethyl carbonate solutions, *Electrochem. Solid State Lett.*, **2001**, *4*, p. A42.

[12] Botte G.G., White R.E., Zhang Z., Thermal stability of $LiPF_6$-EC:EMC electrolyte for lithium ion batteries, *J. Power Sources*, **2001**, *97-98*, p. 570.

[13] Le Caër S., Ortiz D., Marignier J.-L., Schmidhammer U., Belloni J., Mostafavi M., Ultrafast decay of the solvated electron in a neat polar solvent: the unusual case of propylene carbonate, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2016**, 7, p. 186.

[14] Marignier J.-L., Torche F., Le Caër S., Mostafavi M., Belloni J., Picosecond pulse radiolysis of propylene carbonate as a solute in water and as a solvent, *J. Phys. Chem. B*, **2016**, *120*, p. 2388.

Sophie Le Caër
est chargée de recherche CNRS au NIMBE, CEA, Université Paris-Saclay*.
Elle a reçu en 2016 le prix Jeune Chercheur de la division de Chimie Physique de la SCF/SFP.

* LIONS, NIMBE, UMR 3685, CNRS, CEA, Bât. 546, Université Paris-Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex.
Courriel : sophie.le-caer@cea.fr