

# ÉVALUATION D'ADDITIFS ORGANIQUES DANS DES ÉLECTROLYTES LIQUIDES APPLIQUÉS AUX CATHODES

Par

**Zaynab Khodr**

Mémoire présenté au Département de chimie en vue  
de l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.)

FACULTÉ DES SCIENCES  
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, Août 2020

Le 17 août 2020

*Le jury a accepté le mémoire de Madame Zaynab Khodr dans sa version finale.*

Membres du jury

Professeur Jérôme Claverie  
Directeur de recherche  
Département de chimie

Dr Charlotte Mallet  
Co-directrice de recherche  
Hydro-Québec (CEETES)  
1804 Boulevard Lionel Boulet  
Varenes, Québec, J3X 1S1

Professeur Armand Soldera  
Président Rapporteur  
Département de chimie

Professeur Patrick Ayotte  
Évaluateur interne  
Département de chimie

«وَمَنْ يَتَهَيَّبُ صُغُودَ الْجِبَالِ يَعْشُرُ أَبَدَ الدَّهْرِ بَيْنَ الحُفَرِ»

-أبو القاسم الشابي

«Qui a peur d'escalader les montagnes vit éternellement entre les cavités»

- Abou el Kacem Chebbi

## SOMMAIRE

À l'époque actuelle, les batteries Li-ion occupent une place prédominante au cœur de l'innovation du monde industriel. C'est pourquoi, afin de limiter l'émission des gaz à effet de serre et pour répondre à la demande croissante de l'utilisation des véhicules électriques par la population, il s'avère urgent d'augmenter la capacité de ces batteries. Même si la puissance et l'énergie fournies par un véhicule électrique ne sont pas comparables à celles de l'énergie des véhicules à fossiles, les chercheurs travaillent assidûment afin de développer des batteries de plus en plus puissantes et efficaces. Les récents développements se concentrent sur l'augmentation de la tension de cyclage de la batterie et, conséquemment, au maintien de sa capacité à long terme. L'augmentation de la tension est reliée à l'augmentation de la densité énergétique, un facteur important pour répondre aux besoins du marché des véhicules électriques. Pourtant, cette stratégie peut affecter la stabilité de la batterie, car à haute tension, l'électrolyte commence à se dégrader et met fin à la vie de la batterie.

Plusieurs projets au Centre d'Excellence en électrification des transports et en stockage d'énergie d'Hydro-Québec ont été implantés afin de répondre aux besoins de développement des véhicules électriques. Un de ces projets est l'évaluation des additifs organiques dans les électrolytes liquides appliqués aux cathodes. Notre objectif est de trouver des additifs qui peuvent protéger l'électrolyte de la haute tension de la cathode et, de surcroît, augmenter sa stabilité à long terme. La modélisation est appliquée pour une meilleure sélection de ces additifs.

Ce mémoire constitue une représentation de mon projet qui sera structuré par insertion d'articles. Le premier chapitre, l'introduction, explique l'interaction entre l'électrolyte et l'électrode (cathode) et montre l'importance des additifs dans une pile Li-ion à haute tension. Cette introduction sera suivie d'une revue de littérature illustrant l'application de la modélisation, et ce, dans le but de sélectionner les additifs les plus bénéfiques pour la pile à haute tension.

**Mots clés :** Batterie Lithium-ion, Additifs, DFT, Haut-voltage, Formation CEI.

## REMERCIEMENTS

Je souhaite d'abord remercier tous ceux qui ont participé à l'achèvement de ce mémoire et qui m'ont soutenue jusqu'à la fin.

Mes remerciements spéciaux vont à mon superviseur de l'université, le *professeur Jérôme Claverie* pour son soutien et son écoute tout au long de ma maîtrise, ainsi au *professeur Armand Soldera* qui a pris le temps pour me guider lors du choix des méthodes de calculs théoriques. Je tiens à remercier également mes superviseurs scientifiques, *Dr Charlotte Mallet* et *Dr Jean-Christophe Daigle* ainsi que *Dr Karim Zaghbi* pour cette opportunité. Je remercie également Hydro-Québec et l'équipe du Centre d'Excellence en électrification des transports et en stockage d'énergie (CEETSE) pour l'opportunité et le soutien qu'ils m'ont offerts. Je suis contente d'avoir pu travailler avec eux; ils ont toujours été présents pour me soutenir et me conseiller tout au long de mon projet.

Mes sincères remerciements sont étendus à tous les étudiants du CEETSE, ceux qui sont partis et ceux qui sont encore présents, particulièrement *Rachel Lévesque-Bélanger*, *Pierre-Michel Jalbert*, *François Larouche*, *Yan Bérubé*, *Andrea* et *Maryam* qui m'ont accompagnée et encouragée.

Je remercie les membres du jury pour leur présence pendant mon séminaire, pour leur lecture attentive de mon mémoire et les remarques qu'ils m'ont adressé afin d'améliorer la rédaction de ce mémoire.

Je remercie MITACS et Hydro-Québec pour les fonds de recherche qui m'ont permis de réaliser ma maîtrise.

Enfin, je tiens à remercier chaleureusement mon mari, *Abdulmonem*, mon père, ma mère, mon frère, *Marwan*, et ma sœur, *Batoul*, pour leur soutien et leur encouragement pendant mes deux années de maîtrise. Je suis rendue à cette étape grâce à eux.

Zaynab KHODR

*Longueuil, Canada*

# TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE.....	V
REMERCIEMENTS.....	VI
TABLE DES MATIÈRES .....	VII
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	IX
LISTE DES TABLEAUX.....	X
LISTE DES FIGURES .....	XI
LISTE DES ÉQUATIONS .....	XIII
INTRODUCTION .....	1
1.1. Objectif du travail.....	2
CHAPITRE 1 : REVUE DE LITTÉRATURE .....	3
1.1. Une batterie Li-ion .....	3
1.1.1. Généralité.....	3
1.1.2. Fonctionnement d'une pile Li-ion .....	4
1.1.3. Aspects théoriques .....	6
1.1.4. Électrodes d'une batterie au lithium-ion.....	8
1.1.4.1. Cathode.....	8
1.1.4.2. Anode .....	10
1.1.5. Composants de l'électrolyte liquide.....	11
1.1.5.1. Solvants .....	11
1.1.5.2. Sels .....	12
1.1.5.3. Additifs.....	13
1.2. Interface électrode/électrolyte .....	15
1.2.1. Interaction électrode-électrolyte et CEI .....	15
1.2.2. Groupements fonctionnels des additifs et couche de passivation à la cathode	16
1.2.2.1. Additifs contenant du phosphore .....	17
1.2.2.2. Additifs contenant de l'azote.....	22
1.2.2.3. Additifs contenant du soufre .....	25
1.2.2.4. Additifs contenant du fluor .....	28
1.2.2.5. Additifs contenant du silicium .....	30

1.3.	Application de DFT.....	32
1.3.1.	Cycle Born-Haber.....	33
1.3.2.	Méthode de solvation.....	35
1.3.3.	Fonctionnelle et ensemble de base.....	37
1.4.	Stratégie de travail.....	38
CHAPITRE 2: ARTICLE SCIENTIFIQUE.....		40
2.1.	Avant-propos et mise en contexte.....	41
2.2.	Abstract.....	42
2.3.	Introduction.....	43
2.4.	Methodology.....	46
2.5.	Results and discussion.....	50
2.6.	Conclusion.....	62
2.7.	Reconnaissance.....	63
2.8.	Références.....	64
2.9.	Information supplémentaire.....	71
CHAPITRE 3 : PROTOCOLE DE CYCLAGE.....		87
3.1.	Conductivité.....	87
3.2.	Assemblage de piles.....	89
3.3.	Cyclage des demi-piles.....	90
3.4.	Cyclage des piles complètes.....	96
3.5.	Stabilité.....	100
CONCLUSION GÉNÉRALE.....		103
BIBLIOGRAPHIE.....		105
ANNEXE I: SUPPLEMENTAL MATERIAL 2.....		117

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

CEETSE	Centre d'Excellence en Électrification des Transports et Stockage d'Énergie
CEI	Interphase cathode-électrolyte
CEP	1-(2-cyanoéthyl) pyrrole
DFT	Fonctionnelle de la densité
EC	Carbonate d'éthylène
EDP	Éthyl diphénylphosphinite
EIS	Spectroscopie d'impédance électrochimique
EMC	Carbonate d'éthyl méthylène
FEC	Carbonate de fluoroéthylène
FT-IR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
GES	Gaz à effet de serre
HF	Acide fluorhydrique
LFP	LiFePO <sub>4</sub>
LIBs	Batteries d'ion de lithium
Li-ion	Ion de lithium
LMO	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
LNMO	LiNi <sub>0,5</sub> Mn <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub>
MEB	Microscopie électronique de balayage
NMC (xyz)	LiNi <sub>x</sub> Mn <sub>y</sub> Co <sub>z</sub> O <sub>2</sub>
PC	Carbonate de propylène
PCM	Modèle de continuum polarisable
SEI	Solid electrolyte interphase (couche de passivation à l'anode)
TEM	Microscopie électronique en transmission
TEP	Triéthyl phosphite
TMSP	Tris(triméthylsilyl) phosphite
TPP	Triphénylphosphine
VC	Carbonate de vinylène
XPS	Spectrométrie photoélectronique X

## LISTE DES TABLEAUX

**Tableau 1** Comparaison des propriétés entre les sels utilisés dans les batteries Li-ion.  
Tableau reproduit de la revue de A. Mauger *et al.*<sup>31</sup> avec modifications. .... 13

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1</b> Histogramme montrant une comparaison de l'impact du véhicule conventionnel et du véhicule électrique sur le changement climatique. Figure tirée d'un rapport d'Hydro-Québec. <sup>1</sup> .....	1
<b>Figure 2</b> Comparaison de la densité énergétique gravimétrique et volumétrique des différentes technologies de batteries. Figure issue de l'article de J.-M. Tarascon et al. (2001) <sup>3</sup> .....	4
<b>Figure 3</b> Représentation schématique des composants d'une pile lithium-ion avec une représentation du mouvement des ions $\text{Li}^+$ et les électrons pendant une décharge. La figure est issue de la revue de Kang Xu (2004) <sup>7</sup> .....	5
<b>Figure 4</b> Présentation des structures cristallines des différents types de cathodes (a) lamellaires $\text{LiMO}_2$ , (b) spinelles $\text{LiM}_2\text{O}_4$ , (c) olivines $\text{LiMPO}_4$ . Rouge : ions lithium; bleu : métaux de transitions; jaune : ions phosphore. Les figures sont issues de la revue de Bo Xu et al. <sup>15</sup> .....	8
<b>Figure 5</b> Représentation du changement d'empilement des feuilles de graphène lors de l'insertion des atomes de lithium. Les cercles blancs reliés représentent les feuilles de graphène en parallèle et les cercles noirs représentent les atomes de lithium. Schéma tiré de la page 129 du livre <i>Advanced Batteries</i> <sup>23</sup> .....	10
<b>Figure 6</b> Diagramme schématique représentant les interactions au niveau énergétique entre les électrodes et l'électrolyte. $\mu_A$ et $\mu_C$ représentent le potentiel chimique anodique négatif et cathodique positif respectivement, $V_{OC}$ est le potentiel du circuit ouvert, la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) et l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) sont présentées. Schéma inspiré des deux revues de A. Wang <i>et al.</i> <sup>46</sup> et J. Kasnatscheew <i>et al.</i> <sup>40</sup> .....	16
<b>Figure 7</b> Représentation moléculaires 2D des additifs contenant un ou des atomes de phosphore et utilisés pour la stabilisation de l'électrolyte.....	17
<b>Figure 8</b> Test de stabilité des piles Graphite/LNMO à C/2 avec et sans l'ajout de l'additif TMSP, cyclées à 30°C entre 3V et 5V. Graphique issu de l'article de Young-Min Song <i>et al.</i> <sup>48</sup> .....	18
<b>Figure 9</b> Images de MEB et TEM pour des électrodes LNMO avant cyclage (a,b), après 300 cycles en utilisant l'électrolyte de référence (c,d) et après 300 cycles en ajoutant ...	19
<b>Figure 10</b> Mécanisme d'interaction oxydative entre les additifs TPP, EDP et TEP et le dioxygène proposé par Dong Joon Lee <i>et al.</i> <sup>56</sup> .....	20
<b>Figure 11</b> Mécanisme de formation d'un polymère par 4-MPPFPP sur la cathode, proposé dans l'article de T. Huang et al. <sup>59</sup> .....	21
<b>Figure 12</b> LSV (linear sweep voltammetry) d'oxydation de l'électrolyte de référence BE (1.2 M $\text{LiPF}_6$ dans 3:7 v/v de EC:EMC), de l'électrolyte contenant 1 % TEP comme additif et de l'électrolyte contenant 1 % TTFP comme additif. La figure est issue des travaux de Meinan He <i>et al.</i> <sup>61</sup> .....	22

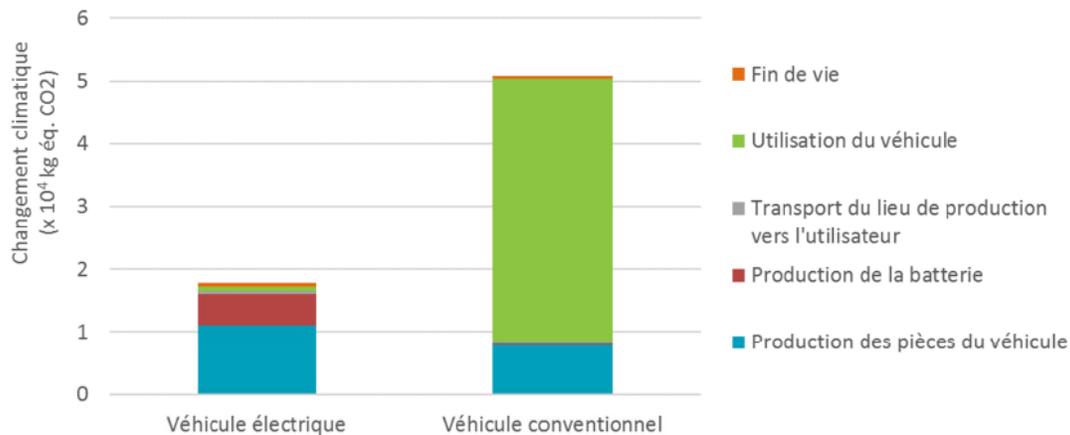
<b>Figure 13</b> Structures moléculaires des additifs SN, AN et TFTPn .....	23
<b>Figure 14</b> Des images MEB et TEM de la surface de la cathode LiCoO <sub>2</sub> après un cyclage de 300 cycles d'une pile LiCoO <sub>2</sub> /graphite sans additif (a et c) et en ajoutant 0,5 % de l'additif TFTPn (b et d). Figure issue de l'article de Yanlin Liu <i>et al.</i> <sup>68</sup> .....	24
<b>Figure 15</b> Mécanisme d'oxydation de CEP proposés par Bo Liao <i>et al.</i> <sup>70</sup> .....	24
<b>Figure 16</b> Structure moléculaire des additifs présentés dans cette section .....	25
<b>Figure 17</b> Réactions possibles entre l'additif PVS et l'électrolyte après son oxydation proposées par Xiongwen Zheng <i>et al.</i> <sup>73</sup> .....	26
<b>Figure 18</b> Mécanisme proposé pour l'oxydation et la réduction de l'additif PSPN afin de former des couches protectrices à la surface cathodique et anodique. Figure issue de l'article de Xiaoxi Zuo <i>et al.</i> <sup>74</sup> .....	27
<b>Figure 19</b> Capacité de décharge de la pile graphite/LiCoO <sub>2</sub> avec et sans l'ajout de thiophène entre 3V et 4,4V en fonction du nombre de cycles. Figure issue de l'article de Ki-Soo Lee <i>et al.</i> <sup>75</sup> .....	28
<b>Figure 20</b> Structures moléculaires des additifs discutés dans cette section .....	28
<b>Figure 21</b> Structures moléculaires des additifs contenant du silicium présentés dans cette section .....	30
<b>Figure 22</b> Mécanisme d'interaction entre Si-O de DPDMS et H <sub>2</sub> O, HF et PF <sub>5</sub> comme proposé par Bangwei Deng <i>et al.</i> <sup>83</sup> .....	31
<b>Figure 23</b> (a) Fonctionnalités des groupements de la molécule DEATMS. (b) Interactions de DEATMS avec HF et H <sub>2</sub> O et les énergies de Gibbs totales pour chaque réaction. Figure issue de l'article de Rong Zhou <i>et al.</i> avec modifications <sup>85</sup> .....	32
<b>Figure 24</b> Cycle thermodynamique Born-Haber utilisé pour déterminer le potentiel d'oxydation des molécules organiques solvatées <sup>88,89</sup> .....	34
<b>Figure 25</b> Représentation de la cavité polarisée autour d'une protéine pour la représenter dans son état solvaté. Figure issue de l'article de Maurizio Cossi <i>et al.</i> <sup>91</sup> .....	36

## LISTE DES ÉQUATIONS

[1.1].....	3
[1.2].....	6
[1.3].....	7
[1.4].....	7
[1.5].....	12
[1.6].....	12
[1.7].....	15
[1.8].....	33
[1.9].....	34
[1.10].....	35

## INTRODUCTION

À notre époque, le changement climatique a bouleversé toutes les constantes et la pollution reste la première cause de ces bouleversements. Les dispositifs électriques viennent nous offrir une solution en substituant les véhicules électriques aux véhicules à carburant pour limiter l'émission des gaz à effet de serre (GES). La Figure 1 montre que les véhicules électriques émettent 65 % de CO<sub>2</sub> de moins que les véhicules conventionnels. Ainsi, l'application et le développement de ce type de véhicules constituent un intérêt primordial pour les gouvernements partout dans le monde afin de combattre le changement climatique.



**Figure 1** Histogramme montrant une comparaison de l'impact du véhicule conventionnel et du véhicule électrique sur le changement climatique. Figure tirée d'un rapport d'Hydro-Québec.<sup>1</sup>

Hydro-Québec est la plus grande entreprise d'électricité en Amérique du Nord. Elle produit presque la totalité de son électricité par la force de l'eau. C'est donc une énergie verte et renouvelable. En plus, elle investit environ 100 M\$ par année dans les projets d'innovation.<sup>2</sup> Un des centres de recherche d'Hydro-Québec est le Centre d'Excellence en Électrification des Transports et Stockage d'Énergie (CEETSE). Ce centre est devenu un leader mondial en termes de développement des matériaux de batterie. Plus de 100 employés contribuent au développement des matériaux des batteries au lithium et aussi des systèmes de stockage ultra-performants afin d'accélérer l'électrification des transports. Le projet de maîtrise présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du CEETSE sous la

direction du professeur Jérôme Claverie de l'Université de Sherbrooke et du docteur Karim Zaghib, directeur du CEETSE, et a été financé par Mitacs avec la collaboration des deux partenaires.

## **I.1. Objectif du travail**

Afin de satisfaire à la demande énergétique des véhicules électriques, l'augmentation de la densité énergétique des batteries Li-ion est nécessaire. Celle-ci peut être acquise par l'augmentation de la tension de cyclage de la batterie. Cependant, cette augmentation peut aboutir à une diminution de la stabilité de la batterie à long terme. Ce manque de stabilité peut être causé par de nombreuses réactions secondaires comme la dégradation rapide de l'électrolyte liquide dans la batterie due à une tension élevée ou encore à cause de la dissolution des métaux de transition présents dans la cathode. Pour parer à ces problèmes, l'étude de nouveaux additifs, compatibles avec les matériaux de cathode et les électrolytes liquides, devient primordiale. Un additif est une molécule organique qui a des groupements fonctionnels permettant de prévenir les réactions secondaires, soit par réactions chimiques avec les produits nuisibles à la stabilité de la batterie, soit par réactions électrochimiques pour produire des films de surface appelés SEI (solid electrolyte interface) afin de protéger l'interface électrolyte-électrode. Dans cette étude, nous souhaitons plus particulièrement évaluer des additifs qui peuvent former une couche protectrice à la surface de la cathode. Une telle couche s'appelle CEI (Cathode Electrolyte Interface). Cette couche protectrice peut grandement améliorer le temps de vie de la pile en protégeant l'électrolyte des réactions de dégradation qui peuvent avoir lieu pendant l'oxydation.

Au lieu de trouver de tels additifs par des tests aléatoires, la modélisation vient nous offrir un outil intéressant pour sélectionner des additifs aux propriétés bien définies. Le but de ce projet est de mettre en place une méthode de calcul fonctionnelle qui va permettre la sélection de molécules aux propriétés d'oxydoréduction bien précise afin d'améliorer le temps de vie de la pile Li-ion par la formation de CEI. Afin d'y arriver, des molécules organiques seront choisies selon leurs groupements fonctionnels, ensuite leurs potentiels d'oxydation seront calculés afin de présélectionner celles qui peuvent former une CEI. Par la suite, des tests électrochimiques expérimentaux seront réalisés, et finalement les piles Li-ion contenant les additifs sélectionnés seront cyclées afin d'analyser leurs performances.

# CHAPITRE 1 : REVUE DE LITTÉRATURE

## 1.1. Une batterie Li-ion

### 1.1.1. Généralité

Une batterie Li-ion est composée de plusieurs piles connectées en série ou en parallèle afin de fournir la tension et la capacité demandées.<sup>3</sup> Une pile lithium-ion est un dispositif qui convertit l'énergie chimique en énergie électrique. Elle est constituée d'une électrode négative (anode), d'une électrode positive (cathode), d'un séparateur et d'un électrolyte. Une fois connectée à un circuit externe, la pile lithium-ion chargée peut fournir du courant. En plus d'être une pile rechargeable, elle a attiré l'attention des chercheurs depuis des années grâce à sa densité énergétique élevée comparativement à d'autres types de piles (Figure 2). Pourtant, la demande en densité énergétique a augmenté au cours des dernières années avec l'avancement de la technologie des véhicules électriques. Les récentes innovations ont permis aux véhicules de rouler plus de 200 km après une seule charge.<sup>4</sup> Pour améliorer ce rendement, l'exploration d'une nouvelle chimie des batteries, qui permettrait une densité énergétique et une capacité plus élevées, s'avère nécessaire.<sup>5</sup> L'équation [1.1] montre la relation entre l'énergie, la capacité et la tension.<sup>6</sup> Une manière d'augmenter la densité énergétique est donc d'augmenter la tension. Pour atteindre ce but, les chercheurs ont investi dans le développement de nouveaux matériaux cathodiques contenant des métaux de transition.<sup>7</sup> La stabilité des piles a cependant diminué à cause de la dégradation de l'électrolyte liquide à haute tension, ce qui amène les chercheurs à travailler sur la stabilisation de l'électrolyte liquide et à étudier l'interface cathode-électrolyte afin de protéger ce dernier de la haute tension.

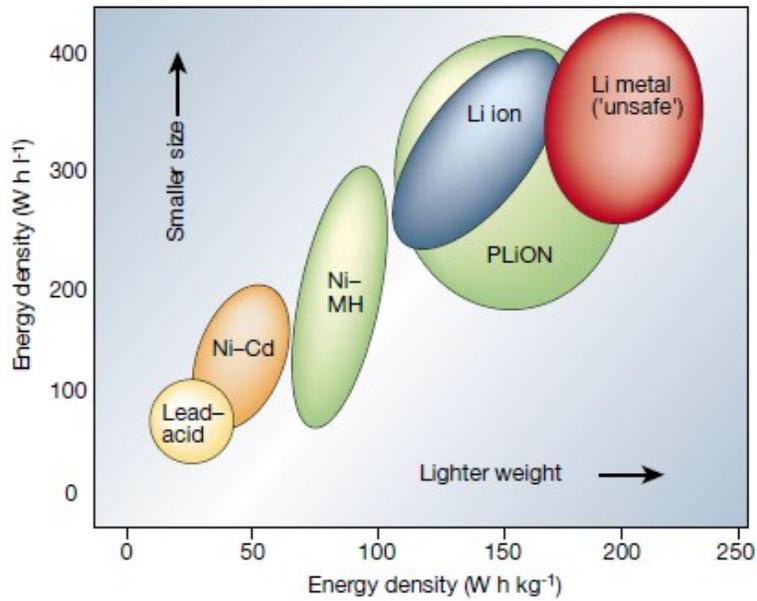
$$E = Q \times U \quad [1.1]$$

Où :

E est la densité d'énergie (Wh/kg) ou (Wh/L)

Q est la capacité (Ah)

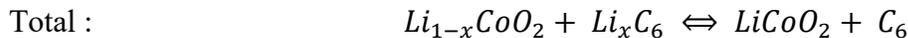
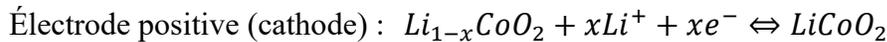
U est la tension de l'électrode (V)



**Figure 2** Comparaison de la densité énergétique gravimétrique et volumétrique des différentes technologies de batteries. Figure issue de l'article de J.-M. Tarascon et al. (2001)<sup>3</sup>

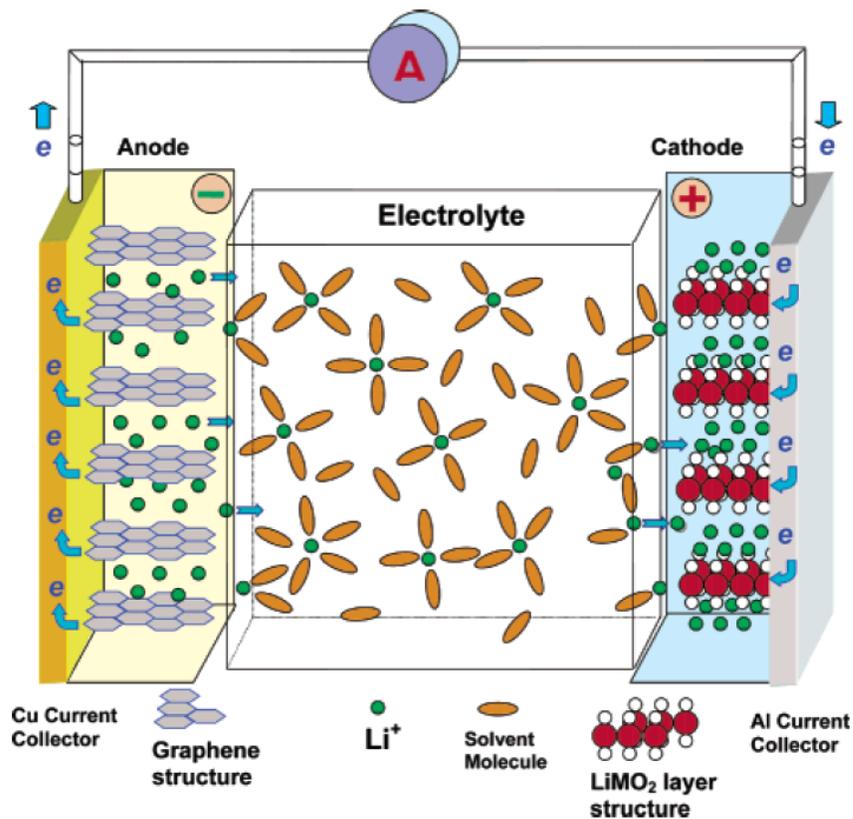
### 1.1.2. Fonctionnement d'une pile Li-ion

Les piles lithium-ion (LIBs) commercialisées sont constituées d'une cathode contenant des métaux de transition comme  $\text{LiCoO}_2$ , du graphite comme anode et un électrolyte contenant des solvants organiques et un sel, souvent un sel au lithium comme le  $\text{LiPF}_6$ . Les réactions électrochimiques au niveau des électrodes peuvent être exprimées selon les équations suivantes<sup>8</sup> :



Pendant la charge, les ions lithium quittent leurs emplacements dans la structure microcristalline de la cathode pour migrer vers l'anode et par la suite, les électrons passent de l'électrode positive à l'électrode négative par un circuit externe. Pendant la décharge, le

processus est inversé : les ions lithium sont extraits de l'électrode négative pour retourner à leurs emplacements dans l'électrode positive d'une façon spontanée. À la suite de la décharge, la pile fournit un courant au circuit externe (Figure 3).<sup>7</sup> L'électrolyte constitue le pont conducteur des ions entre la borne positive et la borne négative de la pile. Ce phénomène d'intercalation et de désintercalation des ions lithium est réversible, ce qui permet aux batteries de lithium-ion d'être rechargeables.<sup>9</sup> Un autre élément important de la pile (LIB) est le séparateur : c'est une membrane semi-perméable qui est placée entre les deux électrodes pour éviter le court-circuit tout en laissant conduire les ions lithium.<sup>10</sup>



**Figure 3** Représentation schématique des composants d'une pile lithium-ion avec une représentation du mouvement des ions  $\text{Li}^+$  et les électrons pendant une décharge. La figure est issue de la revue de Kang Xu (2004)<sup>7</sup>

### 1.1.3. Aspects théoriques

Afin d'étudier le fonctionnement d'une pile lithium-ion, quelques notions théoriques sont à clarifier<sup>8</sup> :

**Tension** : C'est la différence en potentiel entre l'électrode positive et l'électrode négative. Son unité est le volt (V). Dans une pile, il est exprimé en Volt versus le potentiel de l'électrode négative.

**Capacité théorique de l'électrode** : C'est la quantité d'électricité (charge) maximale fournie par une électrode. Elle est exprimée en mAh.

**Capacité spécifique de l'électrode** : C'est la capacité de l'électrode en fonction de la masse de la matière active. Elle est exprimée en mAh/g et présentée dans l'équation [1.2].<sup>11</sup>

$$C_{t_{spec}} = \frac{nF}{3,6 \times M} \quad [1.2]$$

Où :

n est le nombre d'électrons réactifs dans la formule empirique du matériau

M est la masse molaire du matériau de l'électrode

F est la constante de Faraday

Le nombre d'électrons réactifs est directement relié au nombre des ions Li participants au cyclage de la pile. Donc, théoriquement, une cathode qui a une basse masse moléculaire et un grand nombre d'électrons dans sa formule empirique peut fournir une capacité plus élevée. Expérimentalement, pas tous les ions Li peuvent être insérés ou extraits de manière réversible dans la structure cristalline de l'électrode pour maintenir sa stabilité. Ceci aboutit à la diminution de la capacité de la pile en pratique.

**Capacité spécifique de la pile** : Dans le cas des piles Li ions, elle est déterminée par la capacité spécifique de l'électrode limitante. Sa valeur théorique est obtenue selon l'équation [1.3].<sup>12</sup>

$$C_{t_{spec\ totale}} = \frac{nF}{3,6 \times M_w} \quad [1.3]$$

Où n et F sont exprimés dans l'équation [1.2],  $M_w$  représente la masse molaire du matériau de l'électrode limitante. Par exemple, pour une pile Li/LiFePO<sub>4</sub> (Li/LFP), la capacité spécifique théorique de l'anode (Li) est de 3850 mAh/g<sup>11</sup> et celle de LFP est de 170 mAh/g<sup>13</sup>. Alors, la capacité théorique spécifique de cette pile est de 170 mAh/g puisque LFP représente l'électrode limitante.

**Régime de charge et de décharge :** La charge et la décharge de la pile lithium-ion se font à une vitesse précise. C'est le régime de charge et décharge connu sous le nom de « C-rate », correspond à la capacité divisée par le temps de décharge Il est utilisé pour comparer la capacité d'une pile à différentes vitesses de décharge. Par exemple, une décharge de 1C correspond à une décharge de la capacité de la pile pendant une heure, une décharge de 2C correspond à une décharge de la capacité de la pile pendant 0,5 heure et ainsi de suite.

**Densité énergétique :** La densité énergétique correspond à la quantité d'énergie fournie par une unité de masse pour une pile. Elle est exprimée en Wh/g ou Wh/L. C'est la multiplication de la tension par la densité de la capacité exprimée dans l'équation [1.1]. Une façon d'augmenter la densité énergétique est donc d'augmenter la tension puisqu'elles sont proportionnelles.

**Cyclage :** Afin d'étudier la rétention de la capacité d'une pile lithium-ion, la pile sera chargée et déchargée plusieurs fois. Chaque charge et décharge correspond à un cycle.

**Efficacité coulombique :** C'est le rapport entre la capacité de décharge et la capacité de charge de la pile. Une perte de capacité entre la charge et la décharge est souvent reliée aux réactions secondaires irréversibles dans la pile.<sup>6</sup>

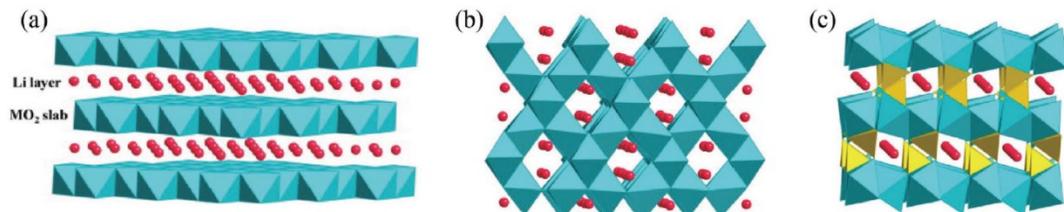
$$CE(\%) = \frac{C_{décharge}}{C_{charge}} \times 100 \quad [1.4]$$

## 1.1.4. Électrodes d'une batterie au lithium-ion

### 1.1.4.1. Cathode

La cathode est l'électrode positive de la pile. Plusieurs efforts en recherche se sont concentrés sur le développement de nouveaux matériaux cathodiques qui permettent d'augmenter la densité énergétique en augmentant la tension, et/ou en augmentant la capacité, et/ou en diminuant le poids moléculaire.<sup>14</sup> Voici les trois types de matériaux cathodiques souvent utilisés et classifiés selon leurs structures cristallographiques<sup>15</sup> présentées dans la Figure 4 :

- Lamellaires : par exemple les cathodes  $\text{LiMO}_2$  (où M est un métal de transition comme Ni, Co, Mn, etc.). Un exemple commercial est la cathode  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  aussi appelée NMC 111, qui a une capacité spécifique théorique de  $280 \text{ mAh.g}^{-1}$  et une capacité spécifique expérimentale de  $160 \text{ mAh.g}^{-1}$ . Cette structure assure une voie de diffusion bidimensionnelle pour les ions lithium.<sup>16</sup>
- Spinelles : par exemple, la cathode  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO) qui a une capacité spécifique théorique de  $148 \text{ mAh.g}^{-1}$  et une capacité spécifique expérimentale de  $120 \text{ mAh.g}^{-1}$ . La structure spinelle assure une diffusion tridimensionnelle du lithium.<sup>13</sup>
- Olivines : par exemple, la cathode  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) qui a une capacité spécifique théorique de  $170 \text{ mAh.g}^{-1}$  et une capacité spécifique expérimentale de  $165 \text{ mAh/g}$ . Les ions lithium diffusent par une voie unidimensionnelle dans cette structure.<sup>13</sup>



**Figure 4** Présentation des structures cristallines des différents types de cathodes (a) lamellaires  $\text{LiMO}_2$ , (b) spinelles  $\text{LiM}_2\text{O}_4$ , (c) olivines  $\text{LiMPO}_4$ . Rouge : ions lithium;

bleu : métaux de transitions; jaune : ions phosphore. Les figures sont issues de la revue de Bo Xu *et al.*<sup>13</sup>

Pendant la charge, l'extraction des ions lithium de la structure cristalline de la cathode est accompagnée par une perte d'électrons de l'orbital *d* du métal de transition. Durant la décharge, les ions lithium sont intercalés dans leurs positions dans la structure cristalline de la cathode, et les métaux de transition acceptent des électrons.<sup>11</sup>

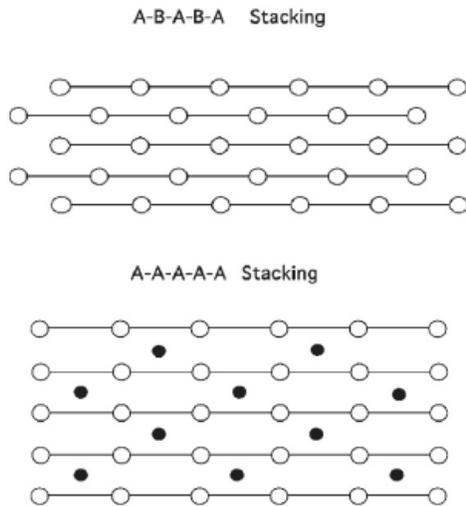
Parmi ces structures, les cathodes lamellaires oxydées et riches en manganèse et en lithium ont montré une meilleure densité énergétique à la suite d'une capacité réversible élevée et d'une possibilité de cycliser à haute tension. Pourtant, elles ne sont pas encore commercialisées à cause d'une efficacité coulombique initiale moins élevée et d'une perte de capacité due aux réactions secondaires indésirables au niveau de l'interface avec l'électrolyte.<sup>13</sup>

La cathode lamellaire commercialisée a pour structure  $\text{LiCoO}_2$ . Elle est utilisée dans divers appareils électroniques portables. Sa capacité théorique est élevée, soit 274 mAh/g, grâce à sa masse moléculaire basse et aussi à sa limite de tension d'environ 4V. Pourtant, seulement la moitié des ions lithium peuvent être insérés réversiblement dans sa structure cristalline, ce qui limite sa capacité réelle à 150 mAh/g.<sup>17</sup> Cette capacité n'est pas suffisante pour des applications sur les véhicules électriques.<sup>18</sup> Des améliorations sur la structure cristalline de  $\text{LiCoO}_2$  ont été réalisées en ajoutant des fractions de Mn et/ou Ni comme dans  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC 111). Ces améliorations ont aidé à augmenter la capacité réelle de la cathode. Pourtant, d'autres problèmes ont été trouvés, problèmes liés à la déstabilisation de la structure cristalline de NMC à la suite de l'augmentation de la tension afin d'acquérir une densité énergétique élevée.<sup>17</sup>

Dans le présent mémoire, la cathode NMC 532 ( $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ ) est utilisée pour des cyclages à haute tension. Les cathodes riches en nickel ont attiré l'attention des chercheurs grâce à leur capacité réversible élevée  $\sim 195 \text{ mAh.g}^{-1}$  et à une densité énergétique d'environ 1000 Wh/kg<sup>19</sup> idéale pour l'application dans les véhicules électriques.<sup>20,21</sup>

#### 1.1.4.2. Anode

Les travaux de Guerard *et al.*<sup>22</sup> en 1975 ont montré la capacité du lithium à s'intercaler dans la structure lamellaire du graphite pour former  $\text{LiC}_6$ , ce qui sera plus tard utilisé comme matériau anodique dans les batteries lithium-ion. Le graphite est utilisé largement comme anode grâce à son potentiel bas vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , son faible coût et aussi à sa longue durée de vie.<sup>23</sup> Il a une structure cristalline constituée de feuilles parallèles de graphène contenant des cycles hexagonaux de carbone. Les ions lithium peuvent être insérés dans cette structure pour un maximum d'un atome de lithium pour 6 atomes de carbone. L'empilement entre les feuilles de graphène change lors de l'insertion de lithium de A-B-A-B-A à A-A-A-A-A comme le montre la Figure 5.<sup>24</sup> Une capacité réversible de 372 mAh/g peut être atteinte si le maximum d'insertion de lithium est atteint.<sup>25</sup>



**Figure 5** Représentation du changement d'empilement des feuilles de graphène lors de l'insertion des atomes de lithium. Les cercles blancs reliés représentent les feuilles de graphène en parallèle et les cercles noirs représentent les atomes de lithium. Schéma tiré de la page 129 du livre *Advanced Batteries*<sup>24</sup>

D'autres matériaux ont été testés comme anodes comme l'oxyde de titane lithium (LTO), qui a une capacité théorique de 175 mAh/g et une tension de cyclage de 1,55 V.<sup>26</sup> Ceci est considéré insuffisant pour des applications nécessitant une densité énergétique élevée. Le lithium métal a une capacité plus élevée que celle du graphite, mais il cause des problèmes de sécurité s'il est utilisé dans les piles lithium-ions.<sup>25</sup> Cependant, il est utilisé comme

anode dans les demi-piles afin de fournir un excès d'ions lithium et ainsi d'étudier la stabilité des électrolytes liquides.

### **1.1.5. Composants de l'électrolyte liquide**

Les électrolytes liquides dans les piles lithium-ion sont constitués d'un mélange de différents solvants organiques et d'au moins un sel pour assurer le transfert des ions lithium entre les électrodes. L'ajout d'additifs dans l'électrolyte liquide peut aider à limiter les réactions secondaires de dégradation de l'électrolyte, et/ou à former une couche protectrice aux électrodes pour stabiliser l'interface entre électrode et électrolyte. Une description détaillée sera présentée pour chaque élément dans cette section.

#### **1.1.5.1. Solvants**

Le solvant idéal est celui qui aurait les propriétés suivantes<sup>7</sup> :

- 1) Une constante diélectrique ( $\epsilon$ ) élevée afin de bien dissoudre le sel;
- 2) Une viscosité ( $\eta$ ) basse afin de faciliter le transfert des ions dans l'électrolyte;
- 3) Un maintien de sa stabilité lorsqu'il est en contact avec les composants de la pile, spécifiquement à l'interface de la cathode et de l'anode lors du changement de potentiel pendant une charge ou une décharge;
- 4) Un état liquide dans une plage de température correspondant à la plage d'application de la pile. Ceci est relié à une basse température de fusion et à une température d'ébullition élevée.

Pourtant, en augmentant la tension de cyclage, le solvant dans l'électrolyte devient moins stable et le choix d'un solvant nécessite un équilibre entre les caractéristiques idéales citées ci-dessus.

Le carbonate de propylène (PC) a attiré l'attention des chercheurs en raison de sa constante diélectrique élevée et de l'écart important entre sa température d'ébullition et de fusion qui fait en sorte qu'il reste liquide dans une grande plage de température.<sup>7</sup> Pourtant, il a été démontré que l'utilisation du PC comme solvant d'électrolyte aboutit à l'exfoliation du graphite et donc diminue la performance de la pile Li-ion.<sup>27</sup> C'est pourquoi, des mélanges de solvants ont été utilisés afin de s'approcher des propriétés d'un solvant idéal tout en

minimisant les effets secondaires liés aux propriétés spécifiques de chacun des solvants. Par exemple, le mélange EC:EMC (3:7) en masse, avec 1M LiPF<sub>6</sub>, est souvent utilisé comme électrolyte dans les piles Li-ion.<sup>27</sup>

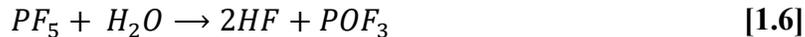
#### 1.1.5.2. Sels

Les sels utilisés dans les électrolytes des LIBs sont choisis pour leur conductivité ionique élevée et ils doivent se dissoudre totalement dans les solvants non aqueux utilisés. De plus, le sel idéal doit être stable dans la fenêtre électrochimique d'utilisation de la batterie et compatible avec les composants de la pile.<sup>7</sup> Son rôle est d'assurer un bon transport des ions lithium entre les deux électrodes.

Le sel le plus commercialisé est l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF<sub>6</sub>). Il est connu pour ses propriétés équilibrées : une conductivité électrolytique élevée, une stabilité thermique acceptable et une bonne stabilité électrochimique en le mélangeant avec les solvants non aqueux utilisés dans les piles Li-ion.<sup>28</sup> Pourtant, sa stabilité chimique est remise en question. Il peut se décomposer suivant cette équation<sup>29</sup> :



Dans l'électrolyte, l'équilibre est poussé vers la formation de PF<sub>5</sub>, un acide de Lewis fort, qui réagit avec le solvant et enchaîne des réactions secondaires indésirables.<sup>30</sup> En plus, la présence de trace minime d'eau dans la pile peut engendrer la formation d'acide hydrofluorique (HF) selon l'équation suivante<sup>31</sup> :



La présence de HF est fortement nuisible aux matériaux de batterie puisqu'il provoque, entre autres, la dissolution des métaux de transition.<sup>32</sup> Heureusement, ces réactions peuvent être limitées en présence d'additifs comprenant des groupements fonctionnels spécifiques dont nous allons discuter dans les prochaines sections de ce manuscrit.

D'autres sels sont aussi utilisés, comme le tétrafluoroborate de lithium (LiBF<sub>4</sub>), le perchlorate de lithium (LiClO<sub>4</sub>), l'hexafluoroarsénate(V) de lithium (LiAsF<sub>6</sub>), le trifluorométhanesulfonate de lithium (LiTf) ou le bis(trifluorométhane)sulfonimide de lithium (LiTFSI). La comparaison entre les différentes propriétés de ces sels est présentée Tableau 1.<sup>33</sup> Par exemple, quoique LiAsF<sub>6</sub> montre une bonne compatibilité avec l'aluminium présent dans les éléments de constitution de la pile, et qu'il montre une bonne dissociation des paires d'ions, il sera moins utilisé à cause de sa toxicité.<sup>34</sup> Aussi, LiClO<sub>4</sub> montre une bonne mobilité ionique, cependant il présente un risque au niveau de la sécurité puisqu'il peut être explosif à des concentrations relativement peu élevées.<sup>35</sup> Enfin, dans des mixtures de carbonate d'éthylène (EC) et de  $\gamma$ -butyrolactone (GLB), le LiBF<sub>4</sub> a montré une meilleure performance que le LiPF<sub>6</sub> dans des piles Graphite/ LiFePO<sub>4</sub> et des piles Graphite/LiCoO<sub>2</sub>.<sup>36,37</sup> Pourtant, la conductivité de l'anion BF<sub>4</sub> est moins élevée et il est peu compatible avec le lithium métallique.<sup>38</sup>

**Tableau 1** Comparaison des propriétés entre les sels utilisés dans les batteries Li-ion. Tableau reproduit de la revue de A. Mauger *et al.*<sup>33</sup> avec modifications.

Propriétés	Du meilleur → au pire					
Mobilité ionique	LiBF <sub>4</sub>	LiClO <sub>4</sub>	LiPF <sub>6</sub>	LiAsF <sub>6</sub>	LiTf	LiTFSI
Dissociation de paires ions	LiTFSI	LiAsF <sub>6</sub>	LiPF <sub>6</sub>	LiClO <sub>4</sub>	LiBF <sub>4</sub>	LiTf
Solubilité	LiTFSI	LiPF <sub>6</sub>	LiAsF <sub>6</sub>	LiBF <sub>4</sub>	LiTf	
Stabilité thermique	LiTFSI	LiTf	LiAsF <sub>6</sub>	LiBF <sub>4</sub>	LiPF <sub>6</sub>	
Chimiquement inerte	LiTf	LiTFSI	LiAsF <sub>6</sub>	LiBF <sub>4</sub>	LiPF <sub>6</sub>	
Al corrosion	LiAsF <sub>6</sub>	LiPF <sub>6</sub>	LiBF <sub>4</sub>	LiClO <sub>4</sub>	LiTf	LiTFSI

### 1.1.5.3. Additifs

L'utilisation d'additifs dans les électrolytes peut aider à améliorer la performance des batteries Li-ion.<sup>39</sup> Chaque additif peut avoir une réaction différente dans la pile selon son interaction avec les composants de l'électrolyte ou des matériaux d'électrodes. Une présentation des différentes interactions avec les matériaux de la pile sera développée dans les prochaines sections. Les additifs peuvent être utilisés pour former des couches de protection sur la cathode ou l'anode (CEI ou SEI) ou bien interagir avec l'électrolyte et

améliorer sa conductivité en diminuant la dégradation de ses composants. L'additif peut aussi améliorer la sécurité de la batterie en évitant la surcharge.<sup>39,40</sup> Dans ce mémoire, nous nous sommes plus intéressés aux additifs qui peuvent former des films de passivation sur la cathode pour améliorer la performance des batteries Li-ion à haute tension. Afin de comprendre comment ce film pourrait se former, l'interaction électrochimique entre l'électrode et l'électrolyte sera discutée dans la prochaine section.

## 1.2. Interface électrode/électrolyte

### 1.2.1. Interaction électrode-électrolyte et CEI

La tension thermodynamique d'une pile Li-ion à circuit ouvert, représentée dans l'équation suivante, constitue la différence entre les potentiels électrochimiques de l'anode et la cathode<sup>41</sup> :

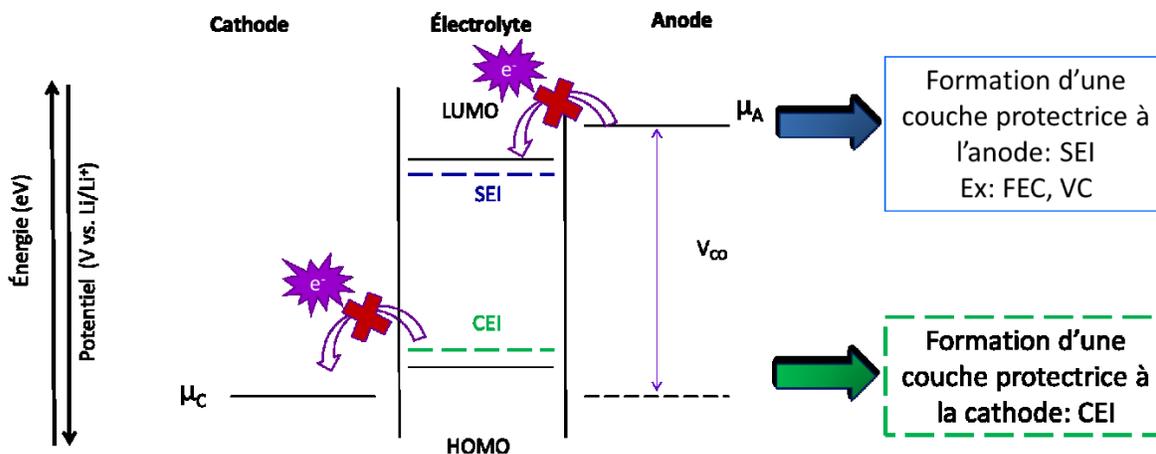
$$V_{OC} = \left| \frac{\mu_A - \mu_C}{F} \right| = E_C^0 - E_A^0 \quad [1.7]$$

Où  $\mu_A$  et  $\mu_C$  représentent respectivement les potentiels chimiques anodique négatif et cathodique positif,  $F$  est la constante Faraday. Les potentiels standards de l'électrode positive et négative sont représentés par  $E_C^0$  et  $E_A^0$  respectivement.

Que se passerait-il si nous utilisions un solvant idéal? L'écart énergétique entre son orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO) et son orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) serait plus grand que l'écart entre le potentiel électrochimique de l'anode et celui de la cathode. Théoriquement, cela devrait prévenir les réactions électrochimiques entre les électrodes et l'électrolyte, et le solvant devrait rester stable.

Cependant, s'il se produisait une dégradation du solvant, un transfert d'électrons se ferait, aboutissant à l'oxydation ou à la réduction du solvant dans la fenêtre électrochimique de la pile. Au niveau anodique, le niveau énergétique de la LUMO devient plus bas que celui du potentiel électrochimique de l'anode; un transfert d'électrons est alors favorisé et l'anode réduit l'électrolyte (voir Figure 6), ce qui déclenche des réactions secondaires indésirables qui peuvent conduire à la diminution du cycle de vie de la pile. Pour éviter cette décomposition, un additif est ajouté dans l'électrolyte, comme le FEC (carbonate de fluoroéthylène) et le VC (carbonate de vinylène), afin de former une SEI.<sup>42</sup> Pour ce faire, l'additif va se réduire avant l'électrolyte et former une couche de passivation à l'anode (SEI) qui laissera passer les ions  $\text{Li}^+$ .<sup>43,44</sup> Cette couche devrait protéger l'électrolyte d'une dégradation ultérieure et augmenter ainsi la stabilité au niveau de l'interface anode / électrolyte.<sup>45</sup>

Un processus similaire au niveau de la cathode devra être employé pour éviter la décomposition oxydative du solvant. L'additif formant la CEI devrait s'oxyder avant l'électrolyte et pourrait former une couche de passivation sur la surface de la cathode.<sup>46</sup> Ce phénomène aidera à maintenir la stabilité de l'électrolyte à haute tension. Une présentation schématique de ces interactions est simplifiée dans la Figure 6.



**Figure 6** Diagramme schématique représentant les interactions au niveau énergétique entre les électrodes et l'électrolyte.  $\mu_A$  et  $\mu_C$  représentent le potentiel chimique anodique négatif et cathodique positif respectivement,  $V_{OC}$  est le potentiel du circuit ouvert, la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) et l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) sont présentées. Schéma inspiré des deux revues de A. Wang *et al.*<sup>47</sup> et J. Kasnatscheew *et al.*<sup>41</sup>

### 1.2.2. Groupements fonctionnels des additifs et couche de passivation à la cathode

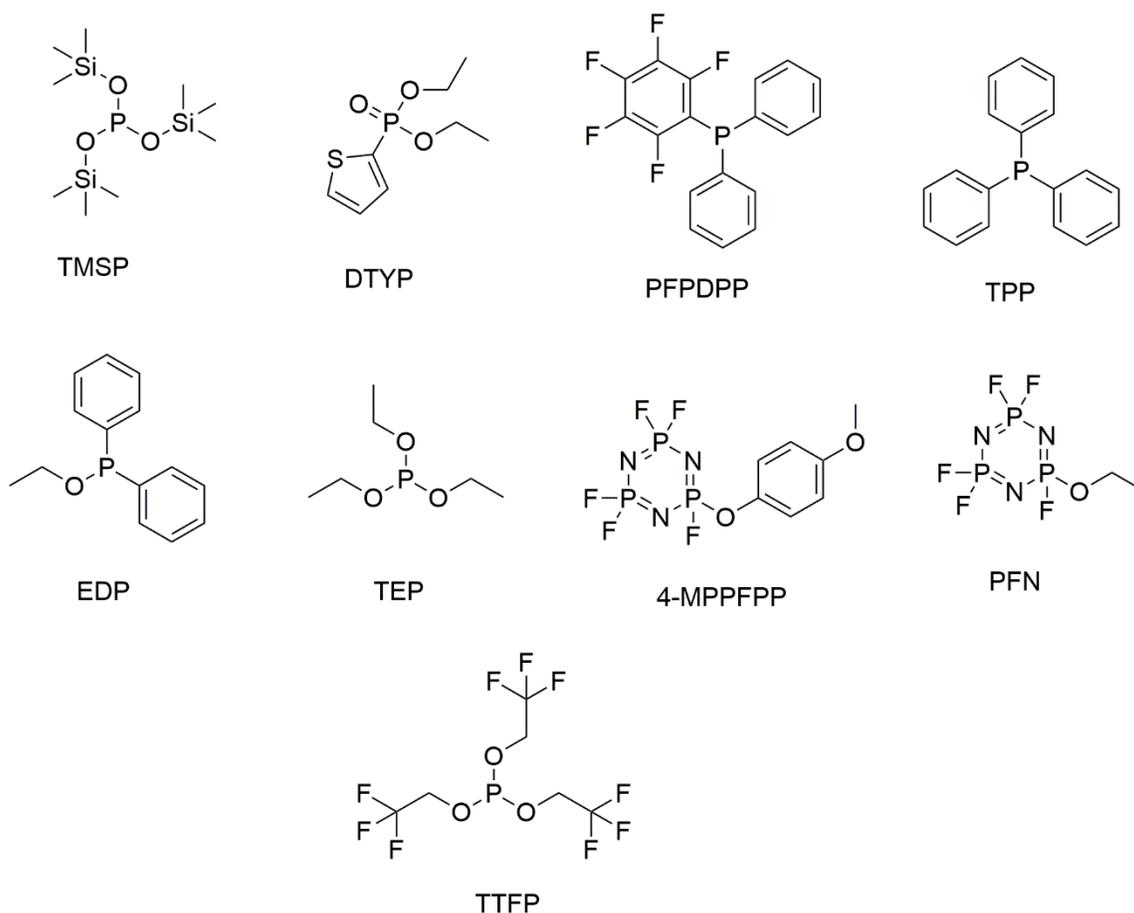
La SEI représente la couche de passivation protectrice formée à l'anode. Elle est constituée des produits de décomposition de l'électrolyte et peut contenir des éléments organiques et inorganiques. En plus, elle doit assurer une bonne diffusion des ions  $Li^+$ .<sup>44</sup> Dans la littérature, plusieurs travaux ont été réalisés concernant l'étude de la couche de passivation à l'anode SEI.<sup>7</sup> Plusieurs additifs sont régulièrement utilisés pour la formation de cette couche et sont commercialisés, comme le carbonate de vinylène (VC) ou le carbonate de fluoroéthylène (FEC).<sup>43</sup>

En ce qui concerne la couche de passivation à la cathode (CEI), beaucoup moins de travaux ont été publiés. L'étude de sa composition est plus compliquée que pour la SEI. Elle dépend

du mécanisme de réaction de l'additif qui diffère d'un additif à l'autre selon les groupements fonctionnels de l'additif.<sup>48</sup> Dans cette section, différents mécanismes seront illustrés en ce qui concerne les additifs appliqués pour la formation d'une CEI protectrice.

### 1.2.2.1. Additifs contenant du phosphore

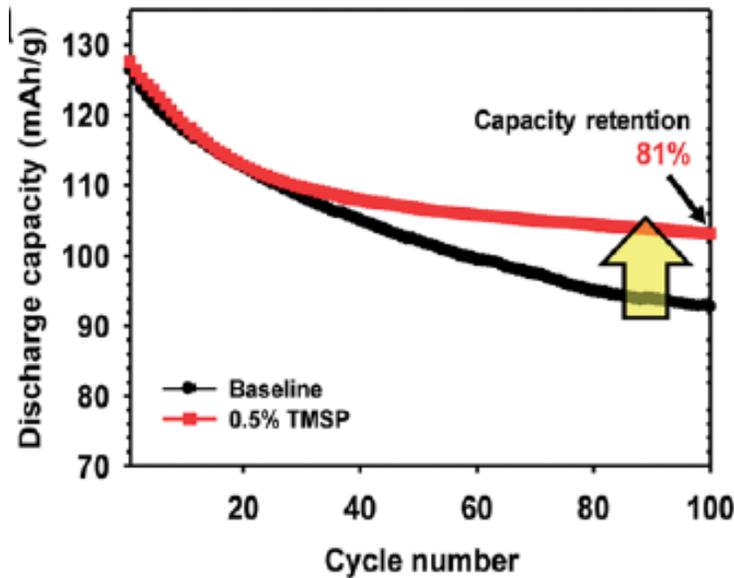
Plusieurs additifs fonctionnels contenant du phosphore ont montré une capacité à former des films de passivation sur la surface des cathodes. Les structures moléculaires des additifs présentées dans cette section sont représentées dans la Figure 7.



**Figure 7** Représentation moléculaire 2D des additifs contenant un ou des atomes de phosphore et utilisés pour la stabilisation de l'électrolyte

Dans le travail de Young-Min Song *et al.*<sup>49</sup>, les auteurs ont montré l'efficacité de l'utilisation de tris(triméthylsilyl) phosphite (TMSP) comme un additif. L'ajout de 0,5 % de l'additif a aidé à une meilleure rétention de la capacité (81 %) de la pile graphite/LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> (LNMO) cyclé à C/2 après 100 cycles entre 3V et 5V comme le montre la

Figure 8. Taeun Yim *et al.*<sup>50</sup> ont montré que le TMSP s'oxyde avant l'électrolyte de référence pour former une couche protectrice à la surface de la cathode. Le TMSP chargé positivement interagit avec le HF par une substitution nucléophile menant à la coupure de la liaison Si-O. Cet additif a montré aussi une stabilité à l'anode avec une bonne compatibilité avec l'additif VC<sup>51</sup> qui est utilisé pour former une SEI sur le graphite et pour protéger l'électrolyte au niveau anodique.<sup>52</sup>

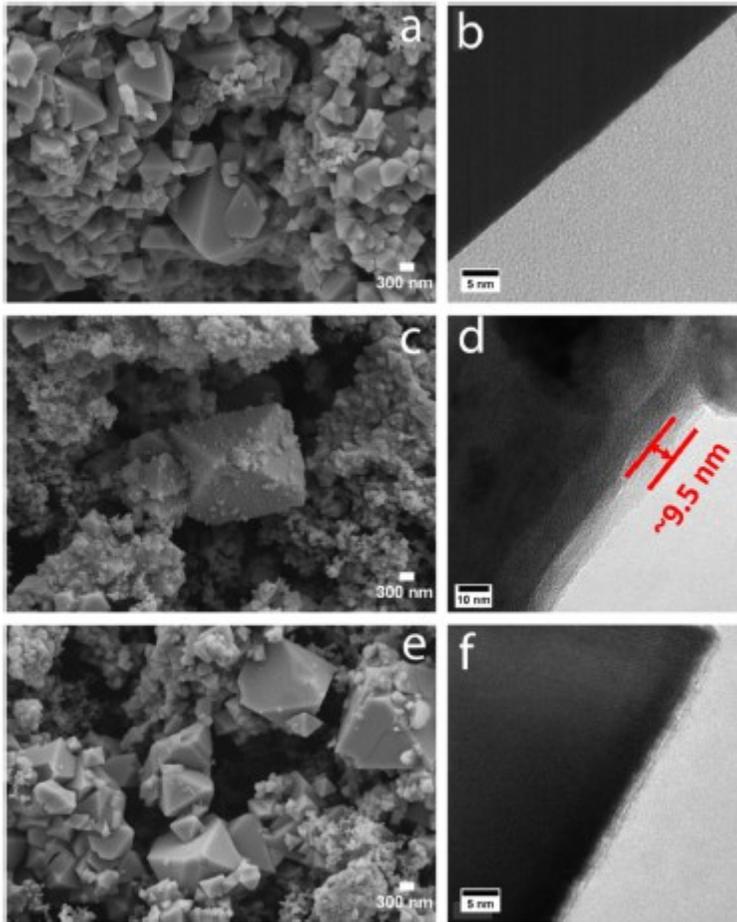


**Figure 8** Test de stabilité des piles Graphite/LNMO à C/2 avec et sans l'ajout de l'additif TMSP, cyclées à 30°C entre 3V et 5V. Graphique issu de l'article de Young-Min Song *et al.*<sup>49</sup>

Les dérivés de phosphonate ont aussi montré de bons résultats. L'additif diéthyl(thiophen-2-ylméthyl)phosphonate (DTYP) à 0,5 % dans l'électrolyte a permis d'améliorer la capacité de la pile de 18 % à 85 % après 280 cycles à 1C en utilisant le LNMO comme cathode.<sup>53</sup>

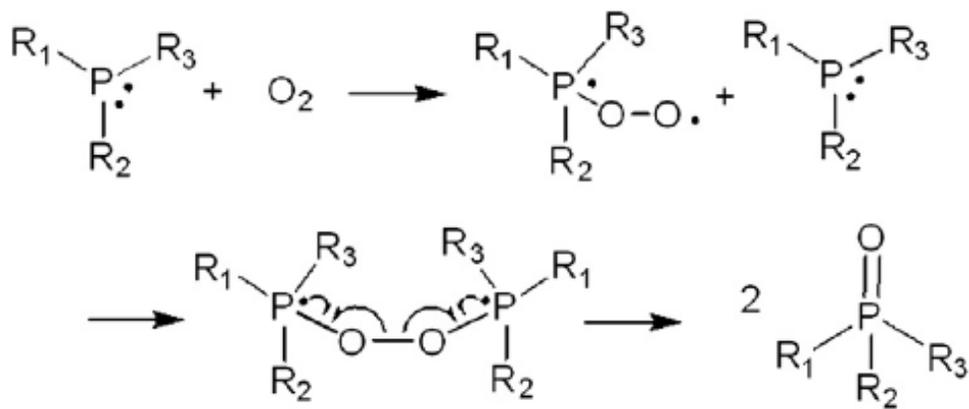
La double fonctionnalité d'un autre additif à base de phosphore a été démontrée dans l'article de Satish Bolloju *et al.*<sup>54</sup> : l'ajout de 0,2 % de (pentafluorophényl)diphénylphosphine (PFDP) dans l'électrolyte d'une pile Li/LNMO a aidé à la stabilisation du sel LiPF<sub>6</sub> et a formé une couche protectrice à la cathode. La rétention de la capacité en présence de cet additif était de 71% vs 53% sans additif après

300 cycles entre 3V et 5V. La stabilisation du sel se fait par effet de base de Lewis : la présence des fluors sur un des groupements phényl diminue la basicité du phosphore<sup>55</sup>, ce qui fait du PFPDPP une base de Lewis faible qui sera capable de stabiliser le PF<sub>5</sub> et de bloquer la chaîne des réactions secondaires non désirées ([1.6]).<sup>56</sup> En plus, une couche mince à la surface (CEI) est formée à la suite de l'ajout de cet additif qui s'est oxydé avant l'électrolyte de référence.<sup>54</sup> Dans la Figure 9, des images MEB et TEM sont présentées pour les électrodes à base de LNMO. La surface de la cathode avant le cyclage était homogène et lisse. Après 300 cycles de la pile Li/LNMO, la surface montre une couche plus rugueuse d'épaisseur de 9,5 nm. Celle-ci a permis de maintenir la stabilité de l'électrolyte pendant au moins 300 cycles.



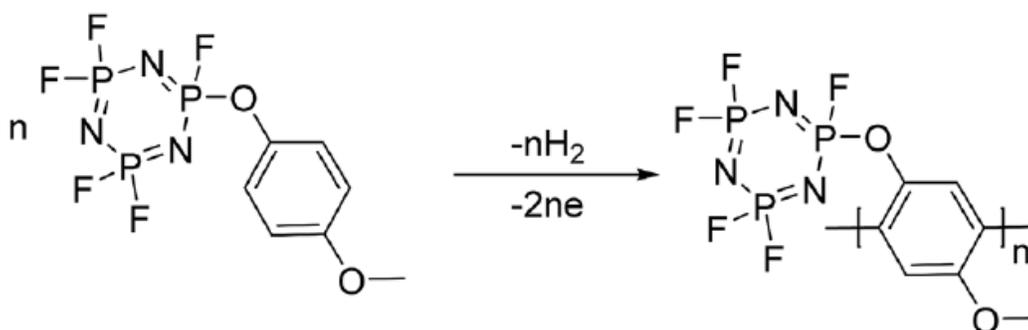
**Figure 9** Images de MEB et MET pour des électrodes LNMO avant cyclage (a,b), après 300 cycles en utilisant l'électrolyte de référence (c,d) et après 300 cycles en ajoutant 0,2 % de l'additif PFPDPP à l'électrolyte. Figure issue de l'article de Satish Bolloju *et al.*<sup>54</sup>

Dong Joon Lee *et al.*<sup>57</sup> ont étudié trois additifs phosphorés : la triphénylphosphine (TPP), l'éthyl diphenylphosphinite (EDP) et la triéthyl phosphite (TEP). La caractéristique majeure de ces additifs est leur capacité à capter des molécules d'O<sub>2</sub> suivant la réaction montrée dans la Figure 10 : à la suite de leur oxydation, ils peuvent interagir avec l'O<sub>2</sub> en le captant et ainsi permettre de diminuer la pression interne de la pile. Le dioxygène, produit lors de réaction secondaire par la surface non stable des cathodes NMC peut causer une dégradation oxydative de l'électrolyte.<sup>58,59</sup> Son élimination permet une meilleure performance de la pile.



**Figure 10** Mécanisme d'interaction oxydative entre les additifs TPP, EDP et TEP et le dioxygène proposé par Dong Joon Lee *et al.*<sup>57</sup>

Des dérivés de phosphazène ont aussi été étudiés. Deux exemples sont présentés ici : le (4-méthoxy)-phénoxy pentafluorocyclotriphosphazène (4-MPPFPP)<sup>60</sup> et l'éthoxy-(pentafluoro)-cyclotriphosphazène (PFN).<sup>61</sup> Le 4-MPPFPP a montré une capacité à polymériser après son oxydation, à la surface de la cathode en suivant la réaction présentée à la Figure 11. La formation de ce film a protégé la batterie de la surcharge et a donc augmenté sa sécurité.<sup>60</sup> Le PFN a été testé sur la cathode LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> dans un électrolyte de référence de 1M LiPF<sub>6</sub> EC+DEC+DMC (1:1:1 v/v/v).<sup>61</sup> À la suite de son cyclage entre 3,5 V et 4,9 V, il a montré qu'il pouvait former un film de passivation uniforme contenant LiNO<sub>3</sub>, RONO<sub>2</sub>Li, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ROPO<sub>3</sub>Li, ainsi que des polymères linéaires et cycliques. Les tests de voltamétrie et XPS ont montré que ce film est formé après l'oxydation de l'additif, ce qui a permis une meilleure rétention de la capacité après 100 cycles à 0.2C (122,1 mAh.g<sup>-1</sup> en présence de 5 % de PFN et 105,8 mAh g<sup>-1</sup> sans additif.

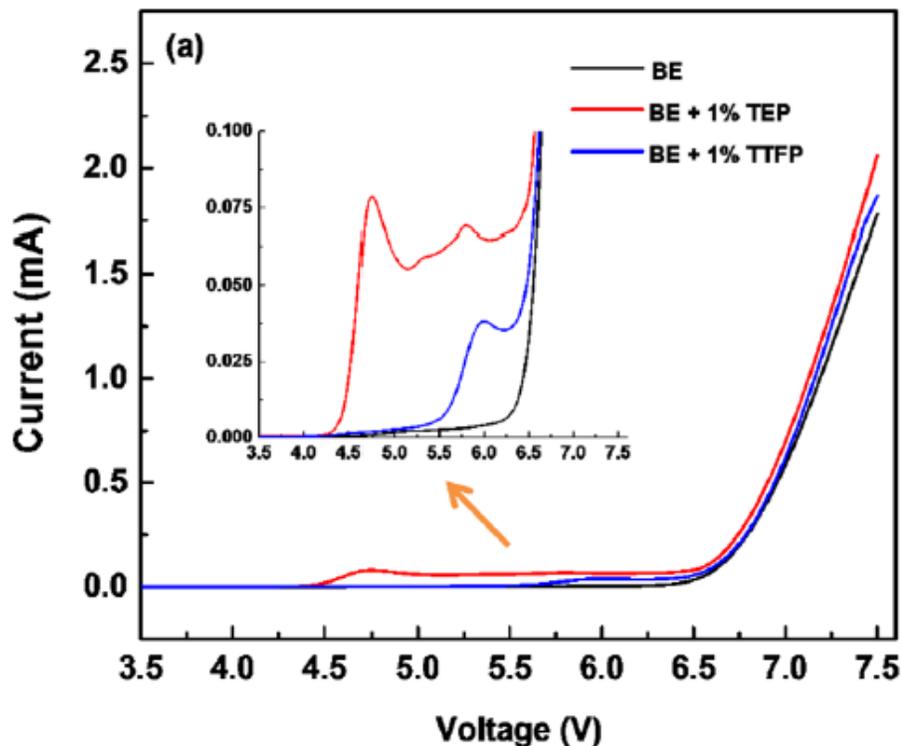


**Figure 11** Mécanisme de formation d'un polymère par 4-MPPFPP sur la cathode, proposé dans l'article de T. Huang et al.<sup>60</sup>

Les additifs tris(2,2,2-trifluoroéthyl)phosphite (TTFP) et triéthylphosphite (TEP) sont attribués à l'amélioration de la performance des piles Gr/NCM523 dans l'article de Meinan He *et al.*<sup>62</sup> Les tests voltamétriques linéaires ont montré que ces deux additifs s'oxydent avec l'électrolyte de référence utilisé (1,2 M LiPF<sub>6</sub> dans 3:7 v/v EC:EMC) comme montré dans la Figure 12. Les deux additifs permettent la formation d'une couche protectrice à la surface de la cathode. Cependant, seulement l'ajout de TTFP a abouti à une meilleure rétention de capacité de la pile. La couche formée par le TEP a limité la mobilité des ions Li<sup>+</sup> à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte et a donc diminué la performance de la pile. Julie Pires *et al.*<sup>63</sup> émettent l'hypothèse que le TTFP, après son oxydation, interagit avec le dioxygène à la surface de la cathode comme dans le mécanisme présenté à la Figure 10.

Ritu Sahore *et al.*<sup>64</sup> sont allés plus loin dans leur investigation afin de comprendre le mécanisme entre cet additif à différentes concentrations et l'interface de la cathode dans la pile Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (LTO)/Li<sub>1.03</sub>(Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.2</sub>)<sub>0.97</sub>O<sub>2</sub> (NMC532). Des analyses HPLC/ESI-MS, ICP-MS, XPS et RMN ont été réalisées. Les tests XPS ont montré la formation d'un film à la surface de la cathode en présence de TTFP. Pourtant, la composition de ce film est indépendante de la concentration de TTFP. Les auteurs proposent que cet additif interagit avec l'oxygène à la surface de la cathode. Une liaison P-O-TM se forme à la surface où TM représente les métaux de transition de la cathode. Les analyses d'HPLC et de RMN ont confirmé l'oxydation du TTFP et la formation de son dérivé phosphate. Ceci

montre que la formation de la couche de passivation n'est pas garantie après l'oxydation de l'additif. D'autres formes d'interactions entre l'additif et la surface de la cathode peuvent avoir lieu comme celle montrée entre TTFP et les métaux de transition, par exemple.



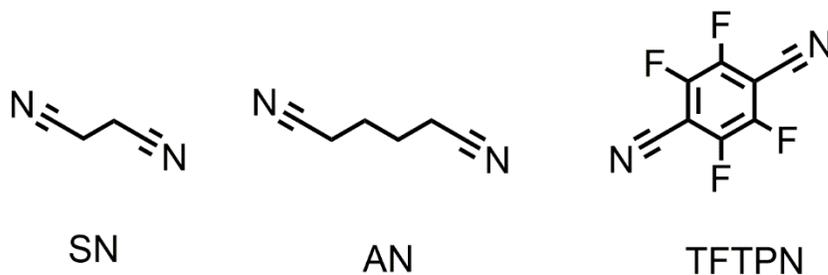
**Figure 12** LSV (linear sweep voltammetry) d'oxydation de l'électrolyte de référence BE (1.2 M LiPF<sub>6</sub> dans 3:7 v/v de EC:EMC), de l'électrolyte contenant 1 % TEP comme additif et de l'électrolyte contenant 1 % TTFP comme additif. La figure est issue des travaux de Meinan He *et al.*<sup>62</sup>

#### 1.2.2.2. Additifs contenant de l'azote

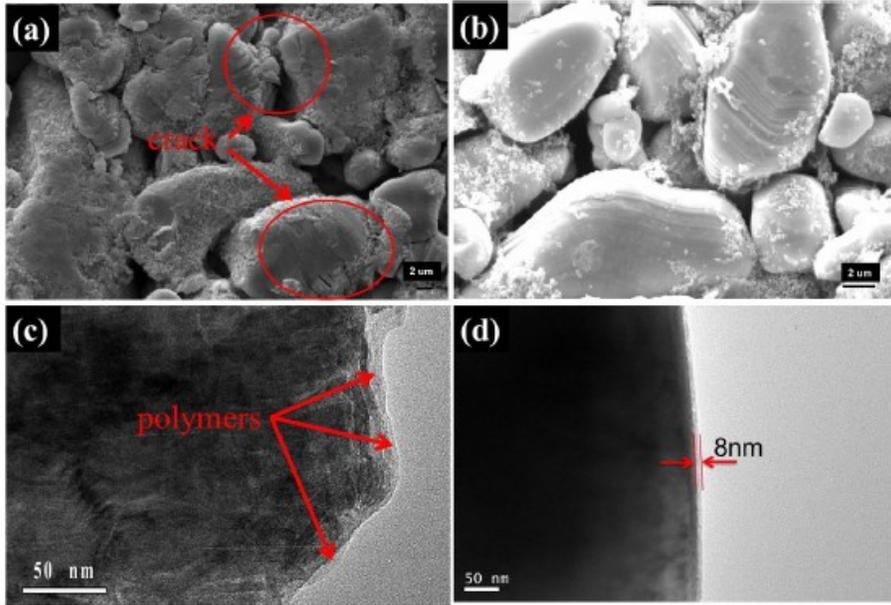
Des additifs contenant des fonctions chimiques nitriles (-CN) ont été étudiés afin de stabiliser l'interface entre la cathode et l'électrolyte (Figure 13). Young-Soo Kim *et al.*<sup>65</sup> ont démontré que les additifs contenant des chaînes de nitrile peuvent s'adsorber à la surface de la cathode contenant des métaux de transition. Ceci va diminuer le contact direct entre le solvant et la cathode. Après la délithiation, la surface de la cathode est partiellement chargée positivement. Les groupements nitriles (-CN) sont donc attirés à la surface de la

cathode avant le solvant grâce à leur électronégativité élevée. Ceci va créer une couche de protection par adsorption et réduire la dégradation de l'électrolyte à long terme. Huozhen Zhi *et al.*<sup>66</sup> ont étudié cet effet d'adsorption chimique entre les groupements nitriles et les métaux de transition. Ils ont montré expérimentalement et par calculs théoriques que l'oxydation des additifs contenant des groupements nitriles, comme le succinonitrile (SN), est l'origine de la formation d'un film protecteur à la surface de la cathode. Gu-Yeon Kim *et al.*<sup>67</sup> ont montré aussi que l'utilisation de succinonitrile (SN) comme additif dans des piles de  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ /graphite à 4,5V améliore la rétention de la capacité et diminue la production de gaz.

L'adiponitrile (AN) a aussi été testé par Xingyu Wang *et al.*<sup>68</sup>. Il s'oxyde à la surface de la cathode et forme une couche mince protectrice. Ceci aboutit à l'amélioration de la rétention de la capacité de 69,9 % à 84,4 % dans des demi-piles  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  après 150 cycles à 1C. Yanlin Liu *et al.* ont proposé un nouvel additif qui stabilise l'anode ainsi que la cathode.<sup>69</sup> Les additifs contenant du fluor peuvent aider à la formation d'une SEI à la surface du graphite, mais ils peuvent amener à la formation d'acide HF nocive aux métaux de transition de la cathode.<sup>70</sup> En présence des fonctions nitrile, Yanlin Liu *et al.* ont trouvé que l'ajout de 0,5 % de l'additif tétrafluoroterephthalonitrile (TFTPN) dans l'électrolyte de référence (carbonate d'éthylène (EC), diéthyl carbonate de diéthylène (DEC) et carbonate d'éthyl méthylène(EMC) (1 :1 :1)) peut améliorer la rétention de la capacité des piles  $\text{LiCoO}_2$ /graphite en formant une SEI après sa réduction à l'anode et une CEI après son oxydation à la cathode. La Figure 14 montre la surface de la cathode LCO après 300 cycles à 0.5C d'une pile LCO/graphite. En présence de l'additif, un film à la surface, mince et uniforme, est formé.<sup>69</sup>

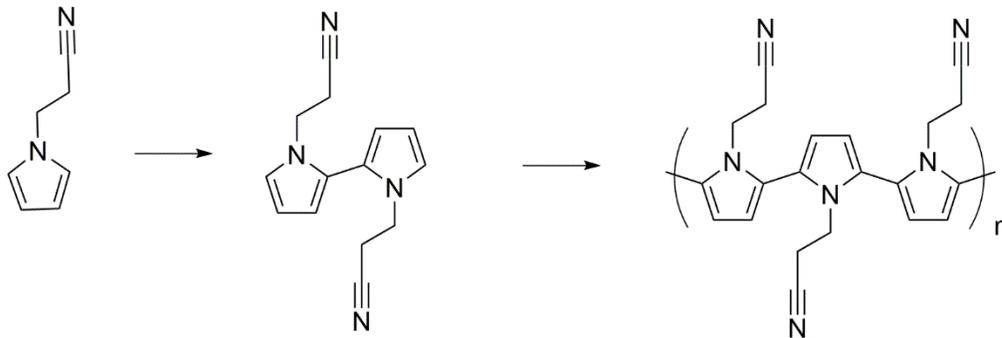


**Figure 13** Structures moléculaires des additifs SN, AN et TFTPN



**Figure 14** Des images MEB et MET de la surface de la cathode  $\text{LiCoO}_2$  après un cyclage de 300 cycles d'une pile  $\text{LiCoO}_2/\text{graphite}$  sans additif (a et c) et en ajoutant 0,5 % de l'additif TFTP (b et d). Figure issue de l'article de Yanlin Liu *et al.*<sup>69</sup>

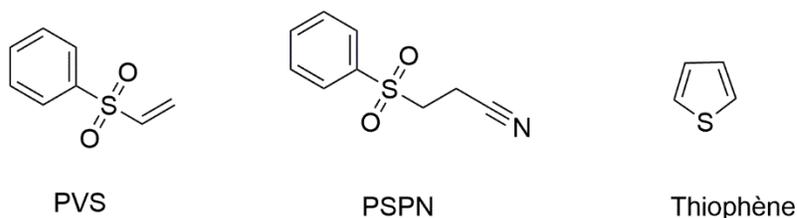
Bo Liao *et al.* ont proposé un mécanisme d'oxydation de l'additif 1-(2-cyanoéthyl) pyrrole (CEP) (Figure 15) formant une couche protectrice à surface de la cathode  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  après un cyclage jusqu'à 4,5 V (50 cycles de 3.0 à 4.5 V à 1 C) menant à l'amélioration de la rétention de la capacité de 27,4 % à 81,5 % dans des piles graphite/ $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ .<sup>71</sup> Cette couche ne protégera pas seulement l'électrolyte d'une haute tension, mais elle pourra aussi interagir avec les molécules  $\text{H}_2\text{O}$  dans l'électrolyte à partir des groupements nitrile pour limiter la production de HF.



**Figure 15** Mécanisme d'oxydation de CEP proposés par Bo Liao *et al.*<sup>71</sup>

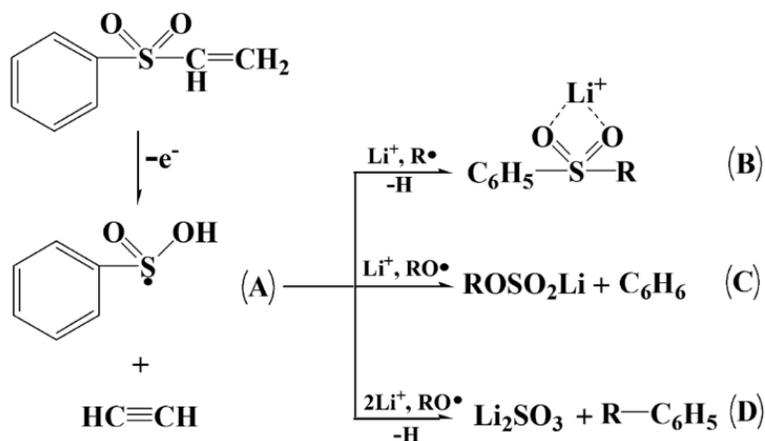
### 1.2.2.3. Additifs contenant du soufre

Les structures des additifs présentés dans cette section sont affichées dans la Figure 16.



**Figure 16** Structure moléculaire des additifs présentés dans cette section

Les additifs contenant du soufre ont montré une capacité à former des films à la surface de la cathode avec une bonne conductivité ionique.<sup>72</sup> En plus, les additifs contenant des fonctions aromatiques ont été capables de former des films de surface stables.<sup>73</sup> En partant de ces informations, Xiongwen Zheng *et al.* ont évalué l'additif phenyl vinyl sulfone (PVS) à une concentration de 1% dans 1M LiPF<sub>6</sub> + EC:EMC:DEC (3/5/2) sur des piles Li(Li<sub>0,2</sub>Mn<sub>0,54</sub>Ni<sub>0,13</sub>Co<sub>0,13</sub>)O<sub>2</sub>. La rétention de la capacité de la pile a atteint 80 % après 240 cycles entre 2V et 4,8 V en présence de cet additif dans l'électrolyte.<sup>74</sup> Les auteurs ont proposé des chemins oxydatifs pour cet additif selon les résultats qu'ils ont obtenus après les tests XPS et les calculs théoriques effectués (Figure 17). Après son oxydation, PVS peut stabiliser les ions lithium et les radicaux RO générés par la décomposition de l'électrolyte pour les empêcher d'interagir et de former des produits indésirables.



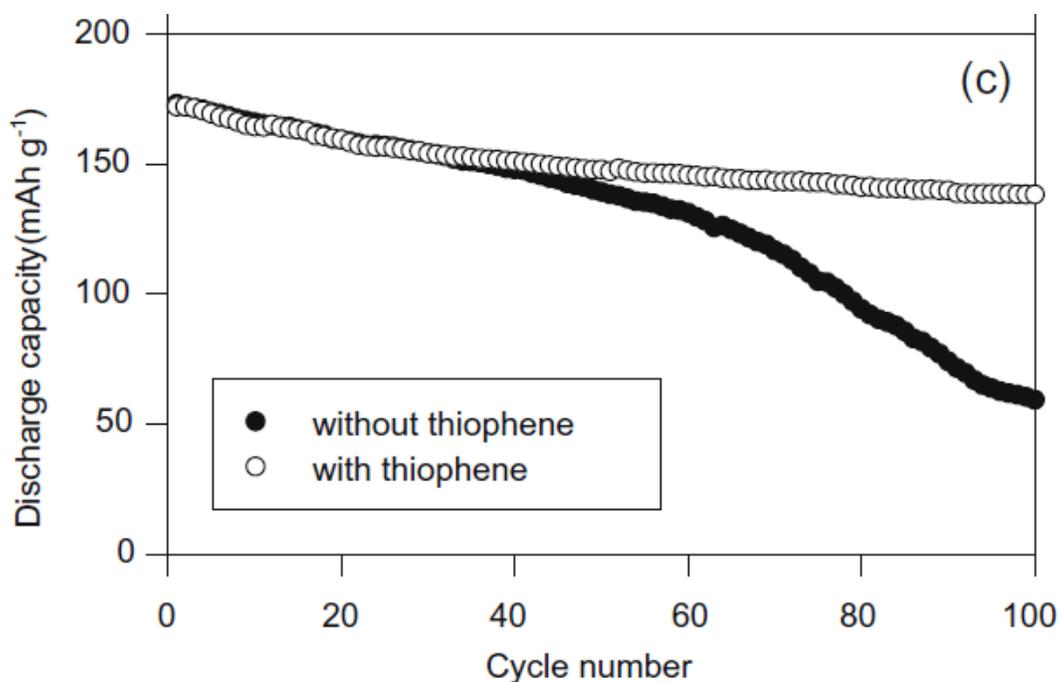
**Figure 17** Réactions possibles entre l'additif PVS et l'électrolyte après son oxydation proposées par Xiongwen Zheng *et al.*<sup>74</sup>

Xiaoxi Zuo *et al.* ont évalué un additif similaire qui contient un groupement nitrile, soit le 3-(Phénylsulfonyl)propionitrile (PSPN).<sup>75</sup> Avec l'ajout de nitrile, cet additif a été capable de former des films protecteurs sur l'anode (graphite) et la cathode (LiCoO<sub>2</sub>). La Figure 18 montre un mécanisme proposé par les auteurs. Après son oxydation, la liaison C-S va se briser pour former un radical qui va se déposer sur la surface de la cathode LiCoO<sub>2</sub>. En réduction, un radical du groupement sulfonyl se déposera à la surface du graphite et formera la SEI comme illustré dans la Figure 18. Ceci va protéger l'électrolyte de la haute tension et ainsi empêcher le HF, si jamais formé, d'attaquer les électrodes.



**Figure 18** Mécanisme proposé pour l'oxydation et la réduction de l'additif PSPN afin de former des couches protectrices à la surface cathodique et anodique. Figure issue de l'article de Xiaoxi Zuo *et al.*<sup>75</sup>

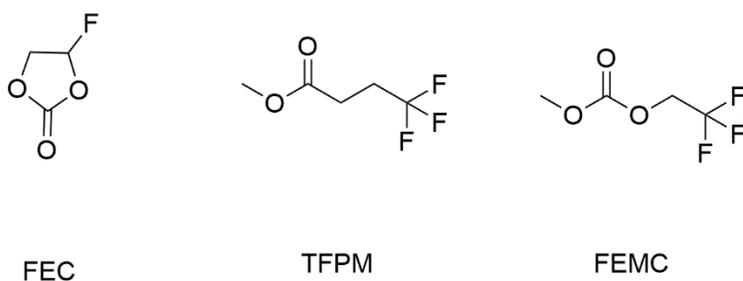
Un autre groupement fonctionnel intéressant est le thiophène. Les additifs contenant du thiophène ont été capables de former des films conducteurs électroniquement et ioniquement sur la cathode. La conductivité électronique vient de la délocalisation électronique dans la structure du polymère formé. La conductivité ionique est assurée par l'état chargé du polymère après son oxydation, ce qui aidera à la diminution de la résistance du transfert de charge à la cathode.<sup>53</sup> Ki-Soo Lee *et al.* ont proposé le thiophène comme un additif pour améliorer la performance de la pile graphite/LiCoO<sub>2</sub> cyclé entre 3V et 4.4V.<sup>76</sup> Après le cyclage, la capacité de décharge s'est améliorée pour atteindre 174,1 mAh.g<sup>-1</sup> comme le montre la Figure 19. Les auteurs ont attribué cette amélioration à la formation d'une couche protectrice à la cathode à la suite de la polymérisation oxydative de thiophène. Comme discuté auparavant, les tests d'impédance pour les piles après cyclage ont montré une résistance de transfert de charge moins importante en présence de l'additif dans l'électrolyte.



**Figure 19** Capacité de décharge de la pile graphite/LiCoO<sub>2</sub> avec et sans l'ajout de thiophène entre 3V et 4,4V en fonction du nombre de cycles. Figure issue de l'article de Ki-Soo Lee *et al.*<sup>76</sup>

#### 1.2.2.4. Additifs contenant du fluor

Les structures moléculaires des additifs discutés dans cette section sont présentées dans la Figure 20.



**Figure 20** Structures moléculaires des additifs discutés dans cette section

L'ajout de fluor dans une molécule va baisser son niveau énergétique LUMO et son niveau énergétique HOMO, ce qui va permettre une meilleure stabilité oxydative et une réduction à des potentiels plus élevés.<sup>77</sup> Pour cette raison, des chercheurs ont essayé d'utiliser les composés fluorés comme solvant à haut voltage pour limiter l'oxydation de l'électrolyte et

ainsi augmenter sa stabilité à la cathode. Sa réduction facile à l'anode, comme le graphite, a été utilisée pour aider à la formation d'une couche protectrice SEI.<sup>78,79</sup>

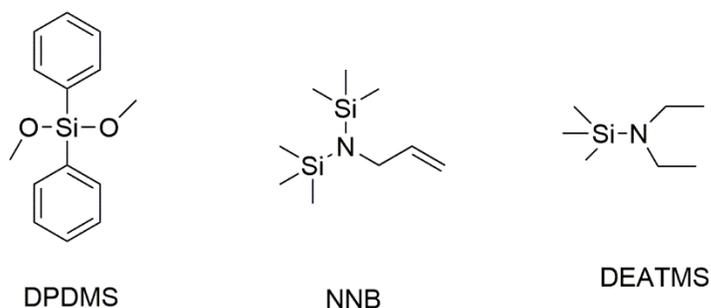
À titre d'exemple, Libo Hu *et al.* ont utilisé le fluorocarbonate d'éthylène (FEC) comme solvant dans des piles  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ /graphite cyclées entre 3.9V et 4.9V. Ceci a diminué la décomposition de l'électrolyte à haut voltage selon les mesures FT-IR et MEB de la surface de la cathode, et a aidé à la formation d'une couche protectrice SEI sur la surface du graphite.<sup>80</sup> L'utilisation des molécules fluorées comme additifs dans les électrolytes a été combinée avec d'autres groupements fonctionnels afin de former des couches protectrices à l'anode et à la cathode simultanément comme le cas de l'additif TFTPn présenté dans la section 1.2.2.2.

Xiangzhen Zheng *et al.* ont testé l'additif 3,3,3-trifluoropropanoate de méthyle (TFPM) dans des piles  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ /graphite cyclées entre 3V et 4,6V. L'ajout de 0,2 % de cet additif a amélioré la rétention de la capacité de 45,6 % à 76,1 % après 100 cycles.<sup>81</sup> L'effet de l'ajout de cet additif a été exploré avec différentes méthodes comme EIS, XPS, FT-IR et MEB. Les auteurs ont détecté la présence de  $\text{CF}_3$  sur la surface de la cathode en présence de TFPM indiquant la formation de CEI. Les tests d'impédance ont montré que la présence de TFPE dans l'électrolyte aide à la diminution de la résistance du film formé à la surface de la cathode, et par la suite, permet une meilleure performance de la pile Li-ion.

Yu-Mi Lee *et al.* ont testé un additif similaire, soit le (2,2,2-trifluoroéthyl) carbonate de méthyle (FEMC) dans des demi-piles  $\text{Li/Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  (NCM 523). La rétention de la capacité a atteint 84 % après 50 cycles en présence de 5 % de l'additif dans l'électrolyte grâce à la formation d'une couche protectrice à la surface de la cathode.<sup>82</sup> Selon les tests XPS, le métal de transition Ni a interagi avec le fluor de FEMC pour former le  $\text{NiF}_2$ . Les métaux fluorés peuvent amener à la formation d'une couche de passivation stable sur les nanoparticules  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  de la cathode dans une autre citation.<sup>83</sup> Selon les auteurs Yu-Mi Lee *et al.*, cette couche peut limiter la dissolution de  $\text{Mn}^{2+}$  et donc stabiliser la cathode et limiter la perte du dioxygène de sa structure cristalline.

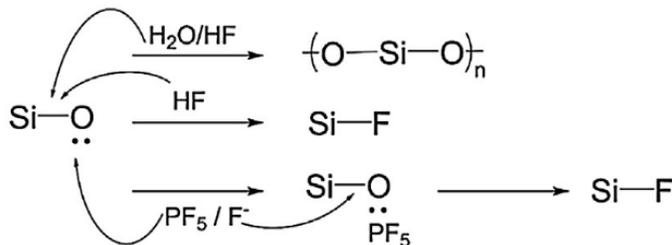
#### 1.2.2.5. Additifs contenant du silicium

Les additifs contenant du silicium ont été appliqués pour former des couches protectrices à l'anode et à la cathode. Dans cette section, nous discuterons de quelques applications de ces additifs au niveau des cathodes à haut voltage. Les structures moléculaires des additifs présentés dans cette section peuvent se retrouver dans la **Figure 21**.



**Figure 21** Structures moléculaires des additifs contenant du silicium présentés dans cette section

Bangwei Deng *et al.* ont discuté de l'effet de la liaison Si-O dans l'additif diphényldiméthoxysilane (DPDMS) pour former une couche protectrice à la cathode capable de capter le HF et le PF<sub>5</sub>.<sup>84</sup> L'ajout de 1 % de DPDMS dans une demi-pile de Li/LiNi<sub>0,6</sub>Co<sub>0,2</sub>Mn<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> améliore la rétention de la capacité pour atteindre 93 % après 200 cycles. Les tests XPS de la surface de la cathode après cyclage ont montré la présence des liaisons Si-O et Si-F. Les auteurs expliquent que le DPDMS participe à la formation de CEI par la coupure de la liaison Si-O à la suite de son interaction avec le HF. Le HF est formé à cause de la présence d'une partie par million des molécules H<sub>2</sub>O dans l'électrolyte de base. Ainsi, l'oxygène peut former un complexe acide-base de Lewis avec PF<sub>5</sub> pour limiter la dégradation du sel et ceci peut aboutir à la formation de Si-F. Les auteurs ont proposé le mécanisme d'interaction entre Si-O et H<sub>2</sub>O, HF et PF<sub>5</sub> comme présenté dans la Figure 22.

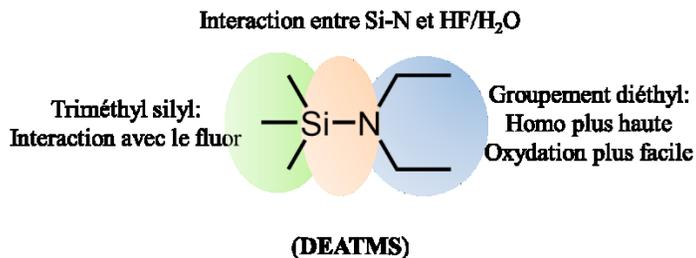


**Figure 22** Mécanisme d'interaction entre Si-O de DPDMS et H<sub>2</sub>O, HF et PF<sub>5</sub> comme proposé par Bangwei Deng *et al.*<sup>84</sup>

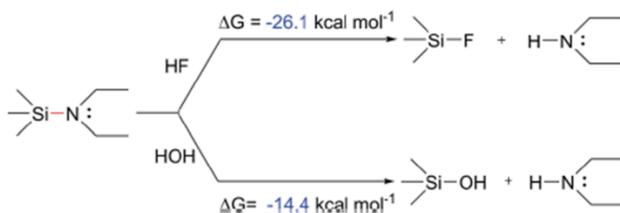
Qinfeng Zheng *et al.* ont démontré l'effet du Si-N du N-allyl-N,N-bis-(triméthylsilyl)amine (NNB) dans la formation de CEI.<sup>85</sup> L'ajout de 2 % de NNB dans des demi-piles LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> a amélioré la rétention de la capacité de 72,8 % à 86,2 % après 300 cycles grâce à la formation d'une couche protectrice CEI moins résistante à la surface de la cathode. Les calculs théoriques ont montré que la longueur de la liaison Si-N diminue de 1,77Å à 1,87Å après l'oxydation, ce qui peut provoquer la coupure de cette liaison et la formation du cation N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> et du radical (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NSiC<sub>3</sub>H<sub>5</sub>. Les résultats avec XPS ont montré la présence de C-N et Si-N à la surface de la cathode confirmant la coupure de la liaison Si-N et sa participation à la formation de la couche CEI.

Rong Zhou *et al.* ont aussi investigué l'effet de la liaison Si-N dans l'additif N,N-diéthylamino triméthylsilane (DEATMS) appliqué dans des piles complètes de graphite/LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> (NCM523).<sup>86</sup> Les analyses de la surface de la cathode ont montré une diminution de la présence des produits de décomposition de l'électrolyte et une limitation de la dissolution du métal de transition Mn en présence de l'additif DEATMS. Cet additif multifonctionnel a interagi de différente façon (Figure 23a) selon les groupements présents dans la molécule afin d'améliorer la rétention de la capacité de la pile de 72 % à 85,5 %. D'un point de vue thermodynamique, la liaison Si-N dans cette molécule peut interagir avec le HF pour le neutraliser et avec l'H<sub>2</sub>O pour empêcher la formation de réactions indésirables dans l'électrolyte comme le démontrent les calculs des énergies de Gibbs (Figure 23b). Le groupement triméthylsilyl réagit avec le fluor et limite la production de LiF non conducteur à la surface de la cathode.<sup>51,87</sup> Le groupement diéthyl a un effet inductif positif et donc un niveau énergétique HOMO plus haut. Ceci peut aider la molécule à s'oxyder plus facilement.

**a**



**b**



**Figure 23** (a) Fonctionnalités des groupements de la molécule DEATMS. (b) Interactions de DEATMS avec HF et H<sub>2</sub>O et les énergies de Gibbs totales pour chaque réaction. Figure issue de l'article de Rong Zhou *et al.* avec modifications<sup>86</sup>

Cette partie a résumé les plus importants groupements fonctionnels et leurs rôles dans les piles à haute tension selon la littérature. Dans la prochaine section, un résumé de l'application de la méthode de calcul de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sera présenté afin de l'appliquer dans la prédiction des potentiels d'oxydation des molécules organiques. Ce travail m'a aidée dans mon projet pour sélectionner les molécules capables de se réduire à des potentiels plus bas que l'électrolyte de référence avant de les tester expérimentalement et d'étudier leur effet pour la formation d'une couche protectrice à la cathode.

### 1.3. Application de DFT

La base des calculs théoriques commence à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger pour étudier les propriétés électroniques et atomiques d'une molécule ou d'un ensemble des molécules. Puisque la résolution analytique de l'équation de Schrödinger ne peut se faire que pour des systèmes contenant un seul électron (H, He<sup>+</sup>, Li<sup>2+</sup>, etc.), la résolution de cette équation amène à la détermination de fonctions d'onde. Dans le cas de l'atome d'hydrogène, ces fonctions d'onde sont les fonctions d'onde hydrogénoïdes. Ce sont elles qui sont utilisées comme fonctions de départ pour résoudre l'équation de

Schrödinger pour des systèmes à plus d'un électron. Afin de faciliter les calculs, elles sont approximées généralement par des fonctions gaussiennes.<sup>88</sup>

La résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à plusieurs électrons peut être réalisée avec trois différentes méthodes : *ab initio* (Hartree-Fock et ses dérivées), la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les méthodes semi-empiriques. La méthode Hartree-Fock est purement théorique sans insertion des approximations expérimentales. Pourtant la méthode DFT devient de plus en plus populaire puisqu'elle prend en considération les approximations théoriques et expérimentales. Cette application est possible grâce à la détermination de l'énergie de la densité électronique de la molécule à la place de la fonction d'onde dépendante de la position de l'atome. C'est le concept de la fonctionnelle, qui est une fonction d'une fonction, comme B3LYP la plus populaire. B3LYP est une fonctionnelle hybride, c.-à-d. que Hartree-Fock est aussi pris en considération pour déterminer l'énergie d'échange entre les électrons. Le choix d'une fonctionnelle est important pour avoir des approximations plus exactes et tout dépend du système que nous essayons d'optimiser.<sup>88</sup>

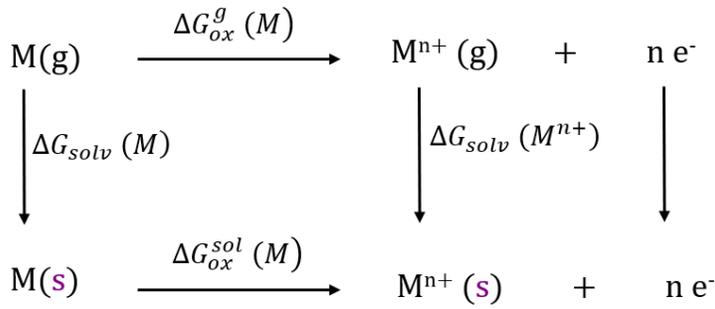
Dans cette section, nous expliquons l'application de la DFT pour la détermination des potentiels d'oxydation des additifs ou des molécules organiques.

### 1.3.1. Cycle Born-Haber

Dans son état gazeux, une molécule qui subit une oxydation va perdre un électron selon l'équation suivante :



Les additifs utilisés dans les piles sont dans leur état solvaté en contact avec un solvant non aqueux. Donc le cycle thermodynamique Born-Haber sera appliqué pour étudier les propriétés thermodynamiques de ce système comme présenté dans la **Figure 24**



**Figure 24** Cycle thermodynamique Born-Haber utilisé pour déterminer le potentiel d'oxydation des molécules organiques solvatées<sup>89,90</sup>

Lei Cheng *et al.* ont appliqué ce cycle pour le calcul de la différence de l'énergie de Gibbs d'une molécule oxydée dans un solvant.<sup>89</sup> Cette différence peut être exprimée selon l'équation suivante :

$$\Delta G_{ox}^{sol}(M) = \Delta G_{ox}^g(M) + \Delta G_{solv}(M^{n+}) - \Delta G_{solv}(M) \quad [1.9]$$

D'où :

$\Delta G_{ox}^{sol}(M)$  est l'énergie de Gibbs totale de l'oxydation d'une molécule neutre dans un solvant

$\Delta G_{ox}^g(M)$  est l'énergie de Gibbs totale de l'oxydation d'une molécule neutre dans son état gazeux

$\Delta G_{solv}(M^{n+})$  est l'énergie de Gibbs totale de la solvation d'une molécule oxydée

$\Delta G_{solv}(M)$  est l'énergie de Gibbs totale de la solvation d'une molécule neutre

Afin de déterminer le potentiel d'oxydation de la molécule dans un solvant, l'équation suivante sera appliquée<sup>89,90</sup> :

$$E_{M,ox} = \frac{\Delta G_{ox}^{sol} (M)}{nF} - 1,37 \quad [1.10]$$

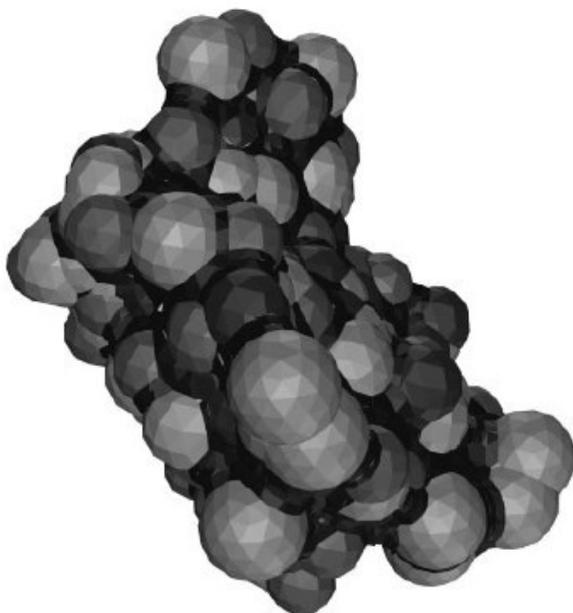
Pour avoir des résultats comparables avec les tests dans les Li-ion, l'unité du potentiel est exprimée en V. vs Li/Li<sup>+</sup> en ajoutant le facteur de conversion -1.37 V qui représente la différence entre le potentiel d'hydrogène standard (SHE, -4.43 V) et le potentiel redox du couple Li/Li<sup>+</sup> (-3.05 V) selon Lei Cheng *et al.*<sup>89</sup>

Donc, pour calculer le potentiel d'oxydation, la molécule doit être simulée dans son état neutre et oxydée dans un solvant. Dans la prochaine section, une revue sur la méthode de solvation C-PCM (Conductor-like Polarizable Continuum Model) est présentée.

### 1.3.2. Méthode de solvation

Les interactions entre le solvant et le soluté peuvent affecter la détermination des propriétés électroniques et l'énergie du système. Afin de modéliser une molécule dans son état solvato, les modèles de solvation implicites peuvent être appliqués. La méthode de solvation implicite (appelée continuum polarisable) représente le solvant comme un continuum dans lequel une cavité qui épouse la forme du soluté et ayant une constante diélectrique spécifique permet de décrire les effets de solvation, au lieu de le représenter par plusieurs molécules de solvant.

Avec le modèle PCM (modèle de continuum polarisable), le soluté est placé dans une cavité qui prend la dimension et la structure du soluté comme présenté dans la Figure 25. La cavité est entourée par un continuum diélectrique qui est polarisé par le soluté, ce qui génère un domaine électrostatique qui a une influence sur la densité électronique de la molécule (soluté).<sup>91</sup> Différents modèles de solvation sont appliqués dans la littérature comme CPCM (Conductor-like Polarizable Continuum Model), IEF-PCM (Integral Equation Formalism-Polarizable Continuum Model) et COSMO (Conductor like Screening Model). Le CPCM est un des modèles de solvation les plus populaires appliqués dans la détermination des potentiels redox et sera appliqué dans ce mémoire.<sup>92</sup>



**Figure 25** Représentation de la cavité polarisée autour d'une protéine pour la représenter dans son état solvato. Figure issue de l'article de Maurizio Cossi *et al.*<sup>92</sup>

Jennifer J. Guerard *et al.* ont rapporté une évaluation critique sur les modèles de solvation implicites pour la prédiction des potentiel d'oxydation des molécules organiques dans un milieu aqueux.<sup>93</sup> Une erreur MUE (mean unsigned error) a été rapporté pour la prédiction du potentiel d'oxydation avec le modèle C-PCM en milieu aqueux et en acétonitrile pour donner 0,50 V et 0,24 V respectivement. Les auteurs ont mentionné que C-PCM est populaire pour la prédiction des potentiels d'oxydation et de réduction dans des milieux non-aqueux.

Jacopo Tomasi *et al.* ont présenté une revue sur les modèles de solvation.<sup>94</sup> Dans le modèle COSMO, la valeur de la permittivité diélectrique ( $\epsilon$ ) finie d'un solvant est remplacée par la fonction  $f(\epsilon)$ <sup>95</sup> :

$$f(\epsilon) = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + x}$$

$x$  est égale à 0,5 pour un soluté neutre et à 0 pour les ions. Le COSMO est exact dans la limite  $\epsilon \rightarrow \infty$ . Ceci rend la cavité conductrice, ce qui simplifie la résolution des équations électrostatiques afin de calculer l'énergie libre de polarisation.<sup>96</sup> Cette approximation a été

implantée dans le PCM comme étant le CPCM. La valeur de  $x$  par défaut dans le CPCM est égale à zéro.<sup>95</sup> Le IEF-PCM a été présenté par Mennucci. *et al.*<sup>97</sup>, et ce modèle se limite aux solvants isotropiques.<sup>95</sup>

### 1.3.3. Fonctionnelle et ensemble de base

Le choix d'une fonctionnelle est essentiel pour mieux prédire le potentiel d'oxydation. Plusieurs d'entre elles ont été rapportées dans la littérature selon différents groupements fonctionnels des molécules organiques. Dans cette section, une revue des fonctionnelles utilisées sera présentée.

La fonctionnelle hybride B3LYP est la plus populaire pour la prédiction des potentiels d'oxydation. Min Sik Park *et al.* l'ont appliquée pour la prédiction des potentiels redox des molécules aromatiques. Les auteurs ont présenté une comparaison entre les potentiels d'oxydation calculés et expérimentaux pour 7 molécules aromatiques afin de valider leurs calculs.<sup>98</sup> La différence entre l'expérimental et le calcul a été rapportée de 5%. Pourtant, aucune autre fonctionnelle a été testée pour comparaison. En se basant sur leurs calculs, les auteurs ont sélectionné les additifs formant une CEI sur la cathode OLO (oxydes en couches sur-lithiés). Les deux critères sont d'avoir un potentiel d'oxydation moins de 4 V, pour que l'additif s'oxyde durant le cyclage sur la cathode, et un potentiel de réduction plus bas que 0 V pour s'assurer une stabilité de l'additif sur l'anode. Ermias Girma Leggesse *et al.* ont aussi appliqué B3LYP pour déterminer les potentiels d'oxydation et de réduction des dérivées de sulfite.<sup>99</sup> Ils ont référé aux autres travaux similaires qui utilisent B3LYP comme fonctionnelle. Lei Cheng *et al.* ont appliqué B3LYP pour déterminer les potentiels d'oxydation des dérivées de quinoxaline afin de sélectionner des additifs pour des batteries Li-ion.

Young-Kyu Han *et al.* ont trouvé une bonne corrélation d'un coefficient de 0,98 entre l'expérimental et le calcul pour les potentiels d'oxydation des molécules cycliques avec différents groupements fonctionnels en appliquant la fonctionnelle B3PW91.<sup>100</sup> Young-Kyu Han *et al.* ont aussi appliqué B3PW91 pour la détermination des potentiels d'oxydation des dérivées de phosphites.<sup>101</sup>

D'autres fonctionnelles ont été utilisées comme la M06-2X. Cette fonctionnelle a été appliquée dans les travaux de Dong Young Kim *et al.* pour des dérivées de phosphites.<sup>102</sup> Plusieurs fonctionnelles ont été appliquées dans le but de prédire le potentiel d'oxydation ou de réduction des additifs. Pourtant, un travail de benchmarking englobant ces fonctionnelles populaires est nécessaire afin de les comparer.

Viktor N. Staroverov *et al.* ont publié une comparaison entre la fonctionnelle TPSSh non empirique et d'autres fonctionnelles populaires semi-empiriques comme la B3LYP et la B3PW91.<sup>103</sup> La comparaison a inclus des calculs d'enthalpies, d'énergie d'ionisation et d'affinités électroniques avec une comparaison avec l'expérimental. La TPSSh a dépassé en précision la B3LYP et la B3PW91. Ceci rend cette fonctionnelle intéressante pour l'application afin de prédire les potentiels d'oxydation des molécules organiques.

Les ensembles de bases de double et triple zêta avec polarisation, comme 6-311 G(d,p), ont été suggérés pour les processus redox.<sup>104</sup> En plus, l'ajout de la fonction diffuse dans l'ensemble de bases (6-311++G (d,p)) peut améliorer les résultats pour optimiser des molécules anioniques.<sup>105</sup> Des erreurs en calcul d'énergie et d'autres propriétés moléculaires peuvent se produire lorsque l'ensemble de bases ne fournit pas la flexibilité nécessaire pour qu'un électron faiblement lié puisse se délocaliser loin de la densité électronique de la molécule.<sup>106</sup>

#### **1.4. Stratégie de travail**

Dans le présent mémoire, une méthode de calcul a été mise en place afin de sélectionner des additifs fonctionnels pouvant améliorer la performance de la pile Li-ion. La stratégie suivante a été appliquée :

1. Choisir les molécules organiques selon les groupements fonctionnels qui ont montré un impact positif sur l'amélioration de la performance de la pile.
2. Choisir une fonctionnelle convenable pour la détermination des potentiels d'oxydation des molécules de différents groupements fonctionnels par une comparaison entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales.

3. Calculer les potentiels d'oxydation des molécules choisies pour sélectionner celles qui peuvent s'oxyder avant l'électrolyte de référence afin de former une couche protectrice CEI dans la pile.
4. Faire des tests voltamétriques sur les électrolytes avec et sans additifs sélectionnés afin d'étudier la réversibilité de l'oxydation de l'additif.
5. Faire des mesures de conductivité ionique pour s'assurer que l'ajout de l'additif n'affecte pas la conductivité ionique de l'électrolyte.
6. Tester les additifs sélectionnés dans la pile en suivant des cyclages à différentes vitesses, des cyclages et des mesures d'impédance pour étudier l'effet de l'ajout de l'additif sur la résistance interne de la pile.

Ce mémoire est structuré sous forme d'articles. Le premier chapitre a présenté une revue de littérature et de la méthodologie. Le deuxième chapitre présentera l'article scientifique soumis. Le troisième chapitre apportera plus de détails sur les tests de conductivité, de cyclage et de mesures d'impédance.

## CHAPITRE 2: ARTICLE SCIENTIFIQUE

### **Electrochemical study of functional additives for Li-ion batteries**

Zaynab Khodr<sup>1,2</sup>, Charlotte Mallet<sup>2</sup>, Jean-Christophe Daigle<sup>2</sup>, Zimin Feng<sup>2</sup>, Kamyab Amouzegar<sup>2</sup>, Jérôme Claverie<sup>1</sup> and Karim Zaghib<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Canada

<sup>2</sup> Center of Excellence in Transportation Electrification and Energy Storage (CETEES), Hydro-Québec, Varennes, Canada

\*Zaghib.Karim@hydro.qc.ca

## 2.1. Avant-propos et mise en contexte

Ce chapitre a été rédigé sous forme d'article qui a été soumis le 22 avril 2020 dans le Journal of the Electrochemical Society. Dans cet article, une stratégie de combinaison entre les calculs théoriques et l'étude électrochimique expérimentale a été employée afin de sélectionner des additifs organiques protégeant la surface cathodique de la pile Li-ion. Les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permettent la prédiction des potentiels d'oxydation des molécules organiques formants la couche protectrice à la cathode. Les tests expérimentaux de voltamétrie ont confirmé les résultats obtenus par calculs. Par la suite, les additifs organiques sélectionnés ont été testés dans des piles Li-ions pour évaluer leur stabilité à long terme. Nous avons trouvé que l'ajout de 0,03% en poids de quinacridone dans l'électrolyte aide à la formation d'une couche de passivation moins résistive à la surface de la cathode de la pile Li/Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>. En plus, à la suite de cette application, la rétention de la capacité de la pile graphite/Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> a augmenté de 62% à 77% après 200 cycles à 4.4 V.

Parmi les co-auteurs de l'article, Dr Charlotte Mallet est une chercheuse en chimie organique au CE et ma superviseuse scientifique. Elle a fourni des conseils lors du lancement de ce projet et a contribué à la correction de l'ébauche de cet article. Dr Jean-Christophe Daigle est un polymériste au CE et le responsable du groupe de recherche de Chimie organique et polymère. Il a aussi révisé mon article et m'a donné des recommandations scientifiques tout au long de mon parcours pendant la maîtrise. Dr Zimin Feng est un chercheur en modélisation au CE. Ses conseils au niveau de la modélisation des molécules et l'exécution des calculs théoriques m'ont dirigé pour trouver le modèle le plus convenable pour calculer les potentiels d'oxydation des molécules organiques. Dr

Kamyab Amouzegar est un électrochimiste au CE. Il m'a aidé à développer une cellule à trois électrodes afin de déterminer expérimentalement le potentiel d'oxydation des molécules organiques. Professeur Jérôme Claverie est mon directeur de recherche à l'Université de Sherbrooke. Il a contribué à la révision et la correction de l'ébauche de ce papier. Ses recommandations, ses explications scientifiques et son suivi de mon travail ont permis l'avancement de ce projet. Dr Karim Zaghib est le directeur général du CE. Il m'a offert l'opportunité de réaliser mes travaux de recherche au CE et il a fait la correction finale du manuscrit de ce papier.

Pour ce qui est de ma contribution, j'ai effectué la recherche nécessaire pour trouver les groupements fonctionnels qui peuvent améliorer la stabilité des piles Li-ions à une tension élevée. J'ai sélectionné des molécules organiques commerciales et je les ai modélisées afin de déterminer leur potentiel d'oxydation. J'ai exécuté les calculs théoriques publiés dans cet article. J'ai effectué les tests voltamétriques afin de déterminer les potentiels d'oxydation expérimentaux des molécules sélectionnées. Pendant ma maîtrise, j'ai assemblé des piles boutons pour les cycliser et tester leur impédance. Pourtant, l'assemblage des piles utilisées dans les études rapportées dans cet article a été effectué par les techniciens du CE. J'ai analysé et interprété les résultats de cyclage et d'impédance des piles contenant les additifs testés. En plus j'ai écrit la première ébauche de cet article et j'ai effectué les corrections demandées par mes superviseurs afin de l'améliorer.

## **2.2. Abstract**

In the battery industry, the performance of lithium-ion batteries operating at a high voltage is enhanced by utilizing functional additives in electrolytes to achieve higher energy densities and longer lifetimes. These additives chemically stabilize the electrolyte and aid

in the formation of a stable cathode electrolyte interphase (CEI). In this paper, the investigation of oxidative potentials of more than 100 additives using density functional theory calculations to determine the best candidates for CEI formation is reported. The method is validated by comparing the calculated oxidation potentials and the experimental data obtained using cyclic voltammetry based on the evaluation of 18 candidates. Electrochemical studies on six selected additives are also conducted. It is found that adding a 0.03% weight of quinacridone aids in forming a less resistive surface film on the cathode in Li/Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> coin cells. Moreover, the capacity retention in Gr/ Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.2</sub>O coin cells increases from 62% to 77% after 200 cycles at 1C and approximately 4.4 V. The derived results suggest that the combination of the oxidation potential prediction with impedance study could be used as a powerful tool to properly and efficiently select CEI-forming additive candidates for improved battery performance.

### **2.3. Introduction**

The excessive emissions of carbon dioxide have resulted in the global climate change, affecting not only the present but also future generations; hence, it is urgent to limit the production of greenhouse gases.<sup>1</sup> Among the possible solutions to achieve this is the use of electric cars powered by lithium-ion batteries (LIBs) instead of gasoline vehicles with internal combustion engines.<sup>2</sup> Currently, however, Li-ion batteries remain incapable of supplying electric cars with sufficient energy to traverse an 800-km distance (the typical distance that a vehicle with a tank filled with gasoline can travel without refilling) without recharging.<sup>3</sup> For this reason, researchers have continued to work on developing LIBs with high energy density and long-term stability.<sup>4</sup>

A potential approach for improving energy density is increasing the output voltage of LIBs.<sup>5</sup> At a high voltage, however, conventional carbonate-based solvents used in LIB electrolytes become less stable, leading to the deterioration and cycle life reduction of the battery.<sup>6</sup> In this regard, the use of electrolyte additives affords a solution by improving the cyclability and performance of LIBs. An ideal additive is characterized by its ability to (1) stabilize the electrode–electrolyte interphase by forming a surface film (referred to as solid electrolyte interphase (SEI) on the anode and cathode electrolyte interphase (CEI) on the cathode), (2) increase ionic conductivity and reduce electrolyte viscosity, and/or (3) improve battery safety by decreasing electrolyte flammability.<sup>7</sup> The formation of CEI through the use of functional additives has been proven effective in ameliorating electrolyte stability by improving the cycling performance even at a high voltage.<sup>8-14</sup>

The SEI in Li-ion batteries was extensively studied as described in a review by Zhang.<sup>15</sup> This film functions as an electronic insulator and suppresses electrolyte decomposition on the anode surface.<sup>16</sup> On the other hand, the surface film-forming additives on cathodes (CEI) have rarely been studied until recently.<sup>17</sup> The necessity for such additives becomes crucial when a high voltage is applied to the cathode.<sup>18</sup>

When the additive preferentially oxidizes to the baseline electrolyte, a CEI can form and reduce electrolyte decomposition at a high voltage.<sup>17,19</sup> For example, Zuo *et al.* proposed a sulfonyl-containing additive (3-(phenylsulfonyl)propionitrile) that forms a CEI with a low interfacial resistance on the LiCoO<sub>2</sub> cathode.<sup>8</sup> The capacity retention in the half-cell after 200 cycles improved from 10.1% to 79.8% at 3.0–4.4 V. The oxidation potential of this additive begins at 4.08 V vs. Li/Li<sup>+</sup> prior to the oxidation of the base electrolyte (4.5 V vs. Li/Li<sup>+</sup>) containing 1 M LiPF<sub>6</sub> in ethylene carbonate (EC)/ethyl methyl carbonate (EMC)

(3:7, wt%).<sup>8</sup> Wang *et al.* reported cyclic organosilicon 2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetravinyl-cyclotetrasiloxane as an efficient CEI-forming additive with a low interfacial resistance for  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  cathode.<sup>9</sup> When 0.5% of this additive is added to a half-cell  $\text{Li}/\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  (NMC622), the capacity retention (83.6%) after 150 cycles at 4.5 V is improved. The authors suggest that the ring-opening polymerization by Si–O bond breakage and the electro-polymerization of vinyl groups in this additive result in CEI formation after its oxidation. Song *et al.* demonstrated that the addition of 0.5% of tris(trimethylsilyl)phosphite to the base electrolyte of graphite  $\text{Gr}/\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (LNMO) can lead to a better capacity retention (81%) after 100 cycles at 3–5 V.<sup>20</sup> Yim *et al.* showed that the oxidation of this additive at 3.8 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  caused the formation of a protective CEI film.<sup>21</sup>

The application of computational techniques is extremely important for predicting the ability of a functional additive to form CEI as an aid to the long-term retention of battery capacity. Several studies have employed density functional theory (DFT) for predicting the oxidation potentials of functional additives in order to accelerate the search for CEI-forming additives.<sup>22,23</sup>

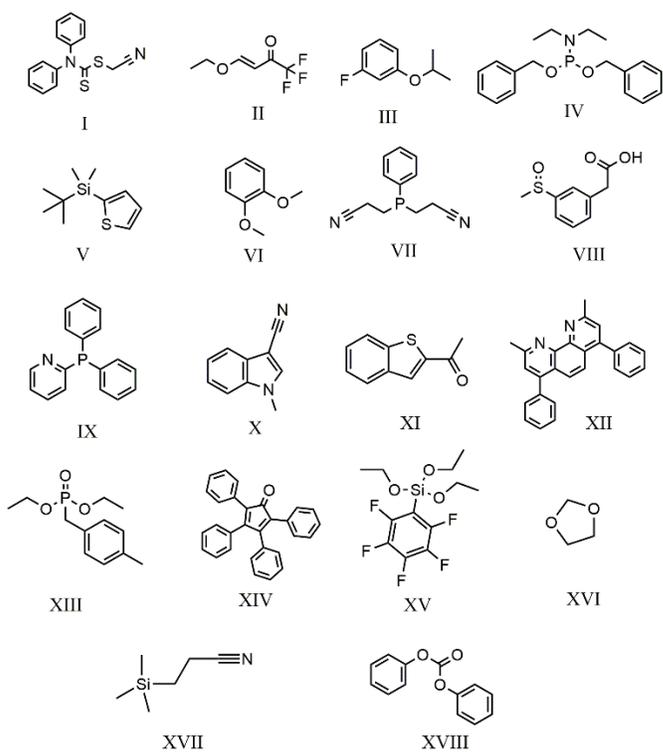
Based on the foregoing, the following question arises: would the prediction of the oxidation potential of functional additives guarantee CEI formation and better battery performance?

In this work, DFT is applied to determine the oxidation potentials of more than 100 functional additives after a method validation for choosing the best DFT functional. The selected candidates are tested on the  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  cathode and then cycled at

approximately 4.3 V to investigate the effect of their oxidation on the cell capacity at different C-rates.

## 2.4. Methodology

**Materials and experiment.** The two-dimensional (2D) molecular structures of the 18 molecules used for method validation are presented in Figure 1.



**Figure 1.** Molecular structure of tested organic molecules for benchmarking.

Additives I (cyanomethyl diphenylcarbamodithioate, 97%), II (4-ethoxy-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-one), III (1-fluoro-3-isopropoxybenzene,  $\geq 95\%$ ), IV (dibenzyl N,N-diethylphosphoramidite, 85%), V (2-(tert-butyldimethylsilyl)thiophene, 98%), VI (1,2-dimethoxybenzene, 99.5%), XVI (1,3-dioxolane, 99%), and XVIII (diphenyl carbonate, 99%) are purchased from Sigma-Aldrich. Additives VII (bis(2-cyanoethyl)phenylphosphine), VIII (3-(methylsulfinyl)phenylacetic acid, 96%), IX

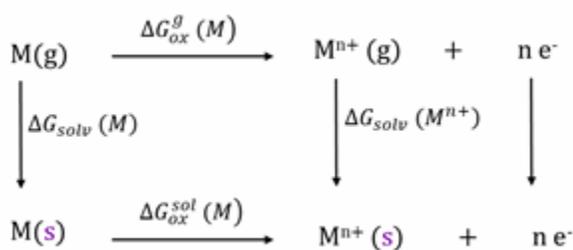
(diphenyl-2-pyridylphosphine, 98%), X (1-methylindole-3-carbonitrile, 96%), XI (2-acetylbenzo[b]thiophene, XII (bathocuproine, 98%), XIII (diethyl-4-methylbenzylphosphonate,  $\geq 98\%$ ), and XIV (tetraphenylcyclopentadienone, 98%) are from Alfa-Aesar. Additives XV (pentafluorophenyl)triethoxysilane,  $> 95\%$ ) and **85** (quinacridone, 93%) are obtained from TCI America. Additive XVII (2-cyanoethyltrimethylsilane, 95%) is purchased from abcr GmbH. These molecules are used as-received without further purification.

***Voltammetry tests.*** The reference electrolyte contains 1 M lithium hexafluorophosphate ( $\text{LiPF}_6$ ) in a mixture of organic solvent composed of ethylene carbonate (EC):ethyl methyl carbonate (EMC) (3:7, by weight) or propylene carbonate (PC):ethyl methyl carbonate (EMC):dimethyl carbonate (DMC) (4:3:3, by weight) purchased from Gotion. For voltammetry tests, a 1% weight of each additive is added to the reference electrolyte. The oxidation potential is determined by linear sweep voltammetry (LSV) with a three-electrode cell using lithium metal, glassy carbon (GC), and platinum coil as the reference, working, and auxiliary electrodes, respectively. Lithium metal is chosen as the reference electrode to obtain the voltage (in V) vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  without any conversion errors. Glassy carbon is selected as the working electrode because of its chemical stability.<sup>24</sup> A scan is applied between the open-circuit voltage to 6.8 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ . All scans are implemented at 10 mV/min, and the oxidation potential is derived at the point where the current exceeds 0.1 mA, corresponding to 1.41 mA/cm<sup>2</sup> as a threshold value. If a peak from the additive appears at this threshold, the maximum peak value is estimated to be the corresponding oxidation potential.

**DFT calculations.** The redox properties of organic molecules have been calculated by the Kohn–Sham density functional theory.<sup>25</sup> Computations are performed using the program GAMESS 2013.R1.<sup>26,27</sup> The Kohn–Sham equation is solved using three functionals: B3LYP, B3PW91, and TPSSh with 6-311G ++ (d,p) basis sets of triple- $\zeta$  quality. The 2D structures of the 18 organic molecules used for method validation are shown in Figure 1, and their 3D structures are presented in Supplemental Material 1 (Figure S1)

To study the molecules in their solvated structure, the conductor-variant polarized continuum model (CPCM) is applied.<sup>28</sup> In the CPCM, the solute is located in a cavity surrounded by an infinite polarizable dielectric. A dielectric constant value of 29 is applied to represent the mixture of solvents EC:EMC (3:7, by weight) and PC:EMC:DMC (4:3:3, by weight) used in the reference electrolyte for voltammetry tests.

The Born–Haber cycle is applied to calculate the oxidation potential using different functionals (B3LYP, B3PW91, and TPSSh), as shown in Figure 2.



**Figure 2.** Born–Haber cycle of the oxidation process used for determining the oxidation potential of solvated organic molecules.<sup>22,23</sup>

The free-energy changes of molecule oxidation ( $\Delta G_{ox}^{sol}$ ) may be determined using the following equation.

$$\Delta G_{\text{ox}}^{\text{sol}}(\text{M}) = \Delta G_{\text{ox}}^{\text{g}}(\text{M}) + \Delta G_{\text{sol}}(\text{M}^{\text{n}+}) - \Delta G_{\text{sol}}(\text{M}) \quad (1)$$

The oxidation potentials are calculated using Eq. (2) and are obtained in V vs. Li/Li<sup>+</sup> by adding a  $-1.37$  V conversion factor that represents the difference between the standard hydrogen electrode ( $-4.43$  V) and the Li/Li<sup>+</sup> redox couple ( $-3.05$  V).<sup>22</sup>

$$E_{\text{M,ox}} = \frac{\Delta G_{\text{ox}}^{\text{sol}}(\text{M})}{nF} - 1.37 \quad (2)$$

**Lithium-ion cells.** The cathodes of LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> are prepared by blending a mixture of LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>, conductive carbon, and poly(vinylidene fluoride) (PVDF) with a 93:4:3 weight ratio. The slurry is coated on an aluminum foil using the doctor blade method, vacuum dried at 120 °C, and cut into 16 mm disks; the active material load is 10.5 ± 2 mg/cm<sup>2</sup>. Lithium metal disks (16 mm in diameter and 200 μm thick) and W-scope are used as anodes and separator for half-coin cells, respectively. For the preparation of graphite/Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> (Gr/NMC532) full cells, 16 mm graphite disks coated on a copper sheet are used as anodes; the graphite load is 6.5 ± 2 mg/cm<sup>2</sup>. The graphite mixture is prepared by blending graphite and binder (CMC–SBR) with a 97.5:2.5 weight ratio. The reference electrolyte is composed of 1 M lithium salt (LiPF<sub>6</sub>) dissolved in the conventional solvent mixture, EC:EMC (3:7, by weight); a 150-μL electrolyte is added to each coin cell. To test the additive for cycling, a specific weight percentage is added to the reference electrolyte as specified elsewhere. The coin cells are assembled in a glove box filled with argon.

**Electrochemical testing.** For testing the selected additives, the charge–discharge behaviors of Li/NMC532) and Gr/NMC532 are evaluated using a biologic VMP-3 instrument at room temperature. The half-coin cells are charged and discharged three times between 3 and 4.3

V at a constant current rate of C/24 (formation test), followed by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements at a 5 mV AC amplitude between 10 mHz and 200 kHz frequency values. For the rate performance evaluation at 25 °C, the Li/NMC532 coin cells are charged to 4.3 V at a C/2 constant current, and then discharged three times at C/5, C/2, 1C, 2C, 3C, 4C, and 5C for each C-rate after the formation test. The same protocol is applied to the Gr/NMC532 full coin cell; the cycling voltage is in the range 2.75–4.4 V. A stability test is performed for Gr-NMC532 cells containing additive **85** (quinacridone) at 1C for 200 charge–discharge cycles at 25 °C.

## 2.5. Results and discussion

### *Choice of additives:*

More than 100 additives are chosen based on their functional groups (molecular structure and corresponding identification number; Supplemental Material 2). Additives 1, 2, 21–23, 31, 32, 53–57, 90, 124–128, 130, 143–147, 154, and 155–160 are phosphorus-containing molecules. Chen *et al.* examined diethyl diallylphosphoramidate, an additive that contains a P–N bond.<sup>29</sup> Their <sup>13</sup>P NMR analysis confirmed that the LiPF<sub>6</sub> decomposition results in the P–N bond breakage and formation of fluorine-containing molecules. It has been reported that phosphine derivatives interact with O<sub>2</sub> (a degradation product of lithium-rich layered oxide cathode) to produce phosphonate derivatives.<sup>30</sup> Furthermore, the presence of phenyl groups,<sup>31</sup> fluorinated alkyl,<sup>32,33</sup> and cyclic structures, such as cyclophosphazene<sup>34</sup> in phosphorus-containing groups, results in a higher reductive stability on graphite anodes. The phosphonate functional group could interact as a stabilizer for LiPF<sub>6</sub> through an acid–base reaction to prevent the further degradation of PF<sub>5</sub>.<sup>15,35–37</sup> Additives 5, 7, 15, 25, 27, 28, 30, 58–61, 67–69, 91, 104–106, and 129 also contain

electron-rich functional groups reacting as LiPF<sub>6</sub> stabilizers. Additives 3, 4, 17, 19, 20, 31, 33–40, 51, 52, 62, 63, 73, and 75 are fluorine-containing additives. Lee *et al.* proposed an additive with a fluorocarbonate chain (i.e., methyl-(2,2,2-trifluoroethyl) carbonate) that can form a stable CEI and suppress the dissolution of transition metals.<sup>38</sup> Additives 6, 8–10, 16, 26, 2–47, 72, 76, 97, and 141 are thiophene-containing additives, which have been reported as forming an ionically conductive cathode interphase after radical polymerization resulting from additive oxidation.<sup>39–45</sup> Additives 14, 16, 17, 23, 30, 48–50, 53–63, 70–75, 104, 124, and 142 are nitrile-containing additives. Through experiments and theoretical calculations, Zhi *et al.* showed that the additives with nitrile functional group (e.g., succinonitrile) could oxidize and form a stable passivation film on the cathode surface.<sup>46</sup> The surface films that contain nitrile chains could also inhibit the dissolution of transition metals of the cathode.<sup>47</sup> Additives 11–17, 29, 77–80, 99, and 117 contain a functional group of NO<sub>2</sub> that could achieve good compatibility with graphite anodes.<sup>48</sup> Additives 14, 28, 29, 32, 78–80, 104, 106, 115, and 142–147 are pyridine-containing molecules. Pyridine could interact as a hydrogen fluoride (HF) scavenger in the electrolyte.<sup>36</sup> Additives 18, 25, 141, and 142 are COOH-containing molecules. Pieczonka *et al.* reported that a binder with a COOH group, lithium polyacrylate, could function as an extra Li<sup>+</sup> reservoir to compensate for the lithium-ion loss during cycling.<sup>49</sup> Additives 42–47, 81, and 111 are silicon-containing functional groups. It has been reported that these groups interact with undesired HF molecules to maintain a better long-term battery stability.<sup>50,51</sup> Additives 108–110, 112–118, and 123 contain a bond of Si–O. Deng *et al.* suggested that the Si–O bond could interact with and eliminate HF and H<sub>2</sub>O; it could also function as a PF<sub>5</sub> stabilizer.<sup>52</sup> Additives 24, 26, and 114 are sulfonyl-containing molecules. Compounds with S=O bonds

are easily oxidized and reported to be an effective component in the interphase layer.<sup>53</sup> Additives 64–66, 82–89, 92, 93, 95, 96, 98, 100–103, 105, 112, 113, 131–133, 138, 139, and 148–160 have aromatic structures; aromaticity has been reported as favorable for the formation of a stable interphase film.<sup>54</sup>

Based on the presented functional groups of additives, 151 molecules are chosen and their oxidation potentials are calculated for the selection of those capable of forming CEI on the cathode. For further DFT calculations, method validation is required to choose the suitable DFT functional for the best prediction of the oxidation potential of organic molecules with different functional groups.

*Functional selection:*

To select the appropriate calculation method, the experimentally measured oxidation potentials are compared with those calculated using different DFT functionals.

Many functionals, including B3LYP and B3PW91, have been used to predict the redox potentials of additives comprising specific functional groups.<sup>55-58</sup> In this work, B3LYP, B3PW91, and TPSSh are selected for method validation. Staroverov *et al.*<sup>59</sup> demonstrated that TPSSh is a non-empirical functional that exhibits better accuracy in energy prediction compared to the best available semi-empirical approximations (e.g., B3LYP and B3PW91). Authors are concluded that B3LYP was good for nearly any property when applied only to small molecules and B3PW91 functions were worst performers for ionization potentials and electron affinities.

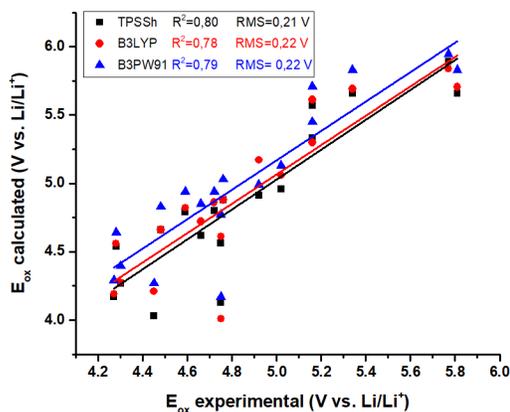
The oxidation potentials are determined by linear sweep voltammetry at a GC electrode using a three-electrode setup (Figure S2). Two conventional reference electrolytes

containing PC:EMC:DMC (4:3:3 w:w:w) and EC:EMC (3:7 w:w) are used. The results indicate that the two reference electrolytes have similar effects because they have the same dielectric constant (29) and are stable in the decomposition range of additives.<sup>60</sup> As shown in Figure S2, additive oxidation is detected before the oxidation of both reference electrolytes, conforming with the calculated oxidation potentials, i.e., in 6 V vs. Li/Li<sup>+</sup>. Table 1 summarizes the molecules tested, including their corresponding experimental and calculated oxidation potentials, using TPSSh, B3LYP, and B3PW91 as DFT functionals.

**Table 1.** Oxidation potentials (V vs. Li/Li<sup>+</sup>) calculated using different functionals and comparison with measured oxidation potentials (in 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:EMC (3:7) )for 18 different organic molecules.

ID	Name	E <sub>ox</sub> exp	E <sub>ox</sub> calc		
			TPSSh	B3LYP	B3PW91
1	Cyanomethyl diphenylcarbamodithioate	4.66	4.62	4.72	4.85
2	4-Ethoxy-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-one	5.16	5.57	5.61	5.71
3	1-Fluoro-3-isopropoxybenzene	4.59	4.79	4.82	4.94
4	Dibenzyl N,N-diethylphosphoramidite	4.75	4.13	4.01	4.17
5	2-(tert-Butyldimethylsilyl)thiophene	4.72	4.8	4.86	4.94
6	1,2-Dimethoxybenzene	4.30	4.27	4.27	4.40
7	Bis(2-cyanoethyl)phenylphosphine	4.28	4.54	4.56	4.64
8	3-(Methylsulfinyl)phenylacetic acid	5.02	4.96	5.18	5.13
9	Diphenyl-2-pyridylphosphine	4.27	4.17	4.19	4.29
10	1-Methylindole-3-carbonitrile	4.48	4.66	4.68	4.83
11	2-Acetylbenzo[b]thiophene	4.76	4.88	4.88	5.03
12	Bathocuproine	4.75	4.56	4.61	4.77
13	Diethyl-4-methylbenzylphosphonate	4.92	4.91	5.17	4.99
14	Tetraphenylcyclopentadienone	4.45	4.03	4.21	4.27
15	(Pentafluorophenyl)triethoxysilane	5.81	5.66	5.77	5.83
16	1,3-Dioxolane	5.34	5.66	5.76	5.83
17	2-Cyanoethyltrimethylsilane	5.77	5.89	5.84	5.95
18	Diphenyl carbonate	5.16	5.33	5.30	5.45

The calculated oxidation potentials (V vs. Li/Li<sup>+</sup>) vs. the experimental oxidation potentials (V vs. Li/Li<sup>+</sup>) are plotted in Figure 3. The difference value between calculated and experimental result is much large in some additives due to the previous DFT optimization. The difficulty to obtain the real stable structure of the molecule could lead to a less accurate prediction of the electronic structures.



**Figure 3.** Regression plot of calculated oxidation potentials using different functionals vs. experimental values.

The TPSSh, B3LYP, and B3PW91 functionals have regression coefficients of 0.80, 0.78, and 0.79 respectively, corresponding to a good oxidation potential prediction.<sup>61</sup> The root-mean-square deviations between the calculated and experimental oxidation potentials are 0.21, 0.22, and 0.22 V for TPSSh, B3LYP, and B3PW91, respectively, indicating a good agreement between experimental and calculated oxidation potentials.<sup>62</sup> The TPSSh results exhibit a slightly better prediction of oxidation potentials compared to the B3LYP and B3PW91 results. To the best knowledge of the authors, this is the first study that applies the TPSSh functional to the prediction of oxidation potentials in LIBs. Subsequently, the TPSSh is considered for calculating the oxidation potentials of 151 functional additives chosen according to their functional groups. The molecular formula, chemical structure,

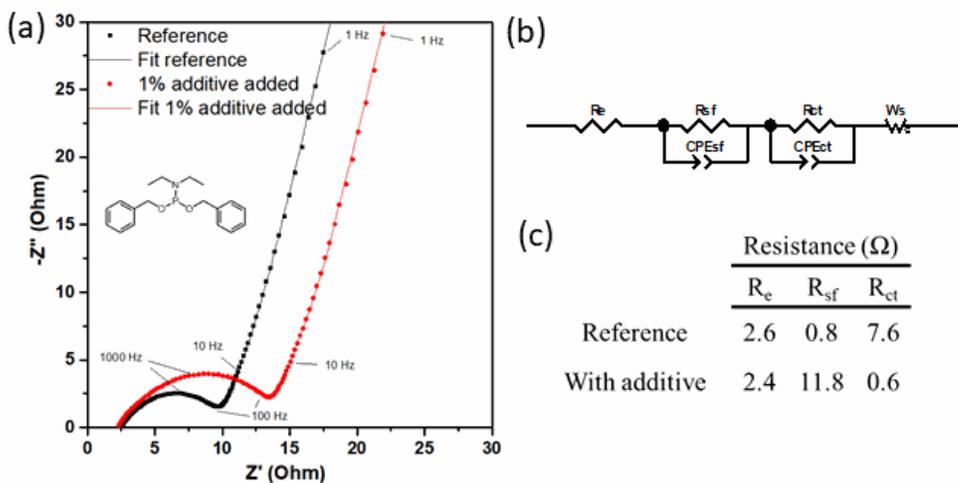
CAS registry number, and calculated oxidation potential of these additives are presented in Supplemental Material 2.

*Selection of additives and cycling:*

According to several studies, the CEI formation is related to the additive oxidation prior to the decomposition of the reference electrolyte.<sup>21,63</sup> This section presents the investigation of the effect of such additives on the capacity of coin cells. The selected additives exhibit an oxidation potential lower than 5.3 V vs. Li/Li<sup>+</sup> (the experimental oxidation potential of the reference electrolyte) and approaches the cut-off cycling voltage (4.4 V).

A total of six additives are selected for further electrochemical tests. Additive IV contains a P–N bond that could break after oxidation and connect to fluorine to suppress the decomposition of LiPF<sub>6</sub>.<sup>29</sup> Moreover, it contains a phenyl group that could enhance the reductive stability on the graphite anode.<sup>31</sup> Additive II contains a fluorocarbonate chain and can form a stable CEI film on the cathode surface.<sup>64</sup> Additive IX is a phosphine derivative with phenyl and pyridine groups; its decomposition could suppress the HF quantity in the electrolyte in the presence of pyridine. It could also interact with O<sub>2</sub> to suppress the degradation of the cathode crystalline structure of NMC532. After interacting with O<sub>2</sub>, it will form a phosphonate derivative that can stabilize LiPF<sub>6</sub> through an acid–base reaction.<sup>15,35-37</sup> Additives XII, XIV, and **85** are organic semiconductors. The aromatic structure could lead to the formation of a chemically stable surface film on the cathode.<sup>65</sup> These additives also possess electron-rich atoms that could stabilize PF<sub>5</sub> by acid–base interaction. In order to test the ability of these additives to form a stable CEI, EIS measurements and cycling at different C-rates are conducted.

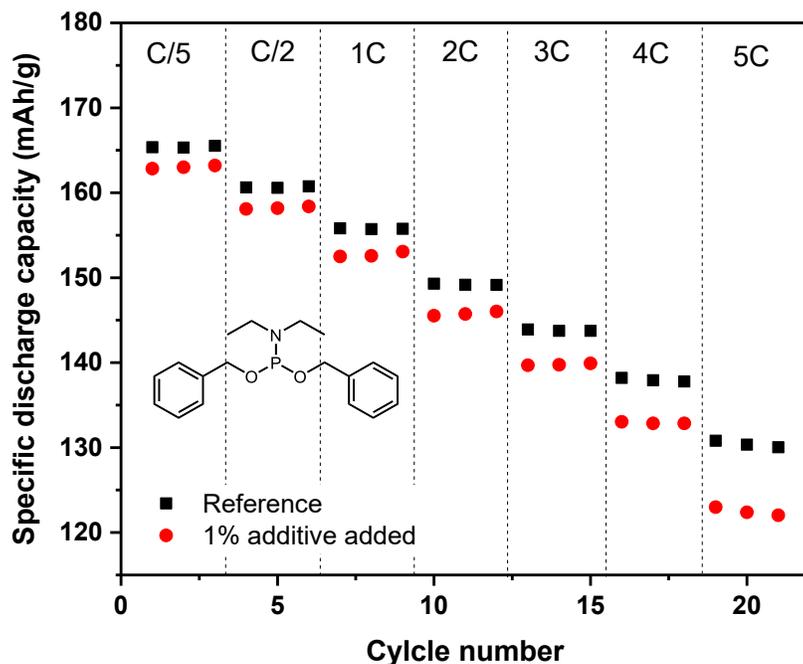
Dibenzyl N,N-diethylphosphoramidite (additive IV in Table 1) is oxidized at 4.75 V vs. Li/Li<sup>+</sup> (Figure S2) and is cycled in the Li/NMC532 coin cell to investigate the effect of this oxidation on the cell capacity. The first cycles at a low C-rate (C/24) are used to activate the cell and allow time for CEI formation (Figure S3).<sup>66</sup> A loss in capacity relative to the reference after discharging might be attributed to the side reactions that lead to CEI formation. The EIS measurement indicates that the surface film resistance increases with the presence of 1% additive vs. the reference; this corresponds to a 0.6 Ω resistance for the reference cell and 6.3 Ω with the presence of 1% additive (Figure 4).



**Figure 4** (a) Nyquist plots of half-cell NMC532 /Li with and without additive IV using 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:EMC (3:7) as the reference electrolyte at open-circuit voltage with (b) equivalent circuit and (c) resistance values.

This resistance at a high frequency is related to the interfacial resistance between the cathode and the electrolyte, confirming the passivation film formation on the cathode.<sup>67</sup> Further investigations are conducted by cycling the cell at high C-rates to determine the effect of the resistance generated by the additive on the cell capacity. The rate capabilities

exhibit a decrease in capacity at different C-rates: C/5, C/2, 1C, 2C, 3C, 4C, and 5C (Figure 5).



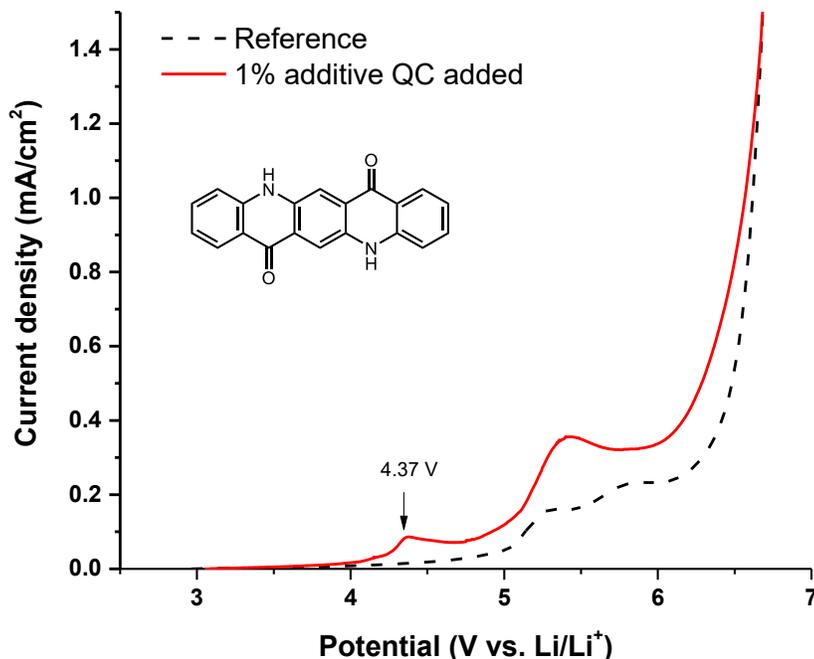
**Figure 5** Rate capabilities of half-cell NMC532/Li with and without additive IV using 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:EMC (3:7) as the reference electrolyte.

At high C-rates, the decrease in capacity with the presence of additives is more significant and attributable not only to the high resistive film formed on the cathode.<sup>68,69</sup> The other effects could be related to the undesirable interactions between the additive and electrolyte. For example, Gang Ning *et al.* attributed the capacity loss in cells (LiCoO<sub>2</sub>/C) at high C-rates to the loss in carbon active material, resulting in the increase in internal resistance, as well as the formation of a thick solid electrolyte interphase (SEI) that consumes Li<sup>+</sup>.<sup>70</sup>

Similar results are observed with the four additives tested with Li/NMC532 coin cells: 4-ethoxy-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-one (additive II), diphenyl-2-pyridylphosphine (additive

IX), bathocuproine (additive XII), and tetraphenylcyclopentadienone (additive XIV), as listed in Table 1. The increase in surface film resistance after the first three cycles is invariably related to the capacity loss of the cell with the presence of additives at different C-rates (Figures S4–S15).

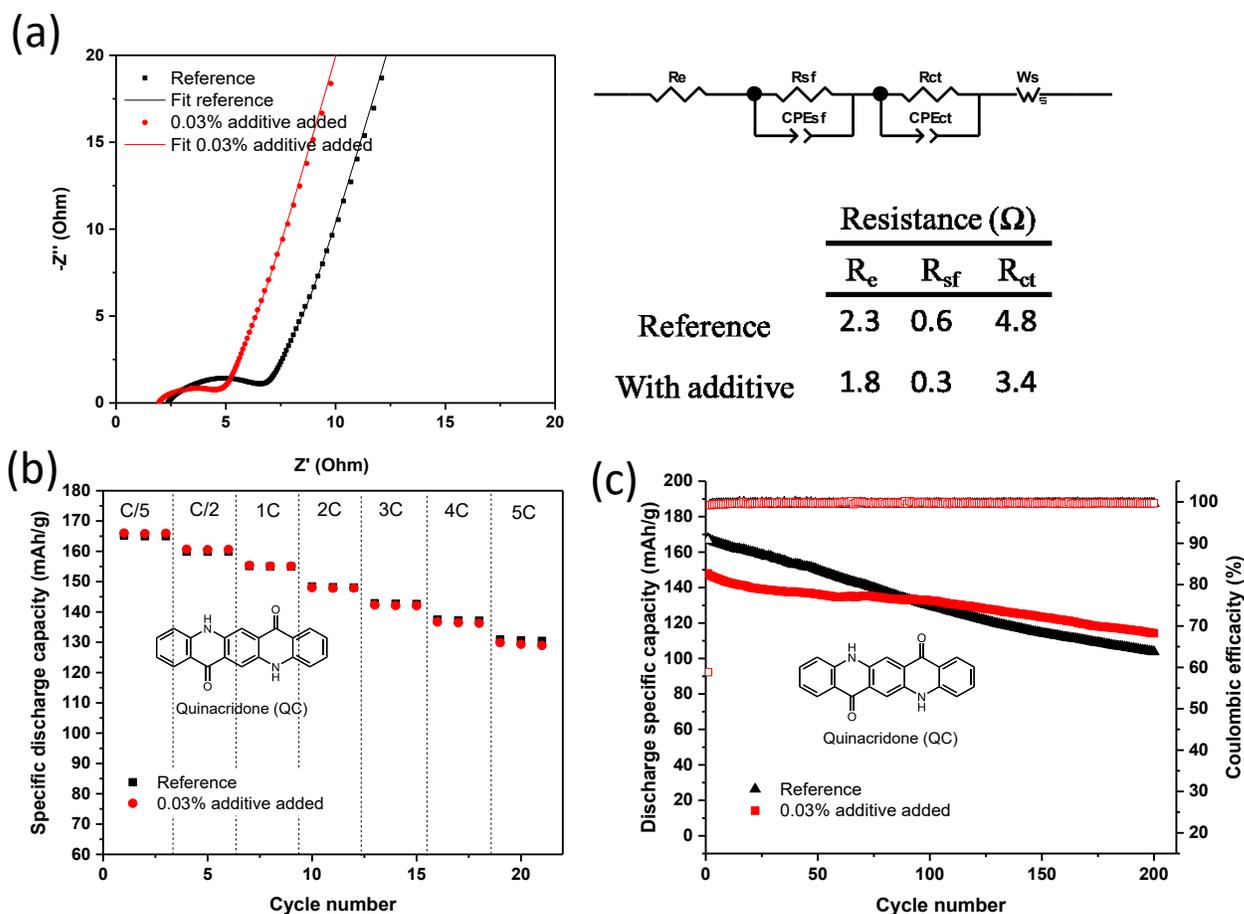
Another additive tested, quinacridone (additive **85** in Supplemental Material 2), has a calculated oxidation potential of 4.05 V vs. Li/Li<sup>+</sup>. The experimental oxidation potential measured by the LSV exhibits an oxidation at 4.37 V vs. Li/Li<sup>+</sup> corresponding to the occurrence of oxidation before that of the reference electrolyte (Figure 6).



**Figure 6** LSV oxidation curves of additive **85** using 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:EMC (3:7) solvent mixture as the reference electrolyte.

A 0.03-wt % of this additive has been tested on Li/NMC532; this corresponds to its percentage of maximum solubility in the reference electrolyte (1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:EMC

(4:3)). In the first three cycles at C/24, no capacity loss after discharge (Figure S16) is observed, and the EIS measurements show reductions in electrolyte, surface film, and charge transfer resistance corresponding to  $R_e$ ,  $R_{sf}$ , and  $R_{ct}$ , respectively (Figure 7(a)). Contrary to previous test results using additives IV, IX, XII, and XIV, which exhibit an increase in the surface film resistance, the rate capability tests for half-cells containing 0.03% of additive **85** do not show any significant capacity loss even at high C rates (Figure 7(b)). This may be attributed to the formation of a stable film with a low interfacial resistance because of the aromatic structure of the additive.<sup>65</sup> Furthermore, its concentration could have an important effect on capacity retention because the addition of a non-carbonate component to the carbonate-based electrolyte could affect ionic conductivity, interfacial resistance, and compatibility with electrode materials.<sup>44,45</sup> For further investigation, the stability of additive **85** is tested on a graphite/NMC532 full coin-cell for 200 cycles. As shown in Figure 7(c), a better capacity retention is obtained (77% with additive vs. 62% without additive) after 200 cycles at 1C with 0.03% of additive **85** in the electrolyte. In a full cell, this additive not only performs at a high voltage but also exhibits good compatibility with graphite. The use of a low concentration of this additive could aid in forming a thinner surface film that enhances capacity retention at a high voltage. Furthermore, the high electronic delocalization in the structure of additive **85** could lead to the formation of an interfacial film with less electronic resistance.<sup>71</sup>



**Figure 7** Electrochemical tests for additive **85** using 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:EMC (3:7) as the reference electrolyte. (a) Nyquist plots of half-cell NMC532/Li with and without additive **85** at open-circuit voltage with equivalent circuit and resistance values; (b) Rate capabilities of half-cell NMC532/Li with and without additive **85**; (c) Cycling performance at 1C in Gr/NMC532 coin cells.

The formation of a stable CEI is related to several parameters: (1) additive oxidation prior to the oxidation of electrolyte solvents; (2) chemical stability of additive in the electrolyte; (3) stability of species forming the surface film; (4) additive compatibility with other battery materials, such as the anode.<sup>72</sup> Even after the surface has formed on the cathode, it should be able to conduct Li<sup>+</sup> efficiently with minimal interfacial resistance. The additive could also enhance the battery stability through other effects, e.g., stabilizing LiPF<sub>6</sub> and scavenging harmful products, such as HF, O<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O, depending on its functional group.

In this work, the importance of additive selection based on their functional groups and oxidation potentials is demonstrated. Resistance measurements are also performed to identify CEI-forming additives that can improve cell performance. If the formed CEI is extremely thick and resistive (i.e., less ionically conductive), then it will block the insertion of lithium ions into the electrode, leading to a reduction in cell capacity. This information could provide further insights into the design of functional additives in high-voltage LIB applications. The DFT calculations are applied to predict the oxidation potential and select the appropriate functional additive for CEI formation. Other parameters, such as the resistance, composition, and thickness of the formed film, remain difficult to predict by means of calculations; accordingly, experimental tests are necessary for their evaluation.

## 2.6. Conclusion

In this work, a better selection of functional additives for the CEI formation in Li-ion batteries is proposed. To predict the oxidation potentials of 151 molecules, which are selected according to their functional groups, DFT calculations are performed. The DFT method is validated by comparing the experimental and calculated oxidation potentials for 18 additives. After this selection, dibenzyl N,N-diethylphosphoramidite (additive IV), 4-ethoxy-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-one (additive II), diphenyl-2-pyridylphosphine (additive IX), bathocuproine (additive XII), tetraphenylcyclopentadienone (additive XIV), and quinacridone (additive **85**) are tested on Li/NMC532 for the cycling and impedance study. The increase in surface film resistance yielded by each selected additive is observed to be related to the capacity loss of the half-cell. It is found that the use of 0.03% of additive **85** can reduce the surface film resistance in half-cells. When tested on full cells of Gr/NMC532, additive **85** can improve the capacity retention from 62% to 77% after 200

cycles at 1C in the range 2.75–4.4 V. The prediction of the oxidation potential of functional additives cannot guarantee the selection of CEI-forming additives. Combined with an experimental study of the surface film resistance, the calculations could aid in the better selection, development, and design of potential functional electrolyte additives for high-voltage Li-ion batteries.

## **2.7. Reconnaissance**

This work was supported by Hydro-Québec and Université de Sherbrooke. The authors would like to thank Pr. Armand Soldera, Dr. Abdelbast Guerfi and Dr. Nicolas Delaporte for their valuable recommendations. The authors also thank Catherine Gagnon, Marie-Josée Vigeant, and Julie Hamel-Pâquet for their technical support.

## 2.8. Références

1. M. Armand and J. Tarascon, *Nature*, **451**, 652–657 (2008).
2. V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, and D. Aurbach, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 3243–3262 (2011).
3. N. Feature, *Nature*, **507**, 26–28 (2014).
4. J. M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, **414**, 359–67 (2001).
5. L. Chen, X. Fan, E. Hu, X. Ji, J. Chen, S. Hou, T. Deng, J. Li, D. Su, X. Yang, and C. Wang, *Chem*, **5**, 896–912 (2019).
6. S. Tan, Y. J. Ji, Z. R. Zhang, and Y. Yang, *ChemPhysChem*, **15**, 1956–1969 (2014).
7. W. Zhao, Y. Ji, Z. Zhang, M. Lin, Z. Wu, X. Zheng, Q. Li, and Y. Yang, *Curr. Opin. Electrochem.*, **6**, 84–91 (2017).
8. X. Zuo, X. Deng, X. Ma, J. Wu, H. Liang, and J. Nan, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 14725–14733 (2018).
9. H. Wang, D. Sun, X. Li, W. Ge, B. Deng, M. Qu, and G. Peng, *Electrochim. Acta*, **254**, 112–122 (2017).
10. N. von Aspern, S. Röser, B. Rezaei Rad, P. Murmann, B. Streipert, X. Mönnighoff, S. D. Tillmann, M. Shevchuk, O. Stubbmann-Kazakova, G. V. Rösenthaller, S. Nowak, M. Winter, and I. Cekic-Laskovic, *J. Fluor. Chem.*, **198**, 24–33 (2017).
11. L. Imholt, S. Röser, M. Börner, B. Streipert, B. R. Rad, M. Winter, and I. Cekic-

- Laskovic, *Electrochim. Acta*, **235**, 332–339 (2017).
12. T. Yim, S. H. Jang, and Y. K. Han, *J. Power Sources*, **372**, 24–30 (2017).
13. W. Zhao, G. Zheng, M. Lin, W. Zhao, D. Li, X. Guan, Y. Ji, G. F. Ortiz, and Y. Yang, *J. Power Sources*, **380**, 149–157 (2018).
14. P. Dong, D. Wang, Y. Yao, X. Li, Y. Zhang, J. Ru, and T. Ren, *J. Power Sources*, **344**, 111–118 (2017).
15. S. S. Zhang, **162**, 1379–1394 (2006).
16. E. Peled, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 2047 (1979).
17. S. Tan, Y. J. Ji, Z. R. Zhang, and Y. Yang, *ChemPhysChem*, **15**, 1956–1969 (2014).
18. K. Xu, *Chem. Rev.*, **114**, 11503–11618 (2014).
19. Y. Lin, J. Li, L. Xing, Y. Liao, M. Xu, X. Liu, and W. Li, *Ionics (Kiel)*, **24**, 661–670 (2018).
20. Y. M. Song, J. G. Han, S. Park, K. T. Lee, and N. S. Choi, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 9506–9513 (2014).
21. T. Yim, S. Woo, S. H. Lim, W. Cho, J. H. Song, Y. Han, and Y. Kim, *J. Mater. Chem. A Mater. energy Sustain.*, **3**, 6157–6167 (2015).
22. O. Borodin, W. Behl, and T. R. Jow, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 8661–8682 (2013).
23. L. Cheng, R. S. Assary, X. Qu, A. Jain, S. P. Ong, N. N. Rajput, K. Persson, and L. A. Curtiss, *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 283–291 (2015).

24. R. L. McCreery, *Chem. Rev.*, **108**, 2646–2687 (2008).
25. M. D. Bhatt, M. Cho, and K. Cho, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, **20** (2012).
26. M. Schmidt et al., *J. Comput. Chem.*, **14**, 1347–1363 (1993).
27. M. W. Gordon, M. S.; Schmidt, in *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years*, C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, and G. E. Scuseria, Editors, p. 1167–1189, Elsevier, Amsterdam (2005).
28. B. Vincenzo, C. Maurizio, and T. Jacopo, *J. Comput. Chem.*, **19**, 404–417 (1998).
29. S. Chen, G. Zhong, X. Cao, Y. Gao, Y. Jin, A. Wu, Z. Gong, R. Fu, Y. Zhao, and Y. Yang, *ECS Electrochem. Lett.*, **2**, A115–A117 (2013).
30. D. Joon, D. Im, Y. Ryu, S. Lee, J. Yoon, J. Lee, W. Choi, I. Jung, S. Lee, and S. Doo, *J. Power Sources*, **243**, 831–835 (2013).
31. Y. E. Hyung, D. R. Vissers, and K. Amine, *Lithium-Ion Batter. Sci. Technol.*, **119–121**, 383–387 (2003).
32. K. Xu, S. Zhang, J. L. Allen, and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A170 (2003).
33. K. Xu, S. Zhang, J. L. Allen, and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A1079 (2002).
34. H. Ota, A. Kominato, W. J. Chun, E. Yasukawa, and S. Kasuya, *J. Power Sources*, **119–121**, 393–398 (2003).
35. F. M. Wang, S. A. Pradanawati, N. H. Yeh, S. C. Chang, Y. T. Yang, S. H. Huang, P. L. Lin, J. F. Lee, H. S. Sheu, M. L. Lu, C. K. Chang, A. Ramar, and C. H. Su, *Chem.*

*Mater.*, **29**, 5537–5549 (2017).

36. M. Nie, J. Xia, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A1186–A1195 (2015)

37. B. Liao, X. Hu, M. Xu, H. Li, L. Yu, W. Fan, L. Xing, Y. Liao, and W. Li, *J. Phys. Chem. Lett.*, **9**, 3434–3445 (2018).

38. Y. M. Lee, K. M. Nam, E. H. Hwang, Y. G. Kwon, D. H. Kang, S. S. Kim, and S. W. Song, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 10631–10639 (2014).

39. L. Y. Xing, M. Hu, Q. Tang, J. P. Wei, X. Qin, and Z. Zhou, *Electrochim. Acta*, **59**, 172–178 (2012).

40. A. Abouimrane, S. A. Odom, H. Tavassol, M. V. Schulmerich, H. Wu, R. Bhargava, A. A. Gewirth, J. S. Moore, and K. Amine, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, 268–271 (2013).

41. H. B. Lin, W. Z. Huang, H. B. Rong, S. W. Mai, J. N. Hu, L. D. Xing, M. Q. Xu, and W. S. Li, *J. Solid State Electrochem.*, **19**, 1123–1132 (2015).

42. K. S. Lee, Y. K. Sun, J. Noh, K. S. Song, and D. W. Kim, *Electrochem. Commun.*, **11**, 1900–1903 (2009).

43. N. Oyama, T. Sarukawa, Y. Mochizuki, T. Shimomura, and S. Yamaguchi, *J. Power Sources*, **189**, 230–239 (2009).

44. Y. Zhu, X. Luo, H. Zhi, Y. Liao, L. Xing, M. Xu, X. Liu, K. Xu, and W. Li, *J. Mater. Chem. A*, 10990–11004 (2018).

45. X. Li, W. Li, L. Chen, Y. Lu, Y. Su, L. Bao, J. Wang, R. Chen, S. Chen, and F. Wu, *J. Power Sources*, **378**, 707–716 (2018).

46. H. Zhi, L. Xing, X. Zheng, K. Xu, and W. Li, *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**, 6048–6052 (2017).
47. Y. Kim, H. Lee, and H. Song, (2014).
48. X. Yang, Y. Chen, C. Liu, D. Liu, and Y. Zhang, 1–7 (2013).
49. N. P. W. Pieczonka, V. Borgel, B. Ziv, N. Leifer, V. Dargel, D. Aurbach, J. H. Kim, Z. Liu, X. Huang, S. A. Krachkovskiy, G. R. Goward, I. Halalay, B. R. Powell, and A. Manthiram, *Adv. Energy Mater.*, **5** (2015).
50. H. Lyu, Y. Li, C. J. Jafta, C. A. Bridges, H. M. Meyer, A. Borisevich, M. Parans, S. Dai, X. Sun, C. S. Division, O. Ridge, O. Bethel, V. Road, and O. Ridge, *J. Power Sources*, **412**, 527–535 (2019).
51. R. Zhou, J. Huang, S. Lai, J. Li, F. Wang, Z. Chen, W. Lin, C. Li, J. Wang, and J. Zhao, *Sustain. Energy Fuels*, **2**, 1481–1490 (2018).
52. B. Deng, H. Wang, W. Ge, X. Li, X. Yan, T. Chen, M. Qu, and G. Peng, *Electrochim. Acta*, **236**, 61–71 (2017).
53. X. Zuo, X. Deng, X. Ma, J. Wu, H. Liang, and J. Nan, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 14725–14733 (2018).
54. X. Zheng, X. Wang, X. Cai, L. Xing, M. Xu, Y. Liao, X. Li, and W. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 30116–30125 (2016).
55. E. G. Leggesse and J. C. Jiang, *J. Phys. Chem. A*, **116**, 11025–11033 (2012).
56. M. S. Park, Y. S. Kang, D. Im, S. G. Doo, and H. Chang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*,

16, 22391–22398 (2014).

57. Y. K. Han, J. Jung, S. Yu, and H. Lee, *J. Power Sources*, **187**, 581–585 (2009).

58. Y.-K. Han, J. Yoo, and T. Yim, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 10900–10909 (2015).

59. V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, and J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.*, **121**, 11507 (2004).

60. K. Xu, *Chem. Rev.*, **104**, 4303–4417 (2004).

61. P. M. Tagade, S. P. Adiga, M. S. Park, S. Pandian, K. S. Hariharan, and S. M. Kolake, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 11322–11333 (2018).

62. R. L. Wang, C. Buhrmester, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, 445–449 (2006).

63. Y. Liu, K. Wang, Y. Lin, Y. Zhu, W. Tu, M. Xu, X. Liu, B. Li, and W. Li, *Electrochim. Acta*, **256**, 307–315 (2017).

64. L. Hu, Z. Zhang, and K. Amine, *Electrochem. commun.*, **35**, 76–79 (2013).

65. K. Abe, T. Takaya, H. Yoshitake, Y. Ushigoe, M. Yoshio, and H. Wang, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, 462–465 (2004).

66. J. Pires, A. Castets, L. Timperman, J. Santos-Peña, E. Dumont, S. Levasseur, C. Tessier, R. Dedryvère, and M. Anouti, *J. Power Sources*, **296**, 413–425 (2015).

67. D. Pritzl, A. E. Bumberger, M. Wetjen, S. Solchenbach, H. A. Gasteiger, and J. Landesfeind, **166**, 582–590 (2019).

68. T. W. Lim, C. W. Park, S. R. White, and N. R. Sottos, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 40244–40251 (2017).
69. L. Hamenu, A. Madzvamuse, L. Mohammed, Y. M. Lee, J. M. Ko, C. Y. Bon, S. J. Kim, W. Il Cho, Y. G. Baek, and J. Park, *J. Ind. Eng. Chem.*, **53**, 241–246 (2017).
70. G. Ning, B. Haran, and B. N. Popov, **117**, 160–169 (2003).
71. H. Gao, F. Maglia, P. Lamp, K. Amine, and Z. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 44542–44549 (2017).
72. K. Abe, Y. Ushigoe, H. Yoshitake, and M. Yoshio, **153**, 328–335 (2006).

## 2.9. Information supplémentaire

### *Supplemental Material 1*

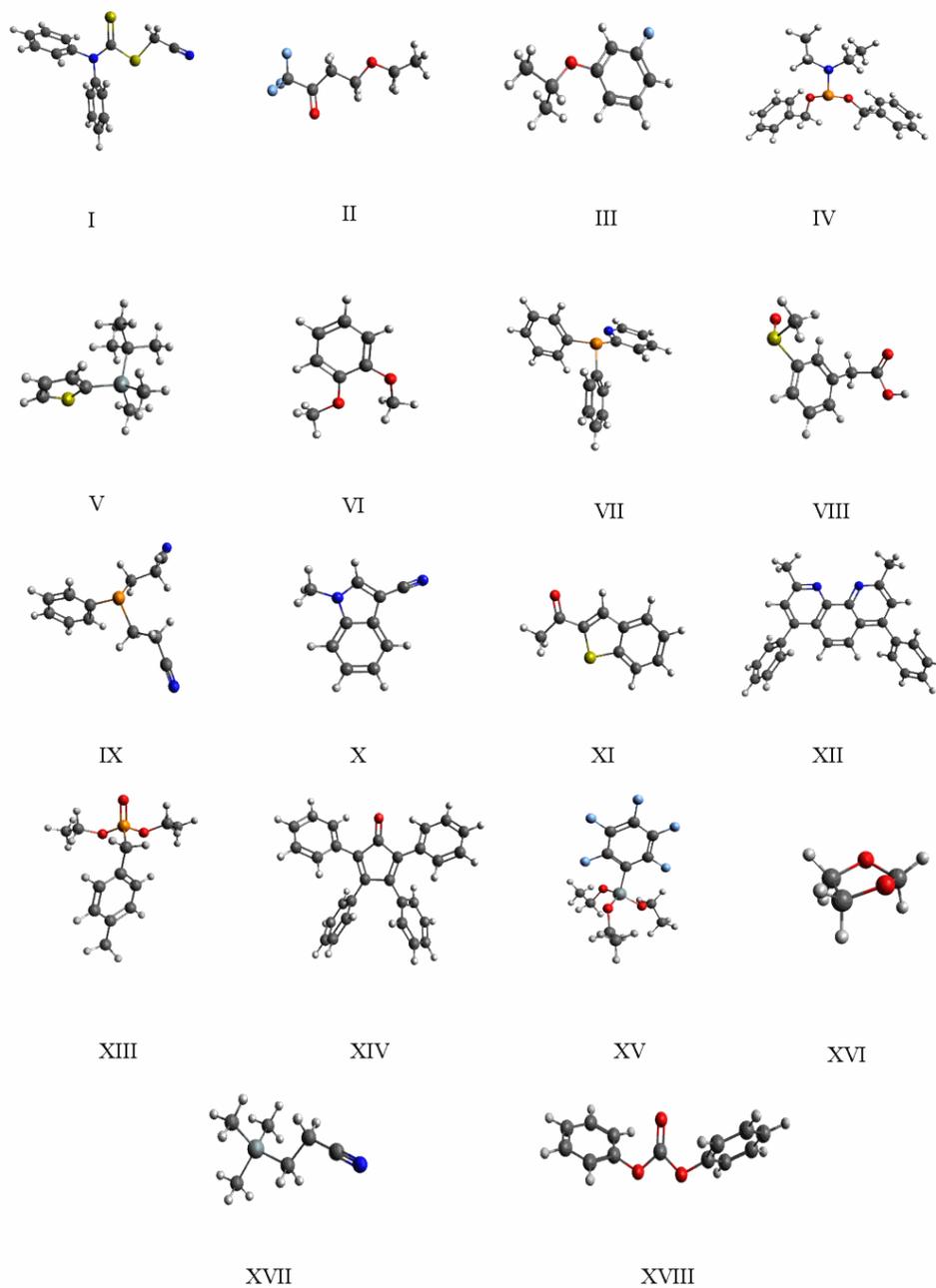
#### **Combination of density functional theory calculations and electrochemical study for improved selection of functional additives for Li-ion batteries**

Zaynab Khodr<sup>1,2</sup>, Charlotte Mallet<sup>2</sup>, Jean-Christophe Daigle<sup>2</sup>, Zimin Feng<sup>2</sup>, Kamyab Amouzegar<sup>2</sup>, Jérôme Claverie<sup>1</sup> and Karim Zaghib<sup>2,\*</sup>

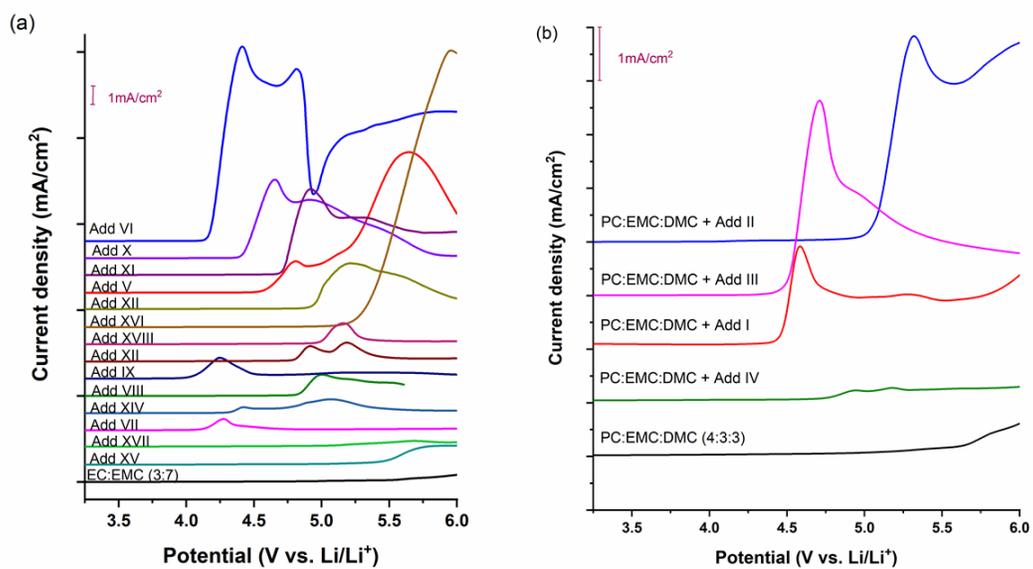
<sup>1</sup> Department of Chemistry, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Canada

<sup>2</sup> Center of Excellence in Transportation Electrification and Energy Storage (CETEES), Hydro-Québec, Varennes, Canada

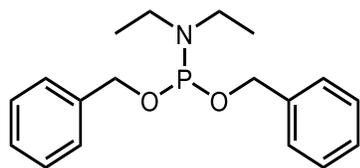
\*Zaghib.Karim@hydro.qc.ca



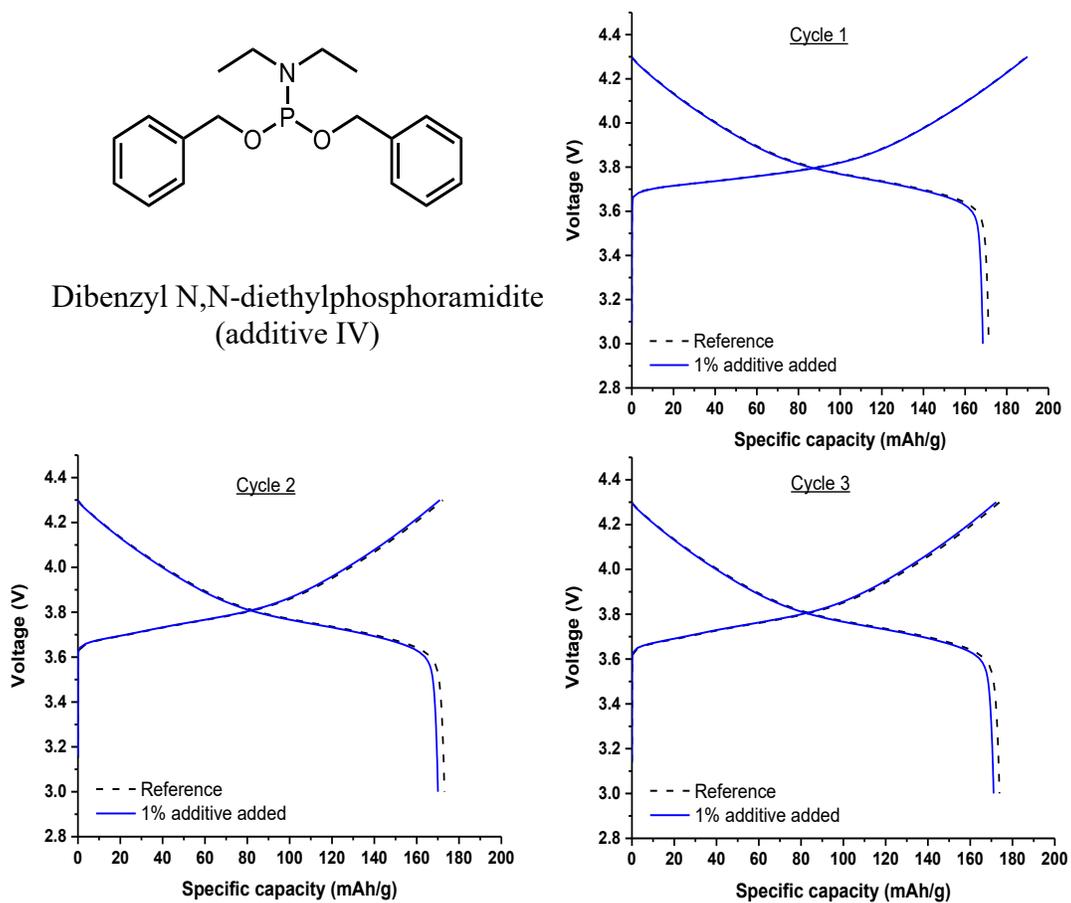
**Figure S1** 3D molecular structures of additives used for benchmarking.



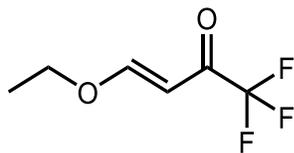
**Figure S2** LSV oxidation curves of tested additives using 1 M LiPF<sub>6</sub> in PC:EMC:DMC (4:3:3) or EC:EMC (3:7) solvent mixture as the reference electrolyte.



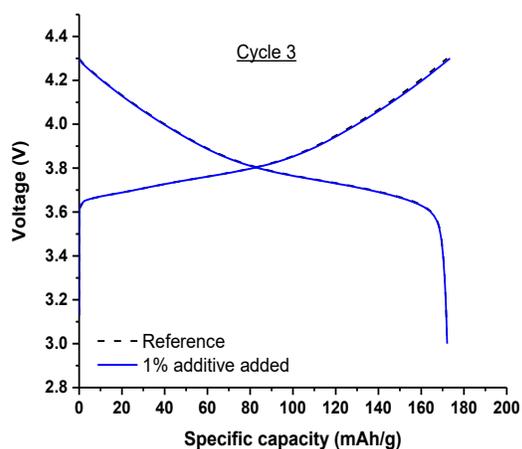
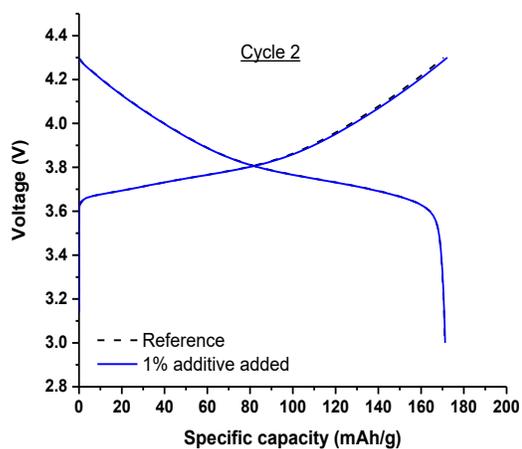
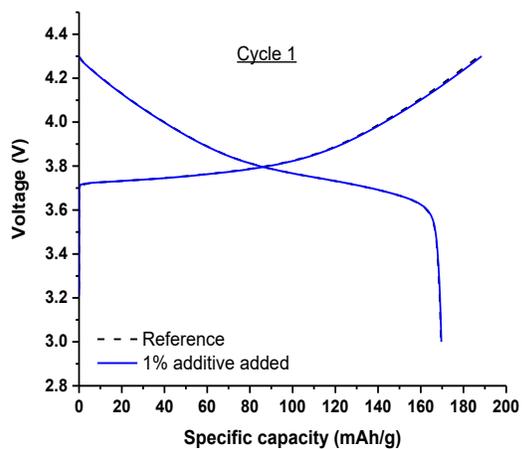
Dibenzyl N,N-diethylphosphoramidite  
(additive IV)



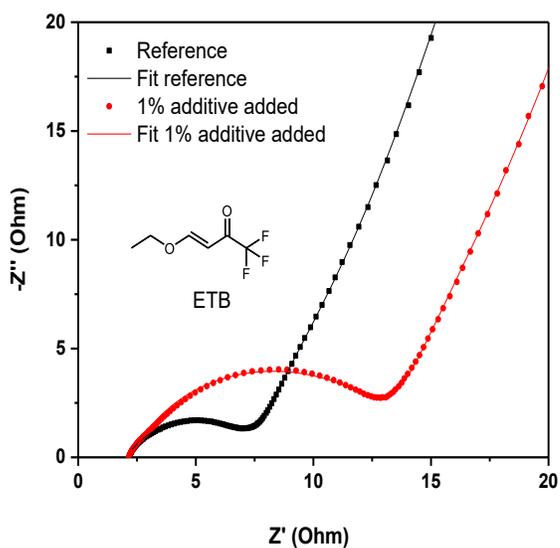
**Figure S3** First three cycles at C/24 of half-cell NMC532/Li with and without additive IV using 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:EMC (3:7) as the reference electrolyte.



4-Ethoxy-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-one  
(additive II)

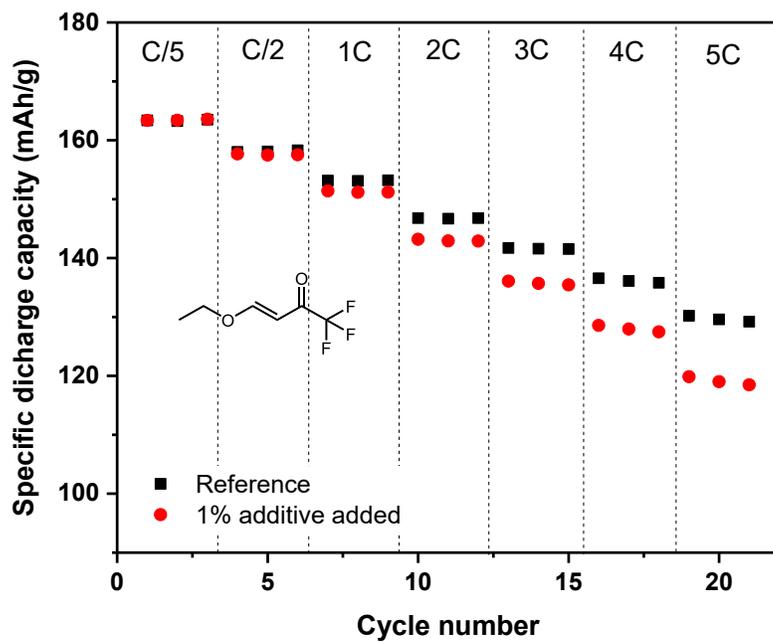


**Figure S4** First three cycles at C/24 of half-cell NMC532/Li with and without additive II using 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:EMC (3:7) as the reference electrolyte.

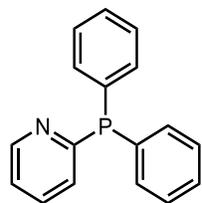


	Resistance ( $\Omega$ )		
	$R_e$	$R_{sf}$	$R_{ct}$
Reference	2.1	2.9	5.6
With additive	2.3	11.3	2.0

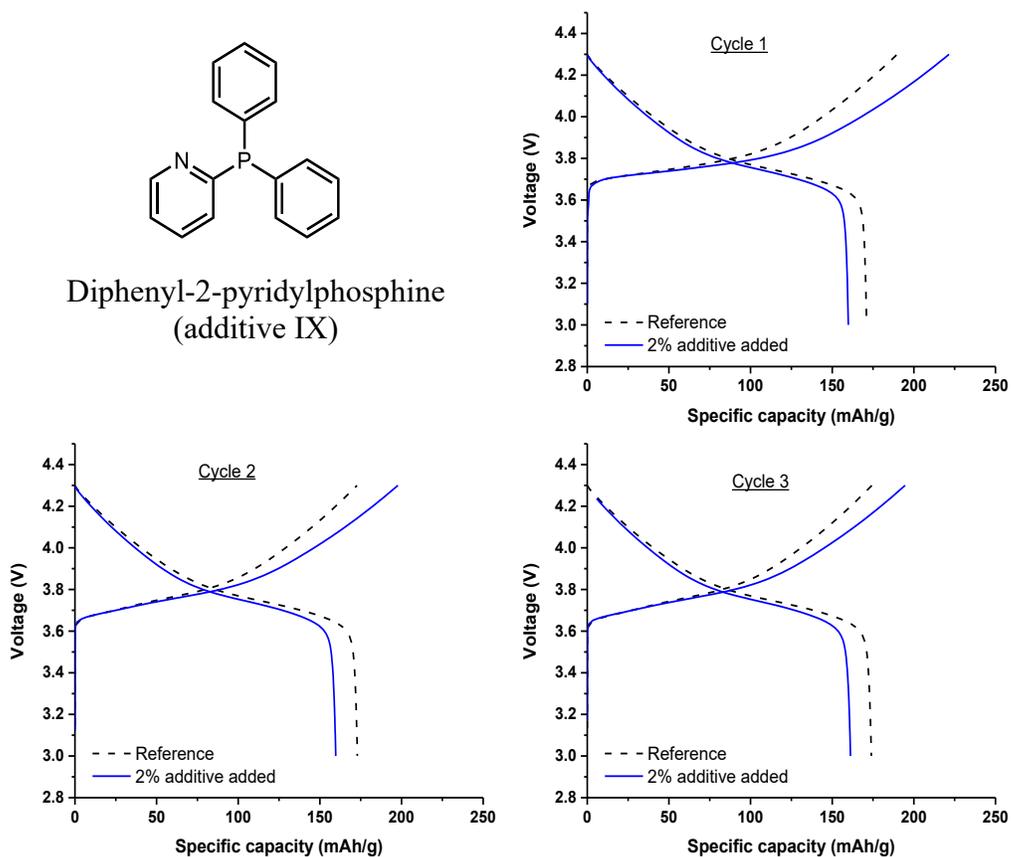
**Figure S5** Nyquist plots of half-cell NMC532/Li with and without additive II using 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:EMC (3:7) as the reference electrolyte in open-circuit voltage with equivalent circuit and resistance values.



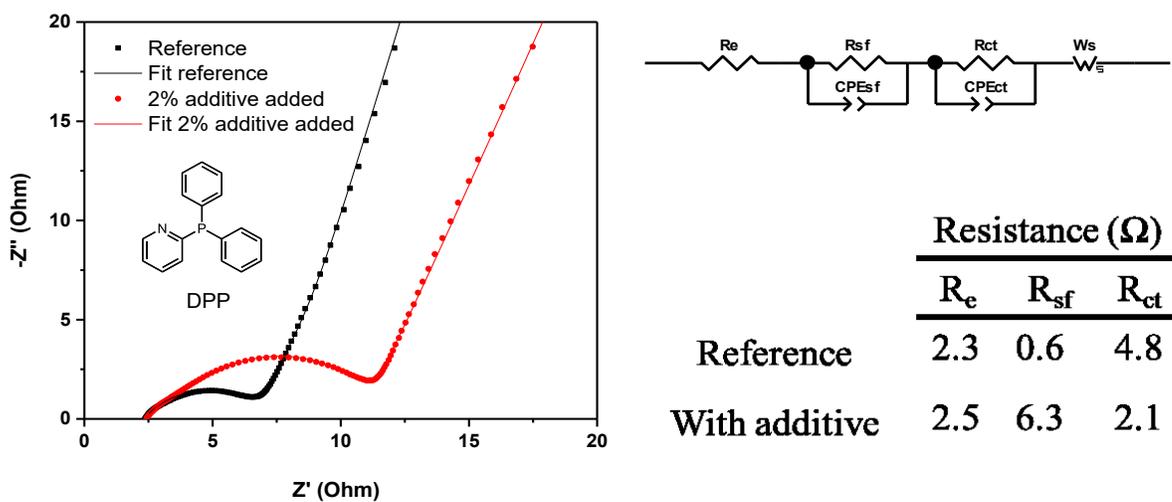
**Figure S6** Rate capabilities of half-cell NMC532/Li with and without additive II using 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:EMC (3:7) as the reference electrolyte.



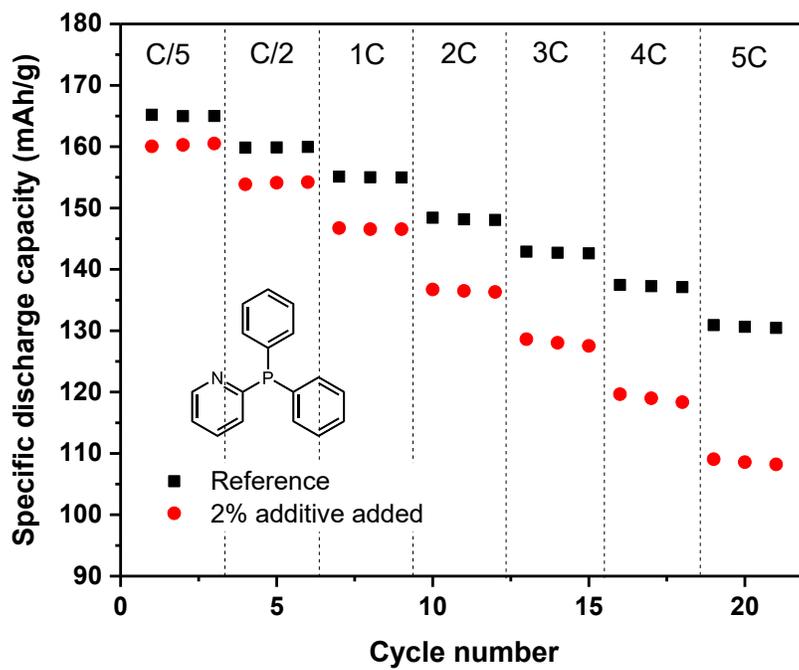
Diphenyl-2-pyridylphosphine  
(additive IX)



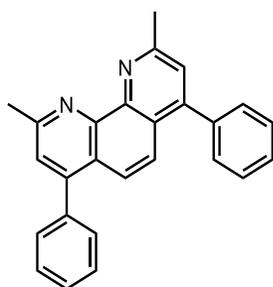
**Figure S7** First three cycles at C/24 of half-cell NMC532/Li with and without additive IX using 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC: EMC (3:7) as the reference electrolyte.



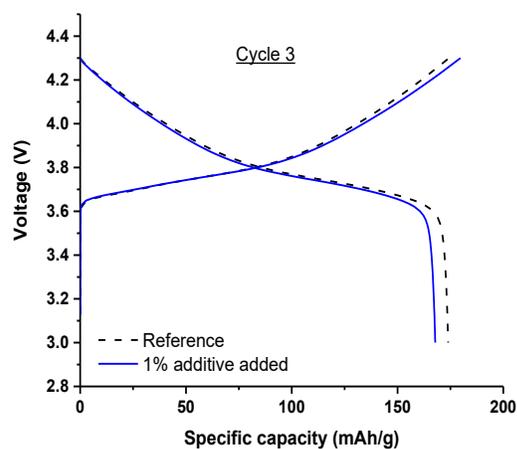
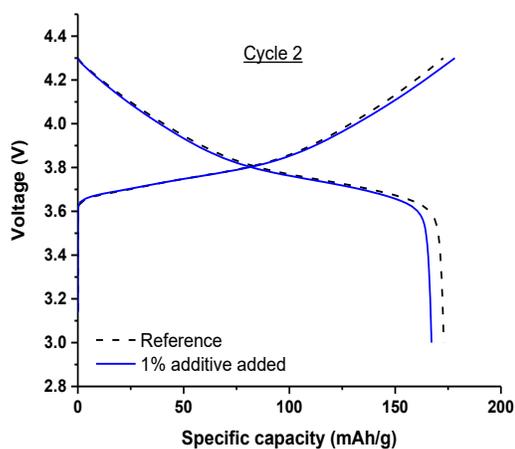
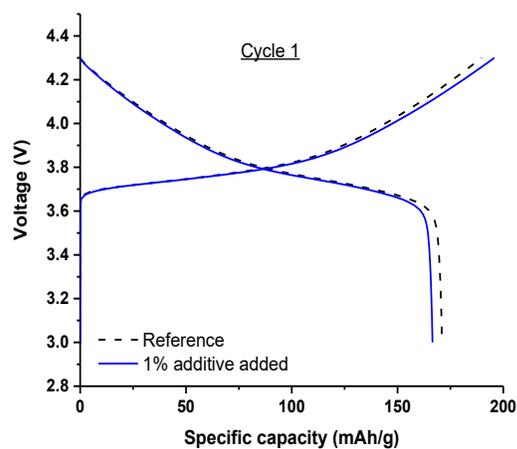
**Figure S8** Nyquist plots of half-cell NMC532/Li with and without additive IX using 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:EMC (3:7) as the reference electrolyte at open-circuit voltage with equivalent circuit and resistance values.



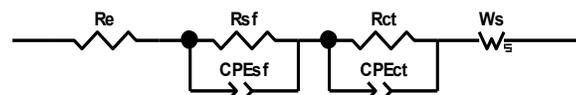
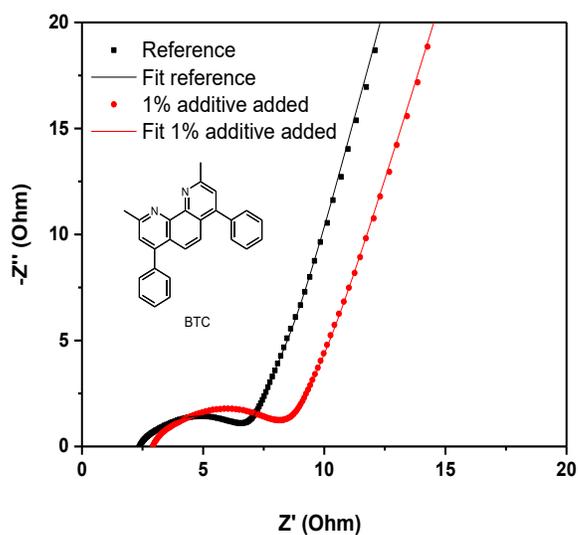
**Figure S9** Rate capabilities of half-cell NMC532/Li with and without additive IX using 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC: EMC (3:7) as the reference electrolyte.



Bathocuproine  
(additive XII)

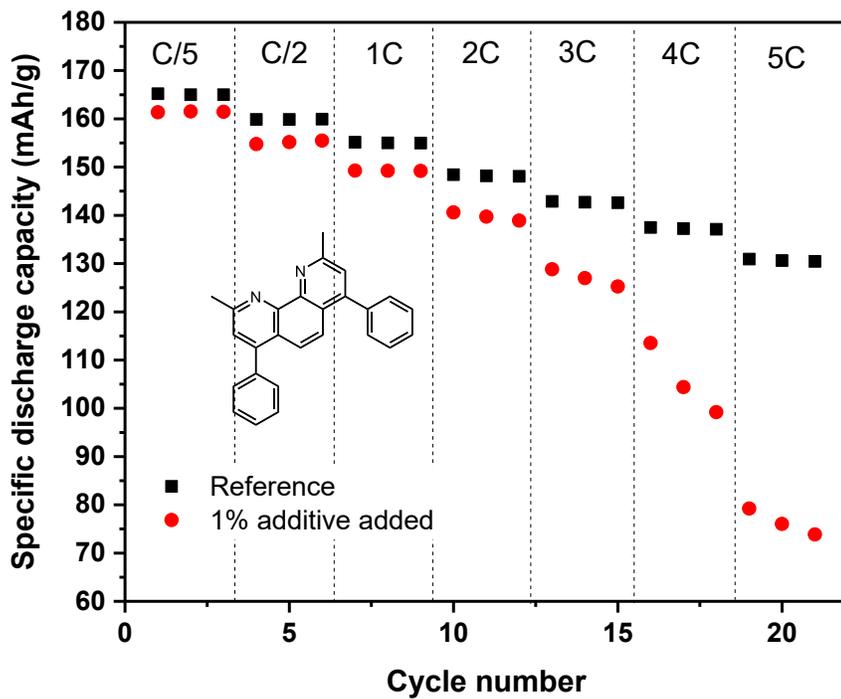


**Figure S10** First three cycles at C/24 of half-cell NMC532/Li with and without additive XII using 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:EMC (3:7) as the reference electrolyte.

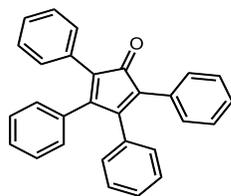


	Resistance ( $\Omega$ )		
	$R_e$	$R_{sf}$	$R_{ct}$
Reference	2.3	0.6	4.8
With additive	2.9	0.7	5.7

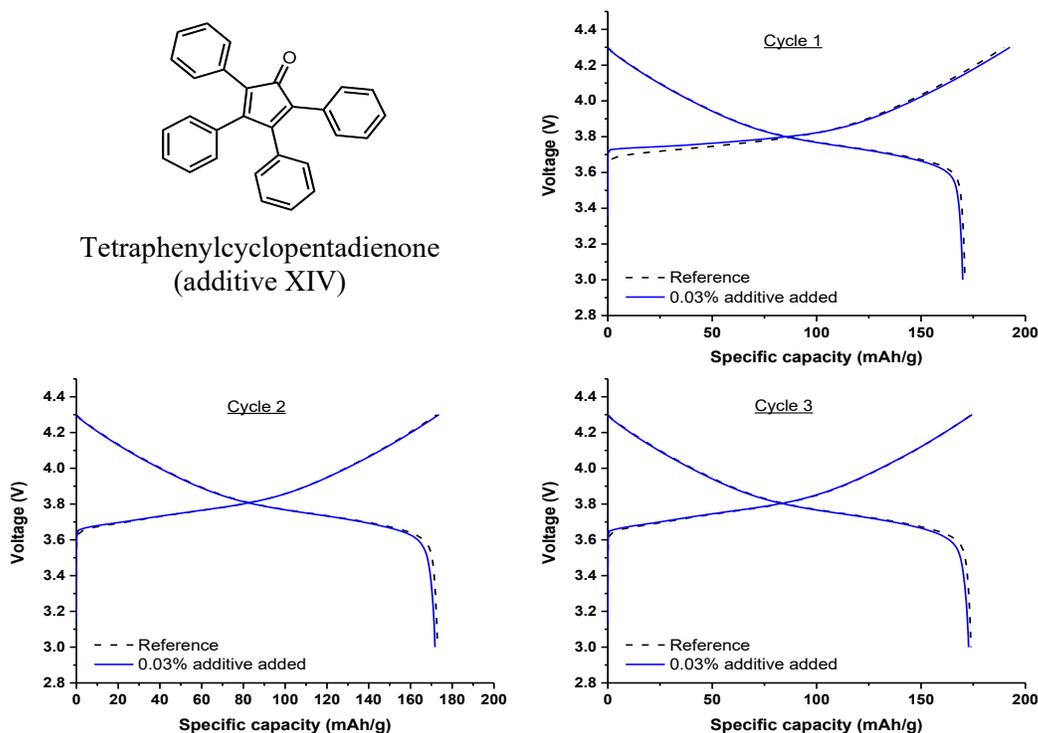
**Figure S11** Nyquist plots of half-cell NMC532/Li with and without additive XII using 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:EMC (3:7) as the reference electrolyte at open-circuit voltage with equivalent circuit and resistance values.



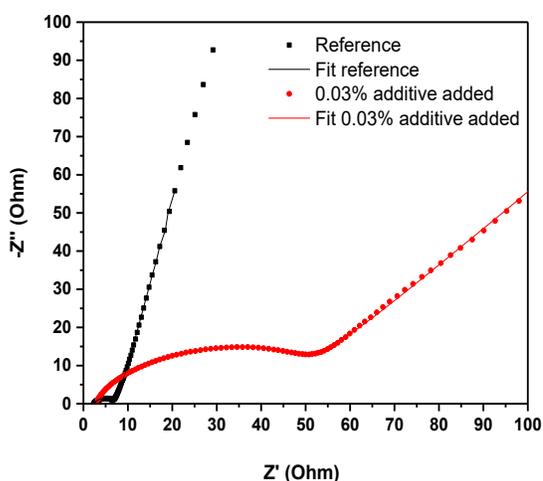
**Figure S12** Rate capabilities of half-cell NMC532/Li with and without additive XII using 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:EMC (3:7) as the reference electrolyte.



Tetraphenylcyclopentadienone  
(additive XIV)

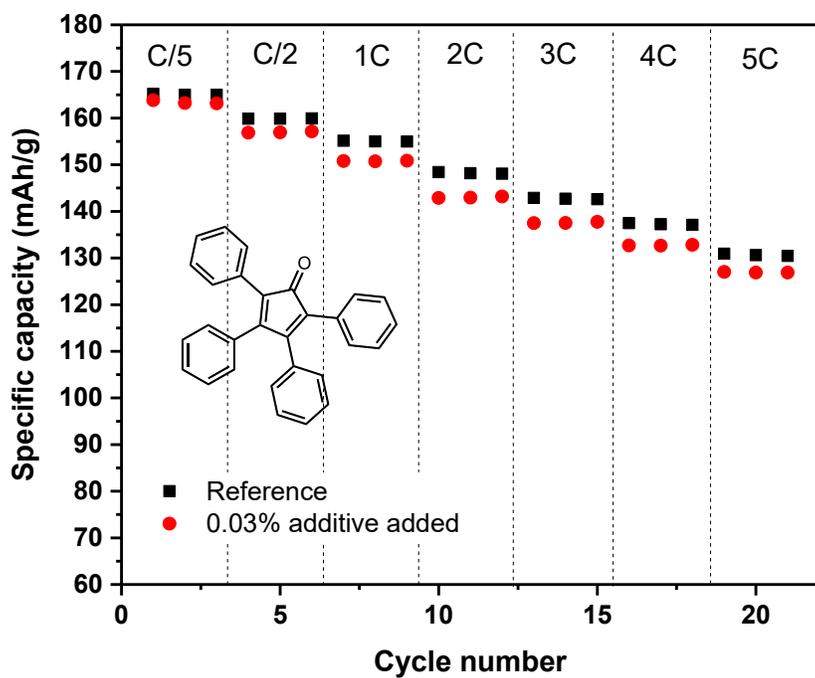


**Figure S13** First three cycles at C/24 of half-cell NMC532/Li with and without additive XIV using 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:EMC (3:7) as the reference electrolyte.



	Resistance ( $\Omega$ )		
	$R_e$	$R_{sf}$	$R_{ct}$
Reference	2.3	0.6	4.8
With additive	2.4	31.3	9.7

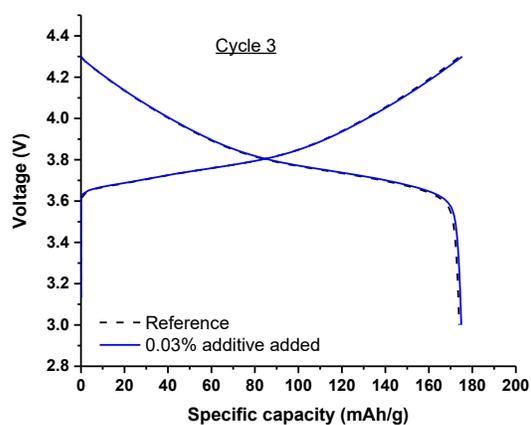
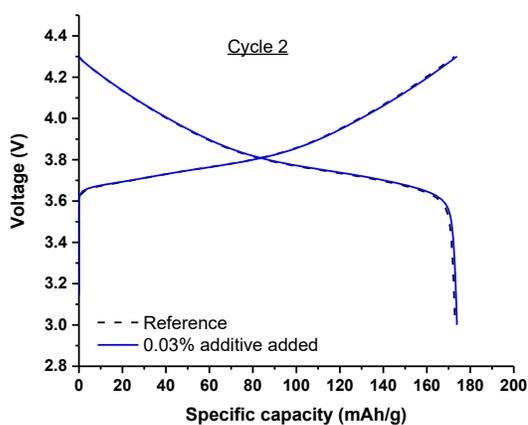
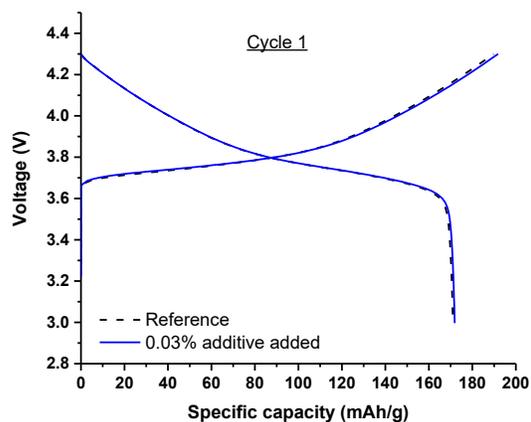
**Figure S14** Nyquist plots of half-cell NMC532/Li with and without additive XIV using 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:EMC (3:7) as the reference electrolyte at open-circuit voltage with equivalent circuit and resistance values.



**Figure S15** Rate capabilities of half-cell NMC 532/Li with and without additive XIV using 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:EMC (3:7) as the reference electrolyte.



Quinacridone  
(additive **85**)

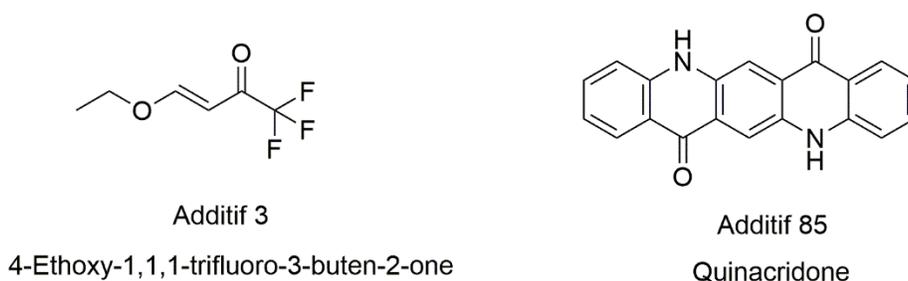


**Figure S16** First three cycles at C/24 of half-cell NMC532/Li with and without additive **85** using 1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:EMC (3:7) as the reference electrolyte.

## CHAPITRE 3 : PROTOCOLE DE CYCLAGE

Dans ce chapitre, le protocole suivi pour tester les additifs sera présenté. Au début, la conductivité des électrolytes en présence d'additifs est mesurée. Sa comparaison avec la conductivité de l'électrolyte de base permet de prévenir l'utilisation d'un additif qui diminue largement la conductivité ionique dans la pile. Ensuite, la technique d'assemblage de la pile est présentée en détails afin de tester les additifs. La troisième partie constitue une présentation des cyclages en demi-piles. Les demi-piles sont constituées du lithium métal comme anode et du NCM523 comme cathode. Leur utilisation en cyclage permet d'étudier l'effet de l'additif sur la cathode. Finalement, les cyclages en piles complètes (NCM523/graphite) sont présentés pour étudier la stabilité des piles en présence de l'additif.

Les résultats des additifs 3 et 85 seront présentés à titre de comparaison et d'analyse des résultats obtenus. L'additif 85 a affecté positivement la rétention de la capacité de la pile NCM523/graphite alors que l'ajout de l'additif 3 a diminué sa rétention de la capacité. Les structures et les noms des additifs sont présentés dans la Figure 26.

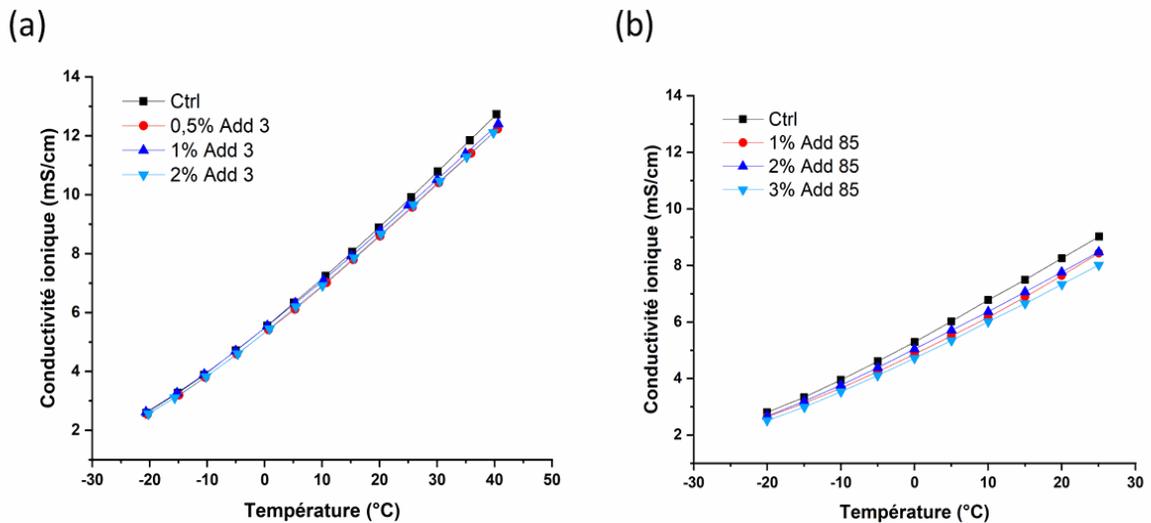


**Figure 26** Représentation des structures moléculaires et des noms des additifs 3 et 85

### 3.1. Conductivité

La conductivité ionique dans l'électrolyte est directement reliée au déplacement des ions lithium. Son étude permet de quantifier le pourcentage d'additif qu'il faut ajouter dans l'électrolyte sans dégrader considérablement sa conductivité ionique. Selon Y. Zhu *et al.*, l'ajout d'un composant non-carbonate à un électrolyte à base de carbonate va dégrader sa conductivité ionique.<sup>53</sup> Le changement de la température affecte aussi la conductivité ionique de l'électrolyte liquide. Ce dernier critère est pris en considération, car une batterie

utilisée dans une voiture est fréquemment exposée à des grands écarts de températures. La **Figure 27** représente les mesures de conductivité pour les additifs 3 et 85 à différentes températures. Les électrolytes de référence utilisés sont à base de carbonate : PC:EMC:DMC (4/3/3) % en poids et EC:EMC (3:7) % en poids. La variation de la conductivité en fonction de la température est proportionnelle à la concentration de l'additif de l'additif. Un phénomène similaire a été observé dans le travail de E.R. Logan *et al.*<sup>107</sup> La viscosité de l'électrolyte augmente en diminuant la température, ce qui engendre une diminution de la conductivité.



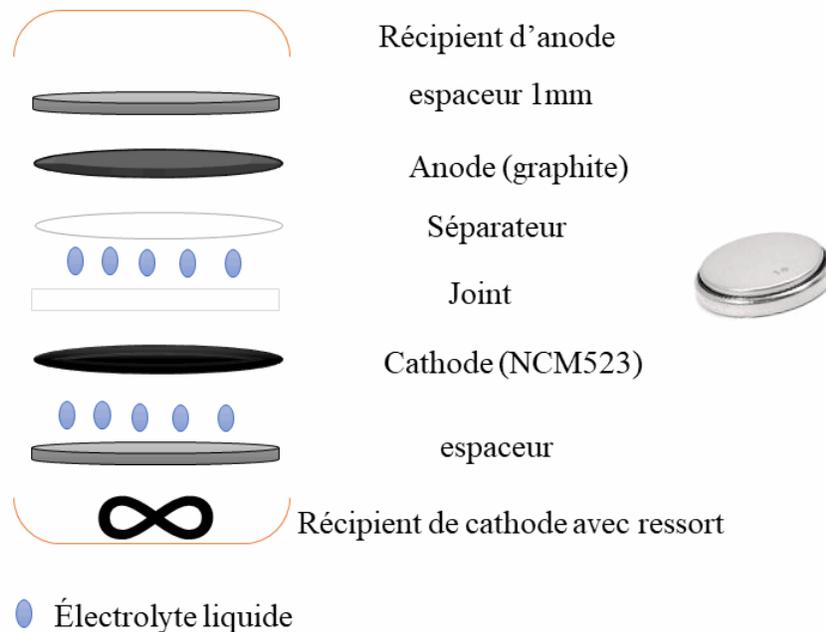
**Figure 27** Mesure de la conductivité ionique de l'électrolyte de référence (Ctrl) PC:EMC:DMC (4 :3 :3) + 1M LiPF<sub>6</sub> avec et sans l'ajout de l'additif 3 entre -20°C et 40°C (a) et de l'électrolyte de référence (Ctrl) EC:EMC (3:7) + 1M LiPF<sub>6</sub> avec et sans l'ajout de l'additif 85 entre -20°C et 25°C (b).

L'ajout de l'additif 3 n'a pas causé de diminution significative de la conductivité de l'électrolyte (**Figure 27 a**). Pourtant, l'électrolyte contenant 1 % de l'additif 3 montre un meilleur résultat qu'avec l'ajout de 0,5 % ou 2 % de l'additif. Il faut mentionner que cette différence n'est pas significative. Un pourcentage de 1 % de l'additif 3 a été choisi pour le tester en cyclage dans la pile. L'additif 85 a montré un problème de solubilité dans

l'électrolyte. La courbe de conductivité (**Figure 27 b**) montre le même résultat avec 1 % et 2 % de l'additif. Pourtant, ce pourcentage ne reflète pas la quantité solubilisée dans l'électrolyte, car c'est la quantité après saturation. Pour cela, un test de solubilité a été fait pour marquer une solubilité de 0,03 % de l'additif 85 dans l'électrolyte de référence EC:EMC (3:7) % wt. Ce pourcentage a été appliqué pour le tester dans la pile en cyclage.

### 3.2. Assemblage de piles

Afin de tester les additifs, des piles boutons seront assemblées dans une boîte à gants sous atmosphère contrôlée. Les constituants de la pile sont présentés dans la Figure 28.



**Figure 28** Schéma d'assemblage d'une pile bouton

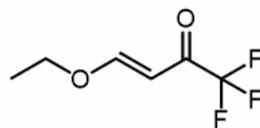
Les électrodes sont préparées en mélangeant les matériaux actifs comme NCM 523 ou graphite avec un solvant et un liant (« *binder* ») comme le PVdF. Un carbone conducteur peut être ajouté au mélange si le matériau n'est pas conducteur, comme le NCM 523. Ensuite, le mélange est enduit sur un papier d'aluminium (pour NCM 523) ou de cuivre (pour le graphite). Plus de détails sur la préparation des électrodes sont présentés dans l'article du chapitre 2.

La pile bouton est constituée de l'anode, le séparateur protégeant la pile du court-circuit, un joint pour joindre la partie anodique et la partie cathodique. L'électrolyte liquide contenant ou non l'additif est ajouté entre la cathode et l'anode pour s'assurer que tous les éléments de la pile soient couverts de l'électrolyte. Les espaceurs remplissent l'espace dans la pile pour donner le volume voulu. Tous les éléments sont pressés entre les deux récipients.

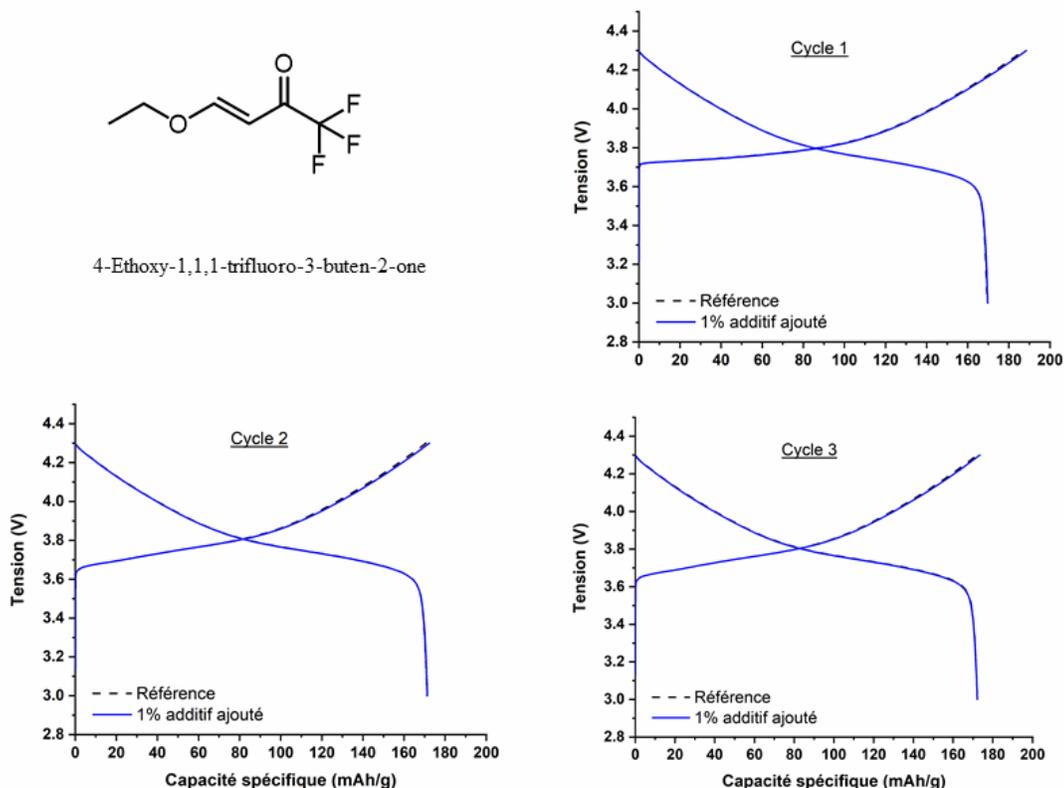
### 3.3. Cyclage des demi-piles

Pour étudier l'effet de l'additif sur la cathode, des demi-piles sont testées dans un premier temps. Une demi-pile est constituée de NCM 523 comme cathode et de lithium métal comme anode.

Comme le montre la **Figure 29**, l'ajout de l'additif 3 n'a pas affecté considérablement les 3 premiers cycles à C/24. Les efficacités coulombiques correspondantes sont de 90 %, 100 % et 100 % sans additif et de 90 %, 99 % et 99 % avec additif pour les 3 premiers cycles. Le premier cycle montre toujours une efficacité plus basse due à l'activation de la pile. L'activation de la pile est reliée au premier cycle durant lequel l'oxydation des espèces actives de la cathode se produit (nickel, manganèse et cobalt).<sup>63</sup> En plus, la formation de la couche protectrice se fait durant le premier cycle à basse vitesse.<sup>43</sup> Afin de comprendre l'effet de l'ajout de l'additif sur la résistance interne de la pile, des mesures d'impédance ont été réalisées après les trois premiers cycles.



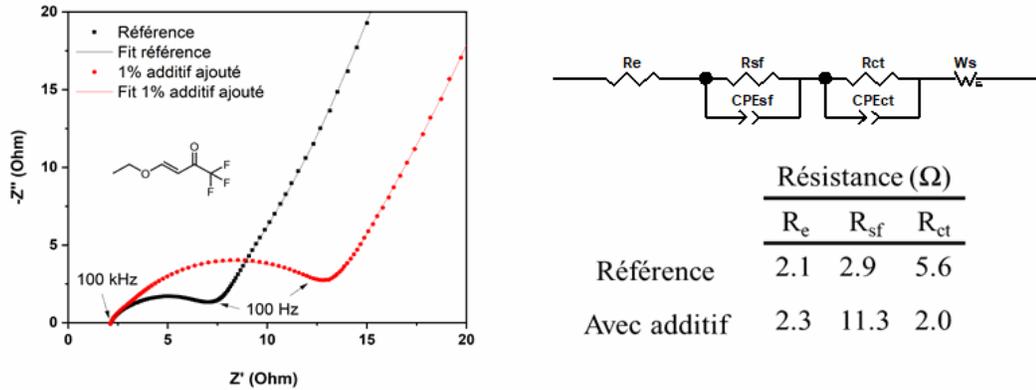
4-Ethoxy-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-one



**Figure 29** Trois cycles de charge et de décharge à C/24 pour des demi-piles NCM 523/Li contenant 1 % de l'additif 3 et pour celles n'en contenant pas. L'électrolyte référence contient les carbonates suivants : EC:EMC (3:7) % en poids avec 1M LiPF<sub>6</sub>

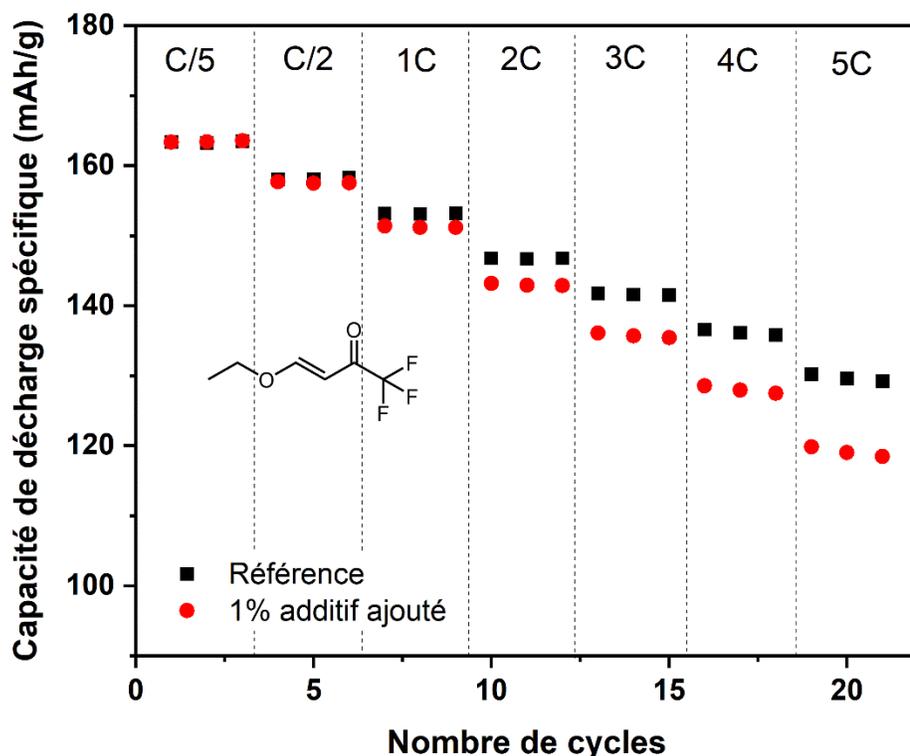
La Figure 30 montre les résultats des mesures d'impédance pour les piles contenant l'additif 3 et pour celles n'en contenant pas. En utilisant le programme ZView, le circuit correspondant à ces mesures peut être identifié. Les valeurs de la résistance électrolytique ( $R_e$ ), du film à la surface ( $R_{sf}$ ) et du transfert de charge ( $R_{ct}$ ) sont présentées dans la Figure 30. Sans l'ajout de l'additif, la résistance ionique est de 2,1  $\Omega$ . Une augmentation seulement de 3  $\Omega$  est observée lors de l'ajout de 1 % de l'additif 3. Comme prévu avec les mesures de conductivité, l'ajout de l'additif n'a pas affecté considérablement la conductivité ionique de l'électrolyte. La résistance du film à la surface, sans additif, est de

2,9  $\Omega$  alors qu'avec l'additif, elle a augmenté pour atteindre 11,3  $\Omega$ . Ceci pourrait être attribué à la formation d'un film à la surface de la cathode due à l'ajout de l'additif 3.



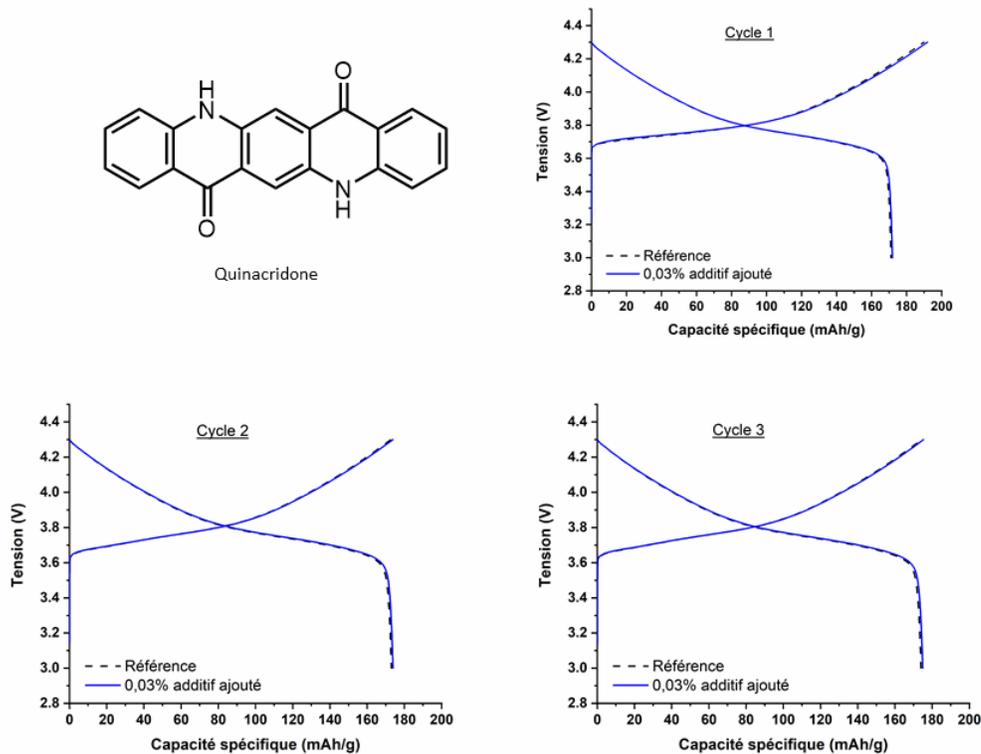
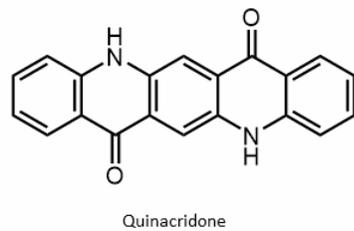
**Figure 30** Résultats des mesures d'impédance avec et sans additif 3 après les 3 premiers cycles avec le circuit électrique et les calculs de résistance du circuit équivalent.

Afin de mieux comprendre l'effet de cette couche, des cyclages à plus grande vitesse ont été appliqués sur les demi-piles. Des charges constantes et des décharges à  $C/5$ ,  $C/2$ ,  $C$ ,  $2C$ ,  $3C$ ,  $4C$  et  $5C$  ont été testées comme illustré dans la Figure 31. À  $C/5$ , aucune différence entre les capacités de décharge avec et sans additif 3 n'est observée. Plus la vitesse de décharge augmente, plus la capacité de la pile en présence de l'additif diminue. À une vitesse  $5C$ , la pile avec additif atteint une capacité minimum de 118,47 mAh/g alors qu'elle est de 129,22 mAh/g sans additif. Cet effet peut être attribué à la formation d'une couche épaisse à la surface de la cathode limitant l'insertion des ions Li.<sup>108,109</sup>



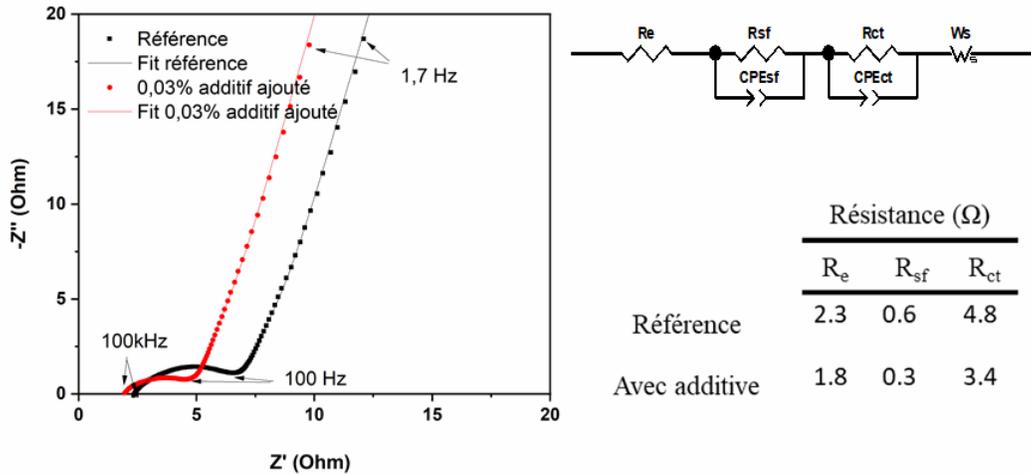
**Figure 31** Capacité de décharge spécifique des demi-piles contenant de l'additif 3 et pour des demi-piles n'en contenant pas, à différentes vitesses de décharge

Les trois premiers cycles des demi-piles contenant l'additif 85 sont illustrés dans la Figure 32. Comme observé avec l'additif 3, l'ajout de 0,03 % de l'additif 85 n'a pas affecté considérablement la capacité de la demi-pile. Une minime amélioration est observée. Les efficacités coulombiques pour les 3 premiers cycles sont de 90 %, 100 % et 99 % sans additif et de 89 %, 100 % et 99 % avec additif. On remarque que le premier cycle a montré une efficacité coulombique plus basse en présence de l'additif. Pourtant, pour les deux derniers cycles, l'efficacité revient plus proche de celle sans additif. Ceci suggère que durant le premier cycle, des réactions secondaires pourraient de produire comme l'oxydation de l'additif menant à la formation d'une couche sur la cathode.<sup>43</sup>



**Figure 32** Trois cycles de charge et de décharge à  $C/24$  pour des demi-piles NCM 523/Li contenant 0,03 % de l'additif 85 et pour des demi-piles n'en contenant pas. L'électrolyte référence contient les carbonates EC:EMC (3:7) % en poids avec 1M  $\text{LiPF}_6$

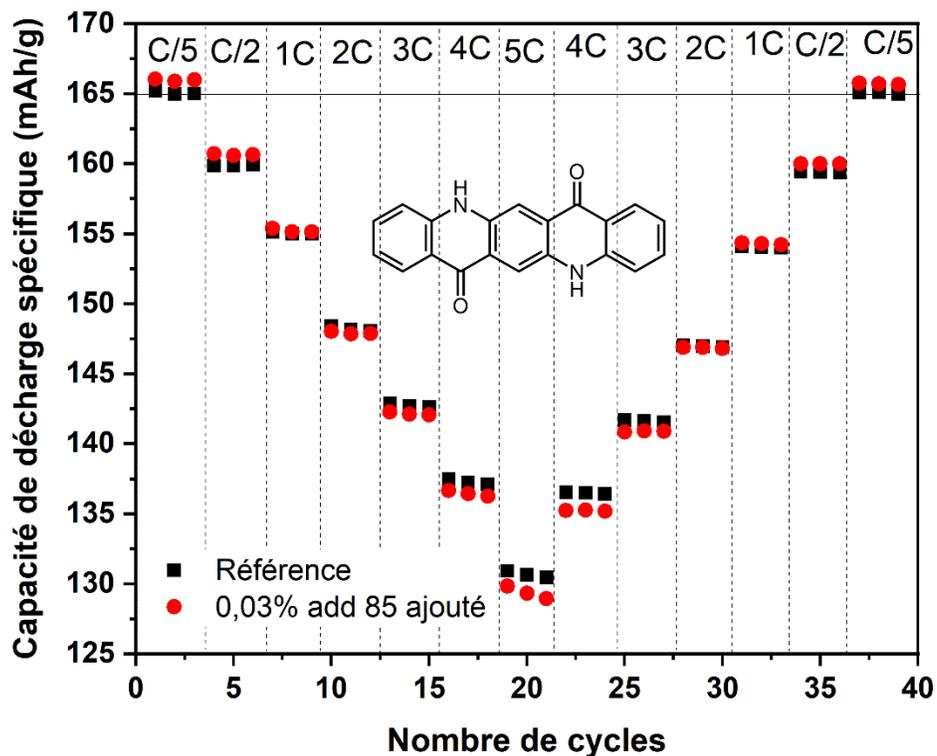
Les 3 premiers cycles sont suivis des mesures d'impédance qui sont présentées dans la Figure 33 avec le circuit électrique équivalent correspondant. La résistance électrolytique diminue de  $0,5 \Omega$  après l'ajout de l'additif 85. Ceci montre qu'un pourcentage de 0,03 % a affecté positivement la conductivité ionique dans la demi-pile. Les résistances du film à la surface et le transfert de charge ont diminué en présence de l'additif. Ceci nous suggère que s'il y a formation d'un film à la surface de la cathode, il n'y aura pas d'influence négative sur la résistance interne de la pile.



**Figure 33** Résultats des mesures d'impédance avec et sans additif 85 après les 3 premiers cycles avec le circuit électrique et les calculs de résistance du circuit équivalent.

Les cyclages à différentes vitesses de décharge sont présentés dans la **Figure 34**. À une vitesse de décharge de  $C/5$ , la capacité en absence de l'additif est de 165 mAh/g alors qu'elle est de 166 mAh/g avec l'ajout de 0,03 % de l'additif 85. La différence n'est pas significative. En augmentant la vitesse, la capacité diminue graduellement pour atteindre 130,4 mAh/g sans additif et 128,9 mAh/g avec additif. La perte en capacité est moins importante que celle observée avec l'additif 3, ce qui montre que la présence de l'additif 85 a moins déstabilisé la performance de la demi-pile.

Des cyclages ont été réalisés en augmentant la vitesse de décharge graduellement. On remarque que malgré la perte minimale de la capacité à des vitesses élevées, la pile contenant l'additif 85 était capable de retourner à la capacité initiale à  $C/5$ . Ceci démontre que la perte de la capacité est liée à l'augmentation de la vitesse de décharge et non pas à des réactions secondaires indésirables en présence de l'additif 85.

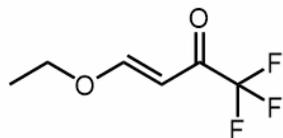


**Figure 34** Capacité de décharge spécifique des demi-piles contenant l'additif 85 et des demi-piles n'en contenant pas, à différentes vitesses de décharge

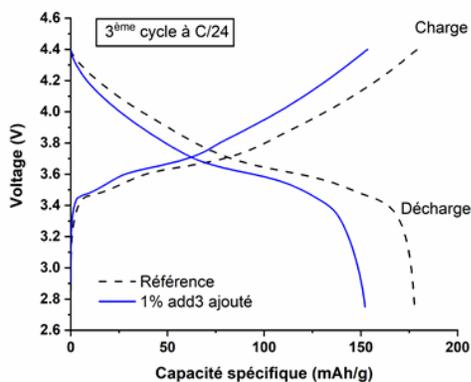
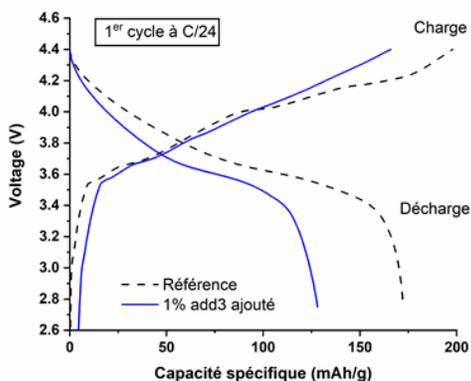
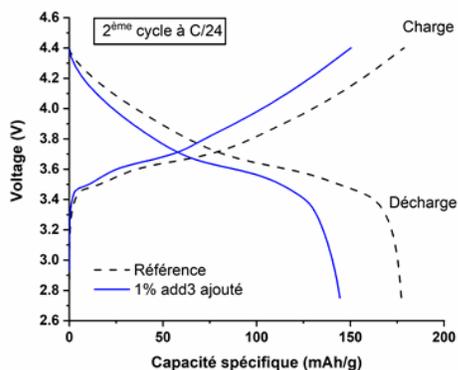
### 3.4. Cyclage des piles complètes

Afin de voir la stabilité des additifs en présence du graphite comme anode, ils ont été testés dans des piles complètes NCM 523/graphite. L'électrolyte référence est constitué de 1M LiPF<sub>6</sub> dans un mélange des solvants carbonate EC:EMC (3:7) % en poids.

Les trois premiers cycles en piles complètes sont présentés dans la Figure 35. Les efficacités coulombiques sont de 87 %, 99 % et 99 % sans additif et de 77 %, 96 % et 99 % avec additif pour les 3 premiers cycles. Cette diminution de l'efficacité n'a pas été observée dans les demi-piles. Ceci suggère que la présence du graphite a engendré des réactions secondaires indésirables avec l'additif 3, d'où la possibilité d'une cointercalation de l'additif dans le graphite causant une déformation de la structure de l'anode comme c'est le cas avec le solvant carbonate de propylène (PC).<sup>110</sup>

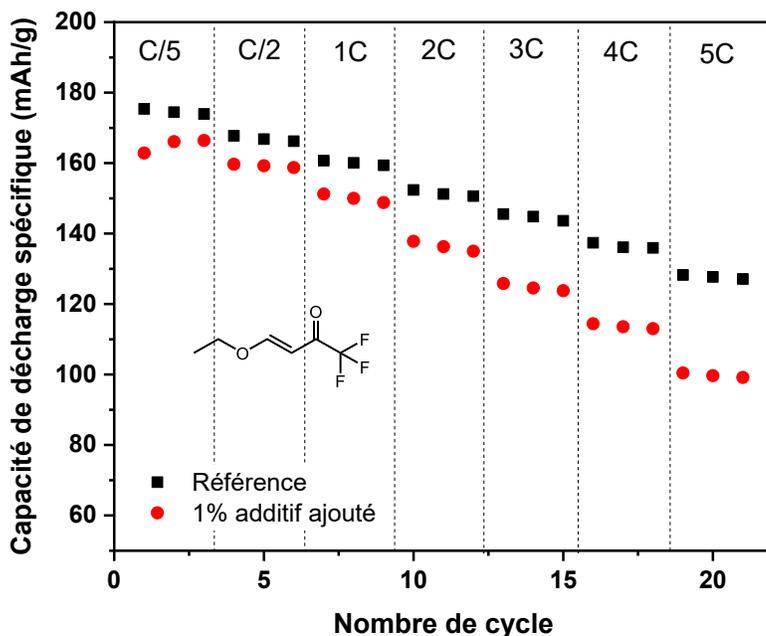


4-Ethoxy-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-one



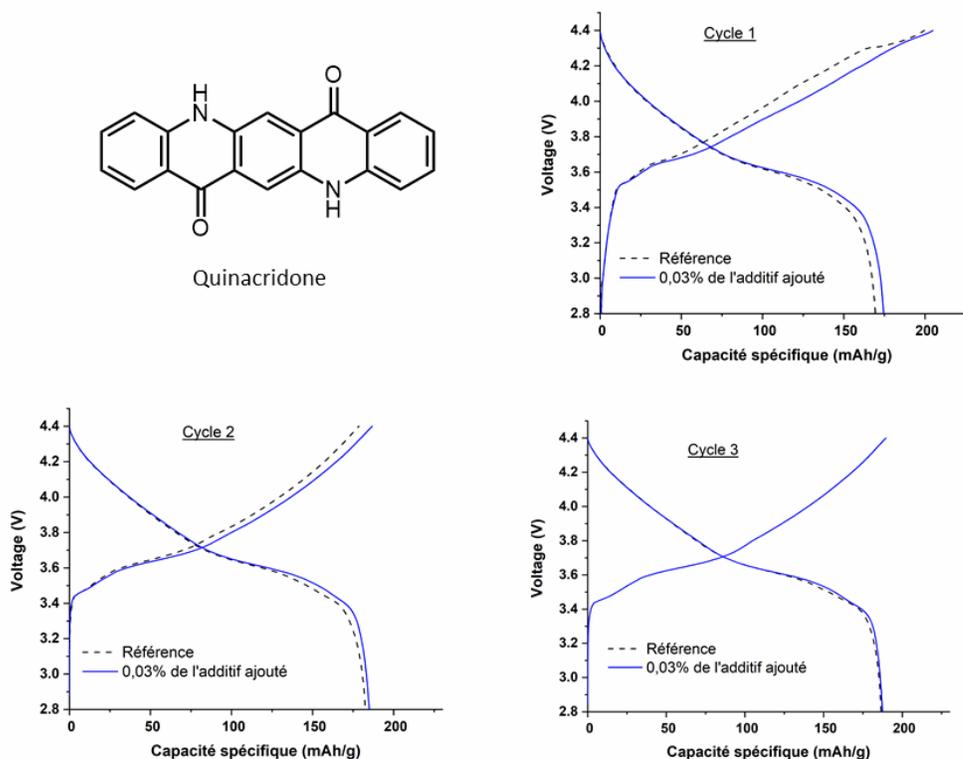
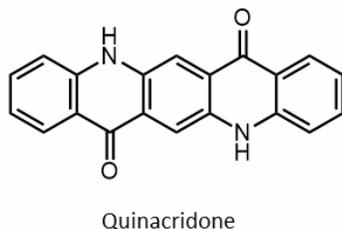
**Figure 35** Trois cycles de charge et de décharge à C/24 pour des piles complètes NCM 523/graphite contenant 1 % de l'additif 3 et pour des piles n'en contenant pas. L'électrolyte référence contient les carbonates EC:EMC (3:7) % en poids avec 1M LiPF<sub>6</sub>

Pour voir l'effet accéléré de l'ajout de l'additif 3, des cyclages à plus grande vitesse ont été faits et présentés dans la Figure 37. En augmentant la vitesse, la perte de la capacité devient de plus en plus importante en présence de l'additif 3. Cette perte est encore plus grande que celle observée en demi-pile (Figure 31). Ceci suggère qu'en cas de formation d'une couche à la surface de la cathode, cette couche n'est pas stable à grande vitesse de cyclage. En plus, en présence du graphite comme anode, l'additif a diminué la capacité de la pile.



**Figure 36** Capacité de décharge spécifique des piles complètes NCM523/graphite contenant l'additif 3 et des piles n'en contenant pas, à différentes vitesses de décharge

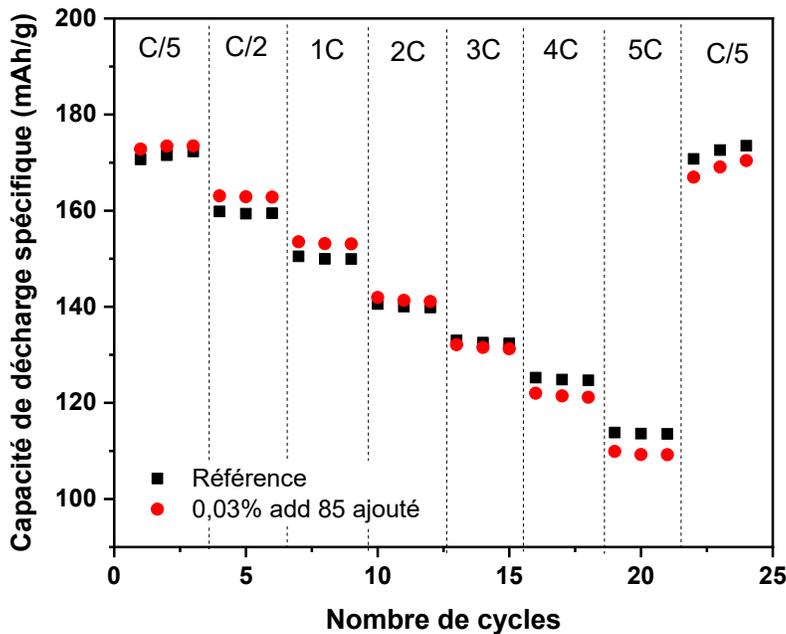
L'additif 85 a suivi aussi les cyclages à une vitesse de C/24. Les résultats sont présentés dans la Figure 37. On remarque que la présence du graphite dans la pile n'a pas affecté négativement la performance de la pile en présence de 0,03 % de l'additif 85. Les efficacités coulombiques sont de 85,1 %, 102,2 % et 100 % sans additif et de 85,3 %, 99,2 % et 99,1 % avec additif pour les 3 premiers cycles. Une perte de l'efficacité coulombique au cours des premiers cycles est probablement due aux réactions secondaires qui peuvent être attribuées à l'oxydation de l'additif. On remarque aussi qu'en présence de l'additif 85, la capacité après la décharge est légèrement plus élevée que celle sans additif. Ceci démontre que l'ajout de 0,03 % de l'additif 85 a joué un rôle positif au cours des premiers cycles.



**Figure 37** Trois cycles de charge et de décharge à C/24 pour des piles complètes NCM 523/graphite contenant 0,03 % de l'additif 3 et pour des piles n'en contenant pas. L'électrolyte de référence contient les carbonates EC:EMC (3:7) % en poids avec 1M  $\text{LiPF}_6$

Pour aller plus loin avec l'additif 85, des cyclages à des vitesses de décharge plus élevées ont été appliqués. De la vitesse de décharge de C/5 jusqu'à 2C, les capacités de décharge en présence de l'additif 85 étaient légèrement plus élevées que sans additif. De la vitesse de décharge de 3C jusqu'à 5C, les capacités de décharge en présence de l'additif diminuent légèrement. Ceci peut être attribué à l'augmentation importante de la vitesse de décharge. Les trois derniers cycles ont été testés à une vitesse de décharge basse de C/5 (la vitesse initiale). Si les piles avec additifs sont capables de retourner aux capacités initiales, ceci démontre que la perte de la capacité est seulement attribuée à l'augmentation de la vitesse de décharge. Pourtant, si la pile contenant l'additif n'est pas capable de retourner à la

capacité initiale, ce qui est le cas, ceci démontre que l'additif pourrait engendrer une augmentation de la résistance interne de la pile.<sup>111</sup> Il faut noter que cette perte de capacité est moins importante que celle observée avec l'additif 3. Pour voir l'effet de l'ajout de ces deux additifs sur la rétention de la capacité de la pile, des cyclages à long terme ont été appliqués.

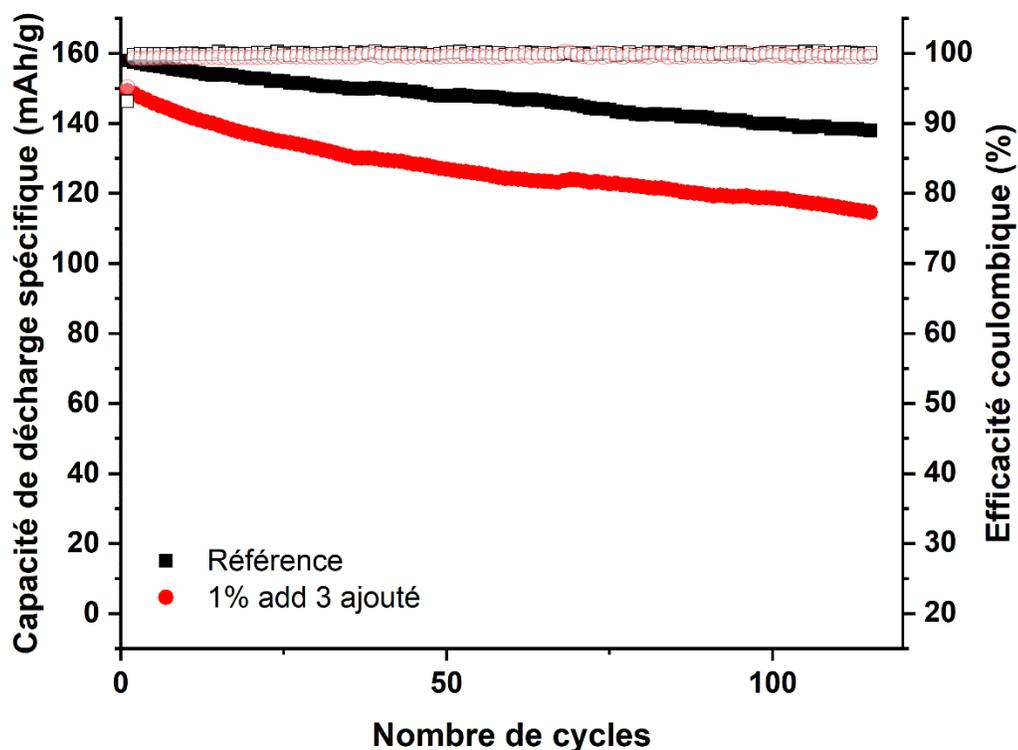


**Figure 38** Capacité de décharge spécifique des piles complètes NCM523/graphite contenant 0,03 % de l'additif 85 et des piles n'en contenant pas, à différentes vitesses de décharge

### 3.5. Stabilité

La Figure 39 montre l'effet de l'ajout de 1 % de l'additif 3 dans une pile complète NCM523/graphite pour 115 cycles. On remarque que la diminution de la rétention de la capacité en fonction du nombre de cycles est plus importante en présence de l'additif. L'efficacité coulombique reste quand même près de 100 % avec et sans additif, ce qui suggère qu'il n'y a pas eu de réactions secondaires indésirables, comme la décomposition

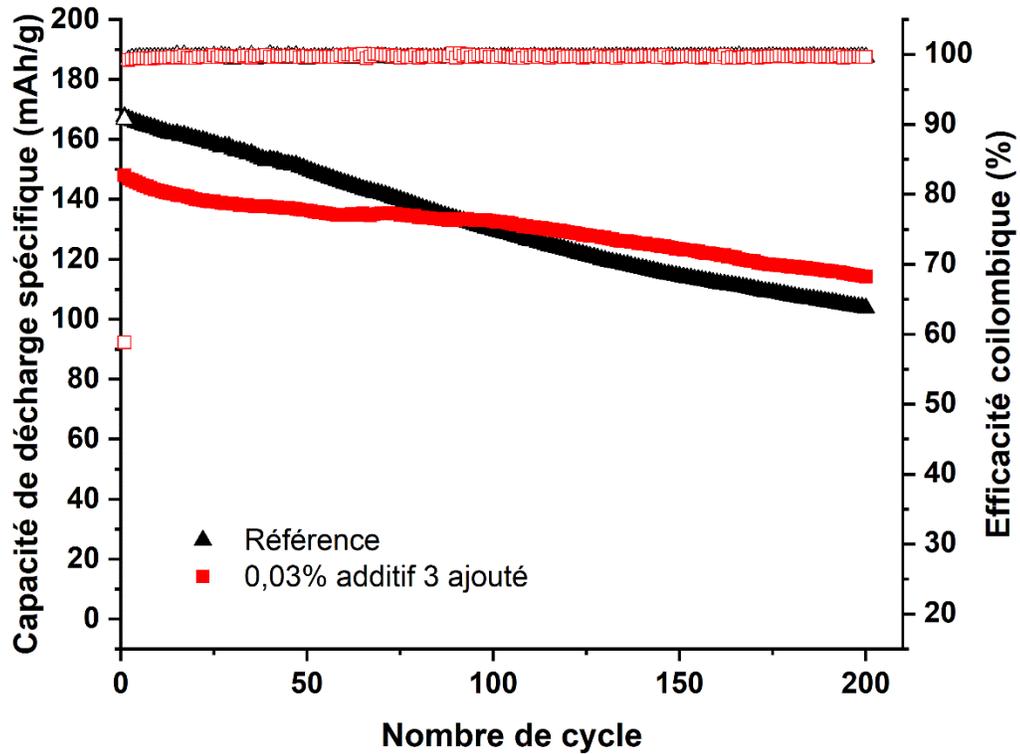
de l'électrolyte au cours du cyclage.<sup>112</sup> La rétention de la capacité a diminué de 87,3 % à 76,7 % après l'ajout de l'additif 3.



**Figure 39** Capacité de décharge spécifique (symbole plein) et efficacité coulombique (symbole vide) en fonction du nombre de cycles des piles complètes contenant l'additif 3 et des piles n'en contenant pas. La référence est 1M LiPF<sub>6</sub> dans les carbonates EC:EMC (3:7) % en poids

Concernant l'additif 85, le début de cyclage a montré une baisse de la capacité en présence de l'additif (Figure 40). Il faut noter que ces piles ont subi les cyclages à haute vitesse de décharge avant le test de stabilité. Malgré cela, la pile contenant l'additif 85 commence à se stabiliser à partir du cycle 72 pour arriver à une meilleure rétention après 200 cycles (77,2 % avec additif vs 61,9 % sans additif). Une explication possible de cette amélioration est la formation d'une couche de passivation protectrice à la cathode. Il faut noter aussi le

pourcentage faible de l'ajout de l'additif 85 qui pourrait aider à la formation d'une couche assez mince, mais qui ne bloque pas l'insertion des ions lithium.



**Figure 40** Capacité de décharge spécifique (symbole plein) et efficacité coulombique (symbole vide) en fonction du nombre de cycles des piles complètes contenant l'additif 85 et des piles n'en contenant pas. La référence est 1M LiPF<sub>6</sub> dans les carbonates EC:EMC (3:7) % en poids

## CONCLUSION GÉNÉRALE

La demande pour des batteries ayant une densité énergétique élevée s'est accrue de plus en plus au cours des dernières années. Pour cela, le développement d'électrolytes liquides plus stables à haut voltage s'avère important. Comme expliqué dans ce mémoire, l'additif joue un rôle essentiel pour protéger l'électrolyte et donc augmenter la stabilité de la pile. Une façon de le faire est de former une couche protectrice à la surface de la cathode (CEI) par le biais d'un additif fonctionnel. Le but de ce projet était de mettre en place une méthode de calcul pour une sélection rapide des additifs fonctionnels qui peuvent améliorer la performance de la pile Li-ion par la formation de CEI.

Dans ce mémoire, une revue de littérature a été présentée dans le chapitre 1. Les points suivants ont été élaborés :

- Le fonctionnement de la batterie Li-ion avec ses composants a été détaillé. Ensuite, la théorie derrière l'interaction entre l'électrode et l'électrolyte a été expliquée, ce qui nous a permis de clarifier la méthode de la formation de la couche protectrice à la cathode CEI.
- L'importance des groupements fonctionnels a aussi été présentée en donnant des exemples à partir de la littérature et des mécanismes de formation de CEI selon les différents groupements fonctionnels.
- L'application des calculs DFT a été expliquée dans le but de prédire la stabilité des additifs sélectionnés selon leurs groupements fonctionnels.

Le chapitre 2 représente l'article scientifique. Dans cet article, les méthodes de calcul et expérimentales ont été détaillées. La DFT a été appliquée avec succès afin de prédire l'oxydation des additifs. Les mesures expérimentales ont validé les résultats des potentiels d'oxydation obtenus par méthode de chimie computationnelle. Les tests voltamétriques ont bel et bien montré une oxydation des additifs avant celle de l'électrolyte de référence. Ensuite, les additifs sélectionnés ont été testés dans des demi-piles et des piles complètes pour voir leurs effets sur la capacité de la pile. Selon les tests, la formation de la couche à la cathode n'a pas toujours abouti à une amélioration de la performance de la pile. Plusieurs

paramètres peuvent affecter les résultats comme la formation d'une couche épaisse empêchant l'insertion des ions lithium. En plus, le pourcentage des additifs ajoutés dans l'électrolyte est important. L'ajout de 0,03 % de quinacridone a abouti à une meilleure rétention de la capacité après 200 cycles dans la pile NCM523/graphite. Le chapitre 3 donne plus de détails sur le protocole suivi afin de tester les additifs dans la pile.

Chaque additif sélectionné peut constituer un projet de caractérisation afin de comprendre les réactions oxydatives à la surface de la cathode. Le résultat de ce travail a mené à la découverte d'un nouvel additif, la quinacridone, qui a montré une amélioration de la rétention de la capacité de la pile Gr/NMC532 de 62% à 77% après 200 cycles à 1C entre 2,75 et 4,4 V. Une méthode de sélection des additifs a été appliquée en calculant le potentiel d'oxydation de 151 molécules. Avec la combinaison d'une étude expérimentale de la résistance de la pile, l'application de la chimie computationnelle pourrait aboutir à une meilleure sélection des additifs fonctionnels pour les piles Li-ion à haute tension.

## BIBLIOGRAPHIE

1. Hydro-Québec. *Analyse du cycle de vie comparative des impacts environnementaux potentiel du véhicule électrique et conventionnel dans un contexte d'utilisation québécois*. <http://www.hydroquebec.com/developpement-durable/centre-documentation/acv-vehicule-electrique.html> (2016).
2. Hydro-Québec. Institut de recherche d'Hydro-Québec (IREQ). <http://www.hydroquebec.com/innovation/fr/institut-recherche.html>.
3. Tarascon, J. M. & Armand, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* **414**, 359–67 (2001).
4. Burns, J. C. *et al.* Predicting and Extending the Lifetime of Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **160**, A1451–A1456 (2013).
5. Bruce, P. G., Freunberger, S. A., Hardwick, L. J. & Tarascon, J. M. Li-O<sub>2</sub> and Li-S batteries with high energy storage. *Nat. Mater.* **11**, 19–29 (2012).
6. Muench, S. *et al.* Polymer-Based Organic Batteries. (2016) doi:10.1021/acs.chemrev.6b00070.
7. Xu, K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chem. Rev.* **104**, 4303–4417 (2004).
8. Kato, Y., Ogumi, Z. & Martín, J. M. P. *Lithium-Ion Batteries : Overview, Simulation, and Diagnostics*. (Pan Stanford Publishing, 2019).
9. Goodenough, J. B. & Park, K. S. The Li-ion rechargeable battery: A perspective. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 1167–1176 (2013).
10. Arora, P. & Zhang, Z. Battery separators. *Chem. Rev.* **104**, 4419–4462 (2004).
11. Liu, C., Neale, Z. G. & Cao, G. Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries. *Mater. Today* **19**, 109–123 (2016).
12. Julien, C., Mauger, A., Vijh, A. & Zaghbi, K. *Lithium Batteries: Science and*

*Technology. Lithium Batteries: Science and Technology* (2015). doi:10.1007/978-3-319-19108-9.

13. Xu, B., Qian, D., Wang, Z. & Meng, Y. S. Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **73**, 51–65 (2012).
14. Andre, D. *et al.* Future generations of cathode materials: An automotive industry perspective. *J. Mater. Chem. A* **3**, 6709–6732 (2015).
15. Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T. & Yushin, G. Li-ion battery materials: Present and future. *Mater. Today* **18**, 252–264 (2015).
16. Tang, Z. *et al.* Facilitating Lithium-Ion Diffusion in Layered Cathode Materials by Introducing Li<sup>+</sup>/Ni<sup>2+</sup> Antisite Defects for High-Rate Li-Ion Batteries. *Research* **2019**, 1–10 (2019).
17. Melot, B. C. & Tarascon, J. M. Design and preparation of materials for advanced electrochemical storage. *Acc. Chem. Res.* **46**, 1226–1238 (2013).
18. Liu, W. *et al.* Nickel-Rich Layered Lithium Transition-Metal Oxide for High-Energy Lithium-Ion Batteries. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **54**, 4440–4457 (2015).
19. Bettge, M. *et al.* Voltage Fade of Layered Oxides: Its Measurement and Impact on Energy Density. *J. Electrochem. Soc.* **160**, A2046–A2055 (2013).
20. Vidal Laveda, J. *et al.* Stabilizing capacity retention in NMC811/graphite full cells via TMSPi additives. *ACS Appl. Energy Mater.* (2019) doi:10.1021/acsaem.9b00727.
21. Schipper, F. *et al.* Review-Recent advances and remaining challenges for lithium ion battery cathodes I. Nickel-rich, Li<sub>Nix</sub>CoyMnzO<sub>2</sub>. *J. Electrochem. Soc.* **164**, A6220–A6228 (2017).
22. Guerard, D. & Herold, A. Intercalation of lithium into graphite and other carbons. *Carbon N. Y.* **13**, 337–345 (1975).

23. Lu, J., Chen, Z., Pan, F., Cui, Y. & Amine, K. High-Performance Anode Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries. *Electrochem. Energy Rev.* **1**, 35–53 (2018).
24. Huggins, R. A. Advanced Batteries Materials Science Aspects. in (Springer Science, 2009).
25. De Angelis, F. *et al.* Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries. *J. Power Sources* **257**, 421–443 (2014).
26. Yamamoto, L. N. Zero-Strain Insertion Material of Li[Li<sub>1/3</sub>Ti<sub>5/3</sub>]O<sub>4</sub> for Rechargeable Lithium Cells. *J. Electrochem. Soc.* **142**, 1431–1435 (1995).
27. Chung, G. C. *et al.* Origin of graphite exfoliation. An investigation of the important role of solvent cointercalation. *J. Electrochem. Soc.* **147**, 4391–4398 (2000).
28. Tasaki, K., Kanda, K., Nakamura, S. & Ue, M. Decomposition of LiPF<sub>6</sub> and stability of PF<sub>5</sub> in Li-Ion battery electrolytes. Density functional theory and molecular dynamics studies. *J. Electrochem. Soc.* **150**, 1628–1636 (2003).
29. Sloop, S. E., Pugh, J. K., Wang, S., Kerr, J. B. & Kinoshita, K. Chemical reactivity of PF<sub>5</sub> and LiPF<sub>6</sub> in ethylene carbonate/dimethyl carbonate solutions. *Electrochem. Solid-State Lett.* **4**, 42–44 (2001).
30. Zhang, S. S. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **162**, 1379–1394 (2006).
31. Lee, H., Cho, J.-J., Kim, J. & Kim, H.-J. Comparison of Voltammetric Responses over the Cathodic Region in LiPF<sub>6</sub> and LiBETI with and without HF. *J. Electrochem. Soc.* **152**, A1193 (2005).
32. Lux, S. F. *et al.* The mechanism of HF formation in LiPF<sub>6</sub> based organic carbonate electrolytes. *Electrochem. commun.* **14**, 47–50 (2012).
33. Mauger, A., Julien, C. M., Paolella, A., Armand, M. & Zaghbi, K. A

- comprehensive review of lithium salts and beyond for rechargeable batteries: Progress and perspectives. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **134**, 1–21 (2018).
34. Wang, X., Yasukawa, E. & Kasuya, S. Lithium imide electrolytes with two-oxygen-atom-containing cycloalkane solvents for 4 V lithium metal rechargeable batteries. *J. Electrochem. Soc.* **147**, 2421–2426 (2000).
  35. Henderson, W. A., Brooks, N. R., Brennessel, W. W. & Young, V. G. LiClO<sub>4</sub> electrolyte solvate structures. *J. Phys. Chem. A* **108**, 225–229 (2004).
  36. Zaghbi, K. *et al.* LiFePO<sub>4</sub>/polymer/natural graphite: Low cost Li-ion batteries. *Electrochim. Acta* **50**, 263–270 (2004).
  37. Ohsaki, T., Takami, N., Kanda, M. & Yamamoto, M. High Performance Thin Lithium-Ion Battery Using an Aluminum-Plastic Laminated Film Bag. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **132**, 925–928 (2001).
  38. Zhang, S. S. LiBF<sub>3</sub>Cl as an alternative salt for the electrolyte of Li-ion batteries. *J. Power Sources* **180**, 586–590 (2008).
  39. Zhang, S. S. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. **162**, 1379–1394 (2006).
  40. Xu, K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chem. Rev.* **104**, 4303–4417 (2004).
  41. Kasnatscheew, J., Wagner, R., Winter, M. & Laskovic, I. C. Interfaces and Materials in Lithium Ion Batteries : Challenges for Theoretical Electrochemistry. 1–29 (2018).
  42. Delp, S. A. *et al.* Importance of Reduction and Oxidation Stability of High Voltage Electrolytes and Additives. *Electrochim. Acta* **209**, 498–510 (2016).
  43. Verma, P., Maire, P. & Novák, P. A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries. *Electrochim. Acta* **55**, 6332–6341 (2010).

44. Winter, M. The solid electrolyte interphase - The most important and the least understood solid electrolyte in rechargeable Li batteries. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **223**, 1395–1406 (2009).
45. Gauthier, M. *et al.* Electrode-Electrolyte Interface in Li-Ion Batteries: Current Understanding and New Insights. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 4653–4672 (2015).
46. Borodin, O. *et al.* Modeling Insight into Battery Electrolyte Electrochemical Stability and Interfacial Structure. *Acc. Chem. Res.* **50**, 2886–2894 (2017).
47. Wang, A., Kadam, S., Li, H., Shi, S. & Qi, Y. Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries. *npj Comput. Mater.* **4**, (2018).
48. Cabana, J., Kwon, B. J. & Hu, L. Mechanisms of Degradation and Strategies for the Stabilization of Cathode-Electrolyte Interfaces in Li-Ion Batteries. *Acc. Chem. Res.* **51**, 299–308 (2018).
49. Song, Y. M., Han, J. G., Park, S., Lee, K. T. & Choi, N. S. A multifunctional phosphite-containing electrolyte for 5 V-class LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> cathodes with superior electrochemical performance. *J. Mater. Chem. A* **2**, 9506–9513 (2014).
50. Yim, T. *et al.* 5V-class high-voltage batteries with over-lithiated oxide and a multifunctional additive. *J. Mater. Chem. A Mater. energy Sustain.* **3**, 6157–6167 (2015).
51. Han, J. *et al.* Tunable and Robust Phosphite-Derived Surface Film to Protect Lithium-Rich Cathodes in Lithium-Ion Batteries. (2015)  
doi:10.1021/acsami.5b01770.
52. Chen, L., Wang, K., Xie, X. & Xie, J. Effect of vinylene carbonate (VC) as electrolyte additive on electrochemical performance of Si film anode for lithium ion batteries. *J. Power Sources* **174**, 538–543 (2007).
53. Zhu, Y. *et al.* Diethyl (thiophen-2-ylmethyl) phosphonate: A Novel Multifunctional Electrolyte Additive for High Voltage Batteries. *J. Mater. Chem.*

A 10990–11004 (2018) doi:10.1039/C8TA01236A.

54. Bolloju, S., Chiou, C., Vikramaditya, T. & Lee, J. (Pentafluorophenyl)diphenylphosphine as a dual-functional electrolyte additive for LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> cathodes in high-voltage lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta* **299**, 663–671 (2019).
55. Fernandez, A. L., Wilson, M. R., Prock, A. & Giering, W. P. Evaluation of the stereoelectronic parameters of fluorinated phosphorus(III) ligands. The quantitative analysis of ligand effects (QALE). *Organometallics* **20**, 3429–3435 (2001).
56. Xu, K. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond. *Chem. Rev.* **114**, 11503–11618 (2014).
57. Joon, D. *et al.* Phosphorus derivatives as electrolyte additives for lithium-ion battery : The removal of O<sub>2</sub> generated from lithium-rich layered oxide cathode. *J. Power Sources* **243**, 831–835 (2013).
58. Jung, R., Strobl, P., Maglia, F., Stinner, C. & Gasteiger, H. A. Temperature dependence of oxygen release from LiNi<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> (NMC622) cathode materials for Li-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.* **165**, A2869–A2879 (2018).
59. Jung, R., Metzger, M., Maglia, F., Stinner, C. & Gasteiger, H. A. Oxygen release and its effect on the cycling stability of LiNi<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>z</sub>O<sub>2</sub>(NMC) cathode materials for li-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.* **164**, A1361–A1377 (2017).
60. Huang, T. *et al.* (4-Methoxy)-phenoxy pentafluorocyclotriphosphazene as a novel flame retardant and overcharge protection additive for lithium-ion batteries. *RSC Adv.* **7**, 47775–47780 (2017).
61. Liu, J. *et al.* Fluorinated phosphazene derivative – A promising electrolyte additive for high voltage lithium ion batteries: From electrochemical performance to corrosion mechanism. *Nano Energy* **46**, 404–414 (2018).
62. He, M. *et al.* Mechanistic Insight in the Function of Phosphite Additives for

- Protection of LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> Cathode in High Voltage Li-Ion Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 11450–11458 (2016).
63. Pires, J. *et al.* Tris(2,2,2-trifluoroethyl) phosphite as an electrolyte additive for high-voltage lithium-ion batteries using lithium-rich layered oxide cathode. *J. Power Sources* **296**, 413–425 (2015).
  64. Sahore, R. *et al.* Methodology for understanding interactions between electrolyte additives and cathodes: A case of the tris(2,2,2-trifluoroethyl)phosphite additive. *J. Mater. Chem. A* **6**, 198–211 (2017).
  65. Kim, Y., Lee, H. & Song, H. Surface Complex Formation between Aliphatic Nitrile Molecules and Transition Metal Atoms for Thermally Stable Lithium-Ion Batteries. (2014).
  66. Zhi, H., Xing, L., Zheng, X., Xu, K. & Li, W. Understanding How Nitriles Stabilize Electrolyte/Electrode Interface at High Voltage. 8–12 (2017)  
doi:10.1021/acs.jpcllett.7b02734.
  67. Kim, G. Y. & Dahn, J. R. The effect of some nitriles as electrolyte additives in lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.* **162**, A437–A447 (2015).
  68. Wang, X. *et al.* Adiponitrile as Lithium-Ion Battery Electrolyte Additive : A Positive and Peculiar Effect on High-Voltage Systems. *ACS Appl. Energy Mater.* **1**, 5347–5354 (2018).
  69. Liu, Y. *et al.* Tetrafluoroterephthalonitrile: A Novel Electrolyte Additive for High-Voltage Lithium Cobalt Oxide/Graphite Battery. *Electrochim. Acta* **256**, 307–315 (2017).
  70. Li, B. *et al.* Performance improvement of phenyl acetate as propylene carbonate-based electrolyte additive for lithium ion battery by fluorine-substituting. *J. Power Sources* **267**, 182–187 (2014).
  71. Liao, B. *et al.* Constructing Unique Cathode Interface by Manipulating Functional Groups of Electrolyte Additive for Graphite/ LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> Cells at High

- Voltage. *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 3434–3445 (2018).
72. Xia, J., Sinh, N. N., Chen, L. P. & Dahn, J. R. A comparative study of a family of sulfate electrolyte additives. *J. Electrochem. Soc.* **161**, (2014).
  73. Abe, K. *et al.* Functional electrolyte: Additives for improving the cyclability of cathode materials. *Electrochem. Solid-State Lett.* **7**, 462–465 (2004).
  74. Zheng, X. *et al.* Constructing a Protective Interface Film on Layered Lithium-Rich Cathode Using an Electrolyte Additive with Special Molecule Structure. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 30116–30125 (2016).
  75. Zuo, X. *et al.* 3-(Phenylsulfonyl)propionitrile as a higher voltage bifunctional electrolyte additive to improve the performance of lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **6**, 14725–14733 (2018).
  76. Lee, K. S., Sun, Y. K., Noh, J., Song, K. S. & Kim, D. W. Improvement of high voltage cycling performance and thermal stability of lithium-ion cells by use of a thiophene additive. *Electrochem. commun.* **11**, 1900–1903 (2009).
  77. Zhang, Z. *et al.* Fluorinated electrolytes for 5 v lithium-ion battery chemistry. *Energy Environ. Sci.* **6**, 1806–1810 (2013).
  78. Profatilova, I. A., Kim, S. S. & Choi, N. S. Enhanced thermal properties of the solid electrolyte interphase formed on graphite in an electrolyte with fluoroethylene carbonate. *Electrochim. Acta* **54**, 4445–4450 (2009).
  79. Xia, L. *et al.* Fluorinated Electrolytes for Li-Ion Batteries: The Lithium Difluoro(oxalato)borate Additive for Stabilizing the Solid Electrolyte Interphase. *ACS Omega* **2**, 8741–8750 (2017).
  80. Hu, L., Zhang, Z. & Amine, K. Fluorinated electrolytes for Li-ion battery: An FEC-based electrolyte for high voltage LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>/graphite couple. *Electrochem. commun.* **35**, 76–79 (2013).
  81. Zheng, X. *et al.* Enhancing the High-Voltage Cycling Performance of

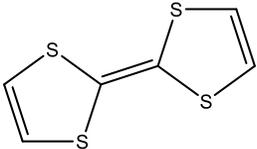
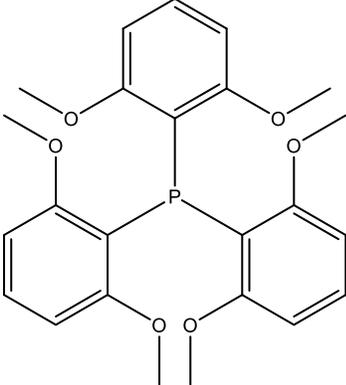
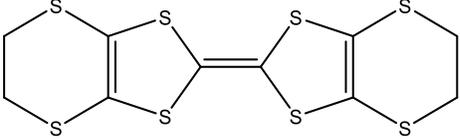
- LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>/Graphite Batteries Using Alkyl 3,3,3-Trifluoropropanoate as an Electrolyte Additive. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 18758–18765 (2017).
82. Lee, Y. M. *et al.* Interfacial origin of performance improvement and fade for 4.6 v LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> battery cathodes. *J. Phys. Chem. C* **118**, 10631–10639 (2014).
83. Markovsky, B. *et al.* Studies of Nanosized LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>-Layered Compounds Produced by Self-Combustion Reaction as Cathodes for Lithium-Ion Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **9**, 449–453 (2006).
84. Deng, B. *et al.* Investigating the influence of high temperatures on the cycling stability of a LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> cathode using an innovative electrolyte additive. *Electrochim. Acta* **236**, 61–71 (2017).
85. Zheng, Q. *et al.* N-Allyl- N, N-Bis(trimethylsilyl)amine as a Novel Electrolyte Additive to Enhance the Interfacial Stability of a Ni-Rich Electrode for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 16843–16851 (2018).
86. Zhou, R. *et al.* A bifunctional electrolyte additive for H<sub>2</sub>O/HF scavenging and enhanced graphite/LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> cell performance at a high voltage. *Sustain. Energy Fuels* **2**, 1481–1490 (2018).
87. Chen, R. *et al.* Vinyltriethoxysilane as an electrolyte additive to improve the safety of lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **5**, 5142–5147 (2017).
88. Soldera, A., Porzio, F. & Anousheh, N. Molecular simulation of fluoropolymers. in *Handbook of Fluoropolymer Science and Technology* (eds. Jr., D. S., Iacono, S. T. & Iyer, S. S.) 105–130 (JohnWiley & Sons, Inc., 2014).
89. Cheng, L. *et al.* Accelerating Electrolyte Discovery for Energy Storage with High-Throughput Screening. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 283–291 (2015).
90. Borodin, O., Behl, W. & Jow, T. R. Oxidative stability and initial decomposition reactions of carbonate, sulfone, and alkyl phosphate-based electrolytes. *J. Phys. Chem. C* **117**, 8661–8682 (2013).

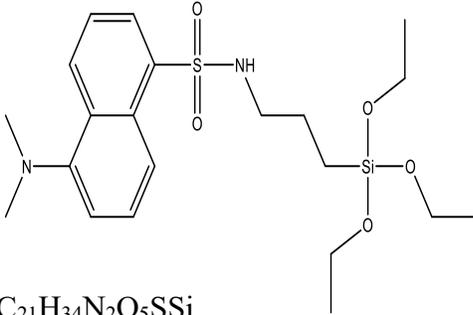
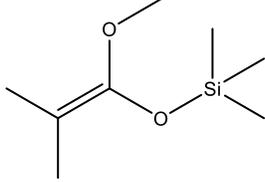
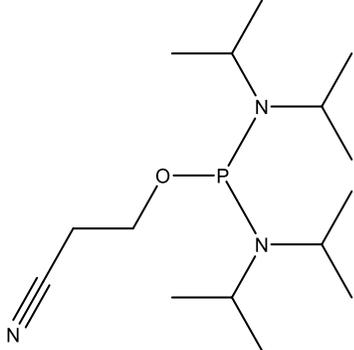
91. Mennucci, B. *et al.* Polarizable continuum model (PCM) calculations of solvent effects on optical rotations of chiral molecules. *J. Phys. Chem. A* **106**, 6102–6113 (2002).
92. Cossi, M., Rega, N., Scalmani, G. & Barone, V. Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model. *J. Comput. Chem.* **24**, 669–681 (2003).
93. Guerard, J. J. & Arey, J. S. Critical evaluation of implicit solvent models for predicting aqueous oxidation potentials of neutral organic compounds. *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 5046–5058 (2013).
94. Tomasi, J., Mennucci, B. & Cammi, R. Quantum mechanical continuum solvation models. *Chem. Rev.* **105**, 2999–3093 (2005).
95. Klamt, A., Moya, C. & Palomar, J. A Comprehensive Comparison of the IEFPCM and SS(V)PE Continuum Solvation Methods with the COSMO Approach. *J. Chem. Theory Comput.* **11**, 4220–4225 (2015).
96. Cramer, C. J. Implicit models for condensed phases. in *Essentials of computational chemistry, Theoris and models* 385–427 (Wiley, 2006).
97. Mennucci, B., Cammi, R. & Tomasi, J. Excited states and solvatochromic shifts within a nonequilibrium solvation approach: A new formulation of the integral equation formalism method at the self-consistent field, configuration interaction, and multiconfiguration self-consistent field level. *J. Chem. Phys.* **109**, 2798–2807 (1998).
98. Park, M. S., Kang, Y. S., Im, D., Doo, S. G. & Chang, H. Design of novel additives and nonaqueous solvents for lithium-ion batteries through screening of cyclic organic molecules: An ab initio study of redox potentials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 22391–22398 (2014).
99. Leggesse, E. G. & Jiang, J. C. Theoretical study of the reductive decomposition of ethylene sulfite: A film-forming electrolyte additive in lithium ion batteries. *J.*

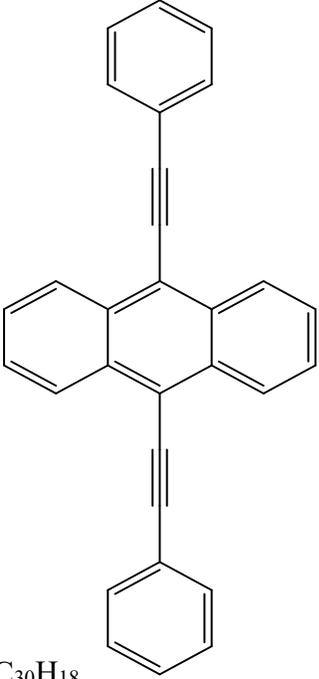
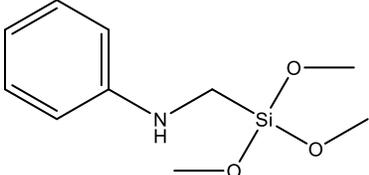
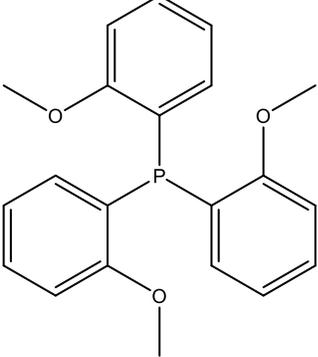
- Phys. Chem. A* **116**, 11025–11033 (2012).
100. Han, Y. K., Jung, J., Yu, S. & Lee, H. Understanding the characteristics of high-voltage additives in Li-ion batteries: Solvent effects. *J. Power Sources* **187**, 581–585 (2009).
  101. Han, Y.-K., Yoo, J. & Yim, T. Why is tris(trimethylsilyl) phosphite effective as an additive for high-voltage lithium-ion batteries? *J. Mater. Chem. A* **3**, 10900–10909 (2015).
  102. Kim, D. Y. *et al.* Ab initio study of the operating mechanisms of tris(trimethylsilyl) phosphite as a multifunctional additive for Li-ion batteries. *J. Power Sources* **355**, 154–163 (2017).
  103. Staroverov, V. N., Scuseria, G. E., Tao, J. & Perdew, J. P. Comparative assessment of a new nonempirical density functional: Molecules and hydrogen-bonded complexes. *J. Chem. Phys.* **119**, 12129–12137 (2003).
  104. Arumugam, K. & Becker, U. *Computational Redox Potential Predictions: Applications to Inorganic and Organic Aqueous Complexes, and Complexes Adsorbed to Mineral Surfaces.* (2014). doi:10.3390/min4020345.
  105. Baik, M. H. & Friesner, R. A. Computing redox potentials in solution: Density functional theory as a tool for rational design of redox agents. *J. Phys. Chem. A* **106**, 7407–7412 (2002).
  106. Cramer, C. J. Ab initio Hartree-Fock MO theory. in *Essentials of computational chemistry, Theoris and models* 176 (Wiley, 2006).
  107. Logan, E. R. *et al.* A study of the physical properties of li-ion battery electrolytes containing esters. *J. Electrochem. Soc.* **165**, A21–A30 (2018).
  108. Lim, T. W., Park, C. W., White, S. R. & Sottos, N. R. Time Release of Encapsulated Additives for Enhanced Performance of Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 40244–40251 (2017).

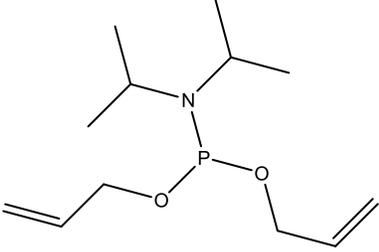
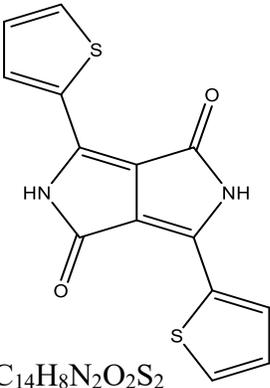
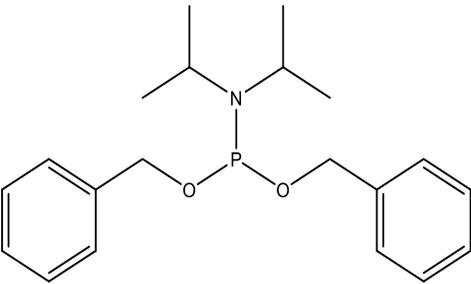
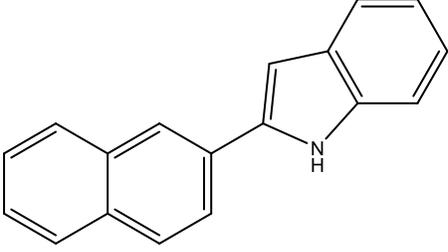
109. Hamenu, L. *et al.* Benzotriazole as an electrolyte additive on lithium-ion batteries performance. *J. Ind. Eng. Chem.* **53**, 241–246 (2017).
110. Zhang, X., Kostecki, R., Richardson, T. J., Pugh, J. K. & Ross, P. N. Electrochemical and Infrared Studies of the Reduction of Organic Carbonates. *J. Electrochem. Soc.* **148**, A1341 (2001).
111. Ning, G., Haran, B. & Popov, B. N. Capacity fade study of lithium-ion batteries cycled at high discharge rates. **117**, 160–169 (2003).
112. Zhang, M., Garcia-Araez, N. & Hector, A. L. Understanding and development of olivine LiCoPO<sub>4</sub> cathode materials for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **6**, 14483–14517 (2018).

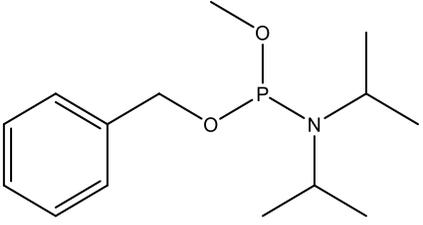
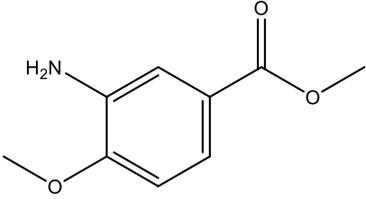
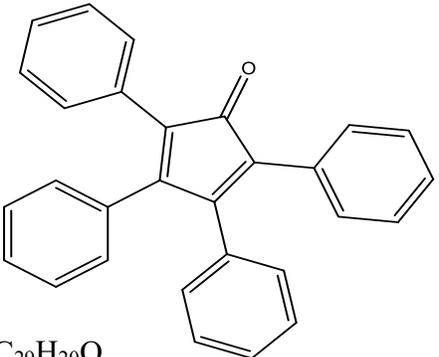
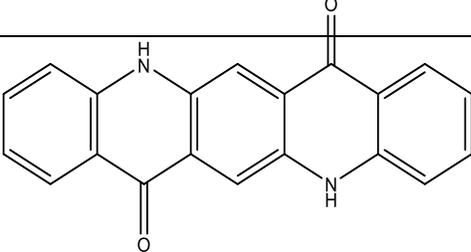
## ANNEXE I: SUPPLEMENTAL MATERIAL 2

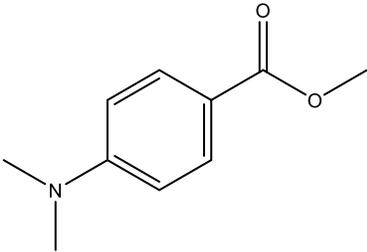
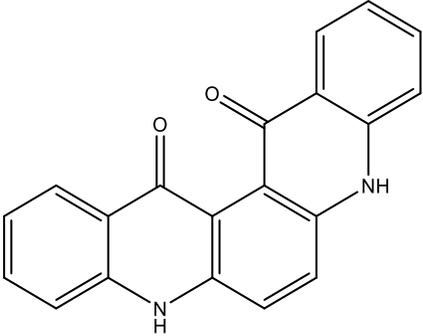
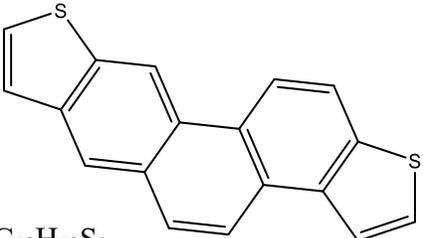
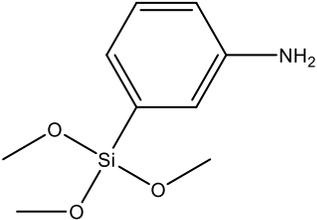
ID	CAS	Structure	Eox (V vs. Li/Li+) TPSSH
87	31366-25-3	 <p style="text-align: center;"><math>C_6H_4S_4</math></p>	3.20
22	85417-41-0	 <p style="text-align: center;"><math>C_{24}H_{27}O_6P</math></p>	3.33
133	66946-48-3	 <p style="text-align: center;"><math>C_{10}H_8S_8</math></p>	3.35

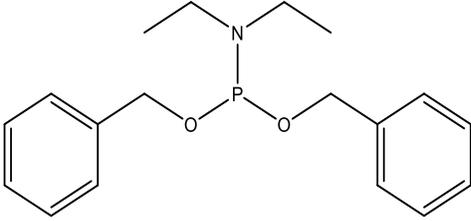
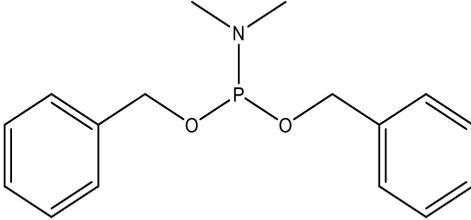
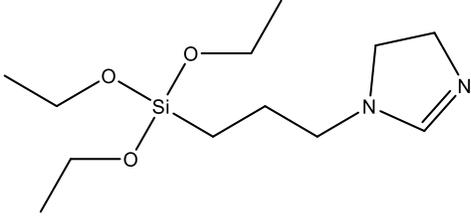
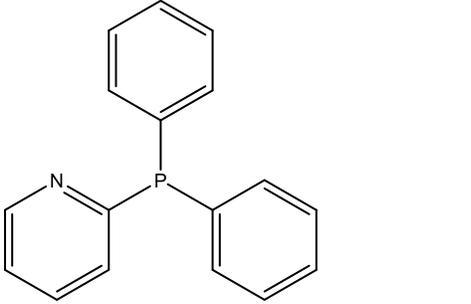
114	70880-05-6	 <p><chem>C21H34N2O5SSi</chem></p>	3.59
81	31469-15-5	 <p><chem>C8H18O2Si</chem></p>	3.72
127	102691-36-1	 <p><chem>C15H32N3OP</chem></p>	3.79

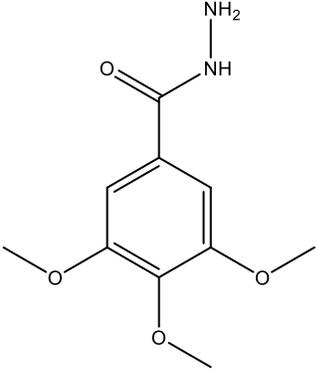
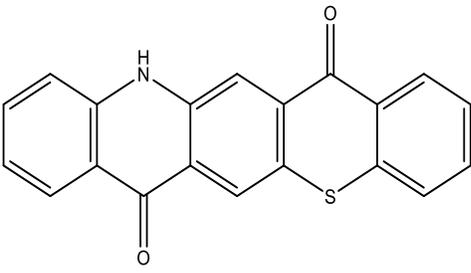
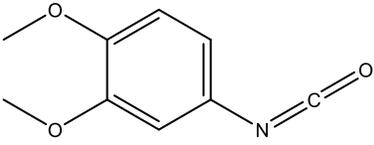
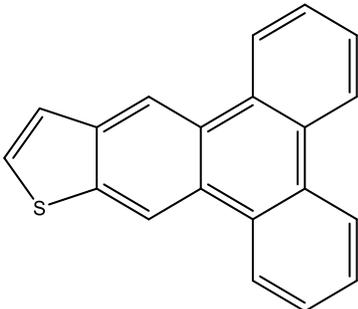
84	10075-85-1	 <p><chem>C30H18</chem></p>	3.82
113	77855-73-3	 <p><chem>C10H17NO3Si</chem></p>	3.84
21	4731-65-1	 <p>Tris(o-methoxyphenyl)phosphine</p> <p><chem>C21H21O3P</chem></p>	3.87

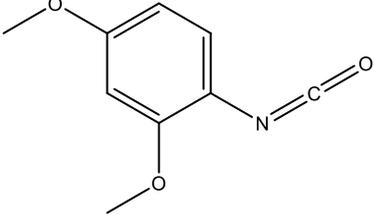
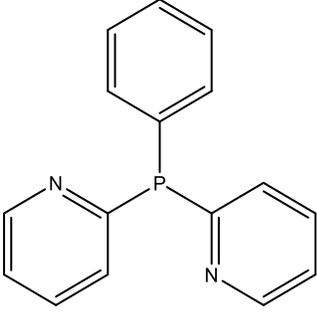
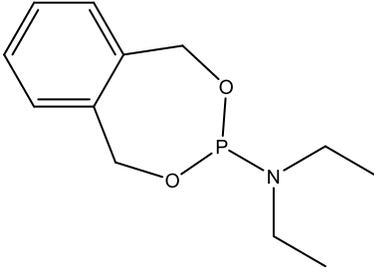
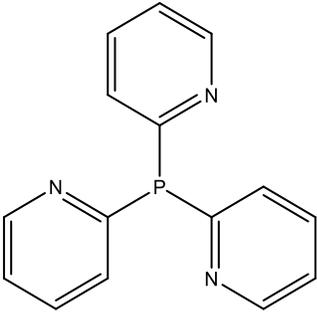
126	126429-21-8	 <chem>CC(C)N(C(C)C)COPC=C</chem> $C_{12}H_{24}NO_2P$	3.92
132	850583-75-4	 <chem>O=C1NC(=O)c2c1c(s2)C3=CC=CS3</chem> $C_{14}H_8N_2O_2S_2$	3.92
128	108549-23-1	 <chem>CC(C)N(C(C)C)COPC1=CC=CC=C1</chem> $C_{20}H_{28}NO_2P$	3.94
98	23746-81-8	 <chem>C1=CC=C2C=CC=CC2=C1N3=CC=CC=C3</chem> $C_{18}H_{13}N$	3.98

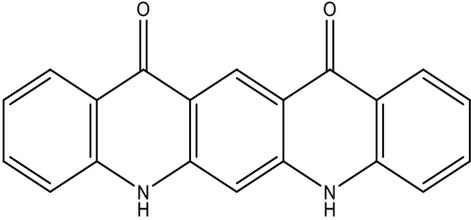
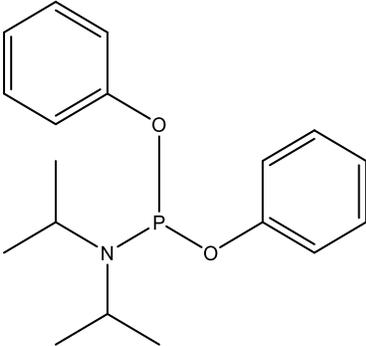
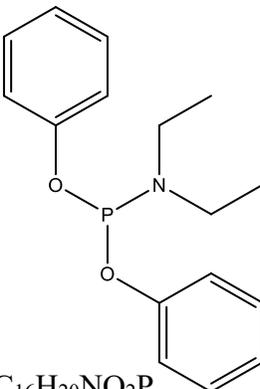
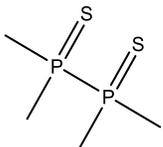
155	173170-93-9	 <p><chem>C14H24NO2P</chem></p>	3.99
95	24812-90-6	 <p><chem>C9H11NO3</chem></p>	4.01
93	479-33-4	 <p><chem>C29H20O</chem></p>	4.03
85	1047-16-1	 <p><chem>C20H12N2O2</chem></p>	4.05

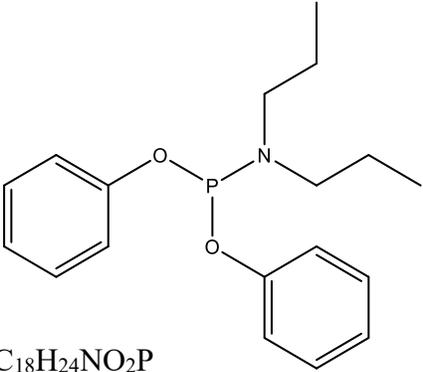
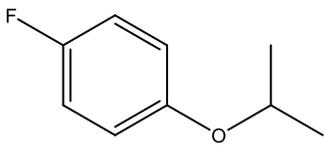
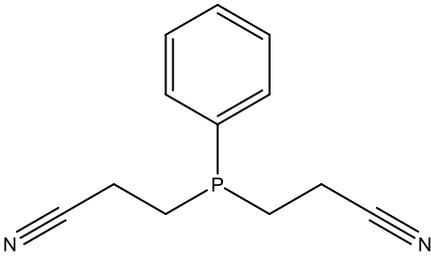
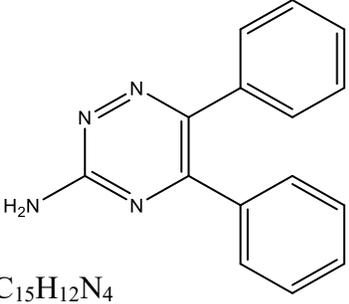
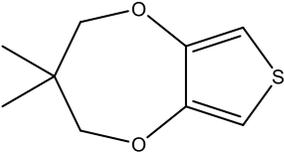
96	1202-25-1	 $C_{10}H_{13}NO_2$	4.05
148	99100-56-8	 $C_{20}H_{12}N_2O_2$	4.08
153		 $C_{18}H_{10}S_2$	4.09
112	70411-42-6	 $C_9H_{15}NO_3Si$	4.11

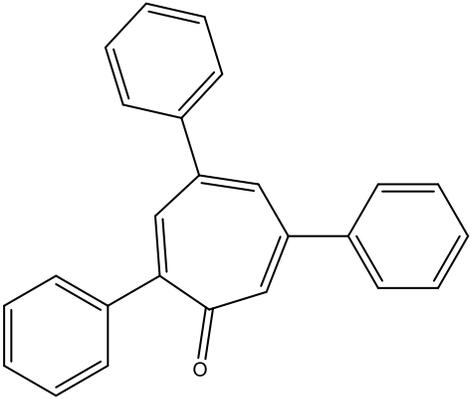
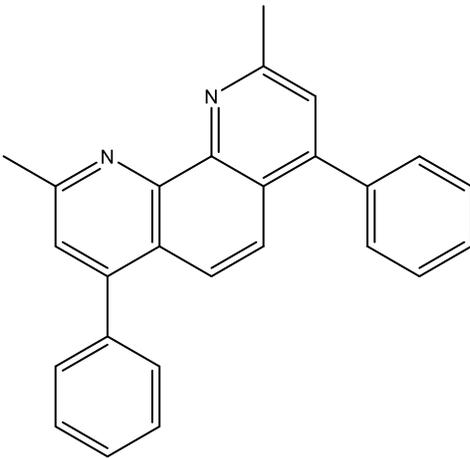
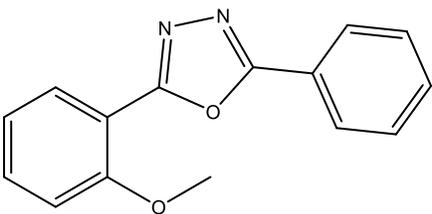
1	67746-43-4	 <p><chem>C18H24NO2P</chem></p>	4.13
156	164654-49-3	 <p><chem>C16H20NO2P</chem></p>	4.14
116	58068-97-6	 <p><chem>C12H26N2O3Si</chem></p>	4.16
32	37943-90-1	 <p><chem>C17H14NP</chem></p>	4.17

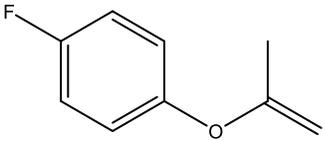
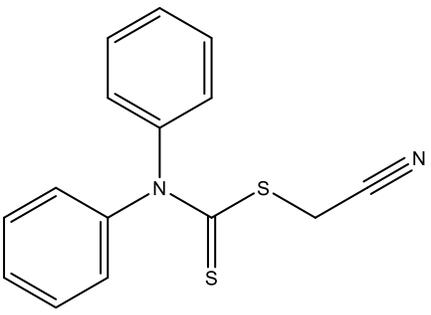
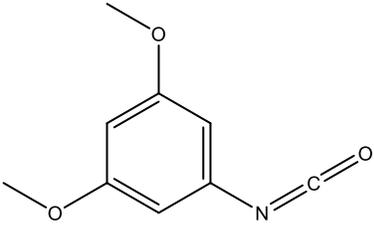
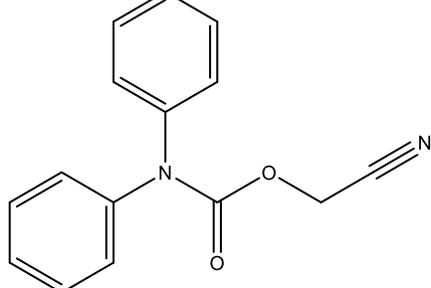
103	3291-03-0	 <p data-bbox="581 594 738 625"><math>C_{10}H_{14}N_2O_4</math></p>	4.25
150	98655-79-9	 <p data-bbox="581 982 738 1014"><math>C_{20}H_{11}NO_2S</math></p>	4.25
64	35727-66-5	 <p data-bbox="581 1291 706 1323"><math>C_9H_9NO_3</math></p>	4.25
152	61458-10-4	 <p data-bbox="581 1696 690 1728"><math>C_{20}H_{12}S</math></p>	4.27

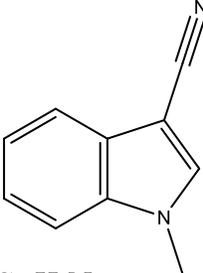
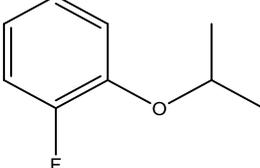
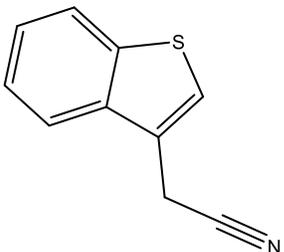
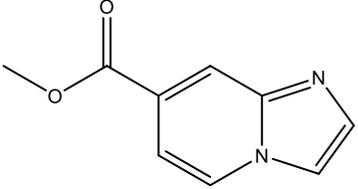
65	84370-87-6	 <p>Chemical structure of 3,5-dimethoxybenzyl isocyanate, showing a benzene ring with methoxy groups at the 3 and 5 positions and an isocyanate group at the 1 position.</p> <chem>COC1=CC=C(C=C1)C(=O)N=C</chem> <p><math>C_9H_9NO_3</math></p>	4.30
143	68469-71-6	 <p>Chemical structure of 1,2-bis(pyridin-2-yl)phenylphosphine, showing a central phosphorus atom bonded to a phenyl ring and two pyridine rings.</p> <chem>C1=CC=C(C=C1)P(C2=CC=NC=C2)C3=CC=NC=C3</chem> <p><math>C_{16}H_{13}N_2P</math></p>	4.30
2	82372-35-8	 <p>Chemical structure of 1,2-bis(2-ethylaminoethoxy)benzene, showing a benzene ring with two 2-ethylaminoethoxy groups at the 1 and 2 positions.</p> <chem>CCN(CC)OCC1=CC=CC=C1OCCN(CC)</chem> <p><math>C_{12}H_{18}NO_2P</math></p>	4.32
144	26437-48-9	 <p>Chemical structure of 1,2-bis(pyridin-2-yl)pyridine, showing a central phosphorus atom bonded to a pyridine ring and two pyridine rings.</p> <chem>C1=CC=NC=C1P(C2=CC=NC=C2)C3=CC=NC=C3</chem> <p><math>C_{15}H_{12}N_3P</math></p>	4.33

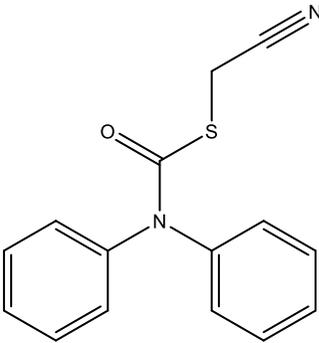
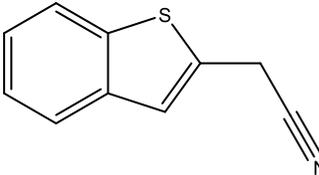
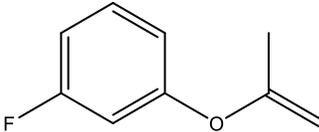
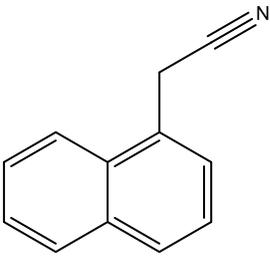
149	3164-44-1	 <p data-bbox="581 472 738 504"><math>C_{20}H_{12}N_2O_2</math></p>	4.36
157	25781-01-5	 <p data-bbox="581 966 747 997"><math>C_{18}H_{24}NO_2P</math></p>	4.43
154	14747-96-7	 <p data-bbox="581 1428 747 1459"><math>C_{16}H_{20}NO_2P</math></p>	4.50
130	MFCD00014459	 <p data-bbox="581 1680 722 1711"><math>C_4H_{12}P_2S_2</math></p>	4.51

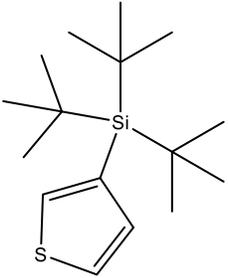
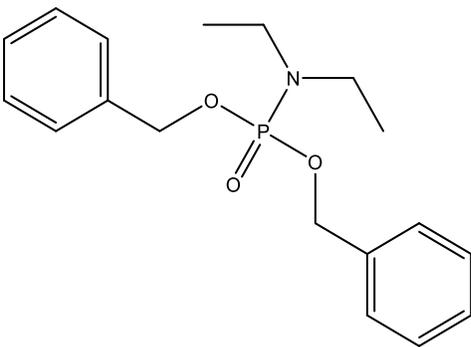
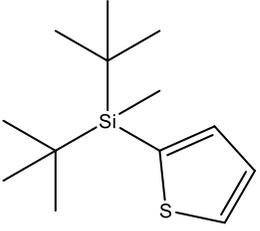
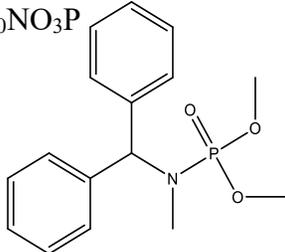
158	25781-00-4	 <p><chem>C18H24NO2P</chem></p>	4.52
36		 <p><chem>C9H11FO</chem></p>	4.53
23	15909-92-9	 <p><chem>C12H13N2P</chem></p>	4.54
100	4511-99-3	 <p><chem>C15H12N4</chem></p>	4.57
6	255901-50-9	 <p><chem>C9H12O2S</chem></p>	4.58

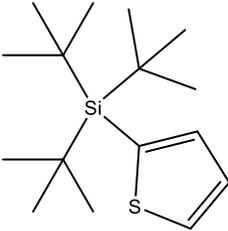
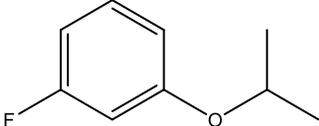
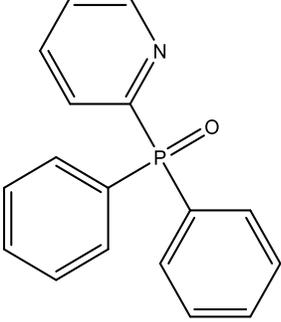
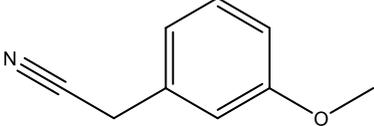
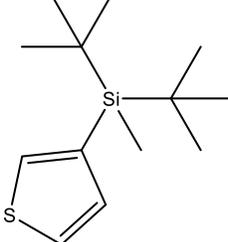
151	1820-40-2	 <p data-bbox="581 642 695 674"><math>C_{25}H_{18}O</math></p>	4.59
82	4733-39-5	 <p data-bbox="581 1226 704 1257"><math>C_{26}H_{20}N_2</math></p>	4.61
102	1874-42-6	 <p data-bbox="581 1665 737 1696"><math>C_{15}H_{12}N_2O_2</math></p>	4.61

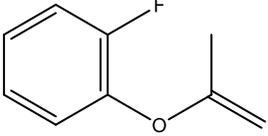
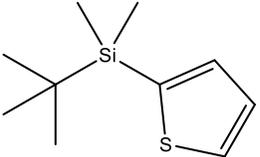
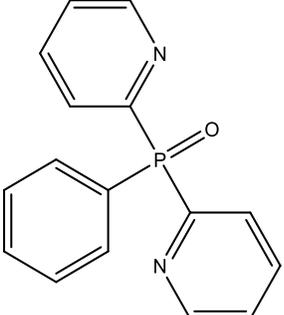
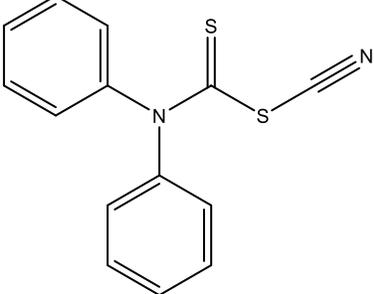
39		 <chem>CC(=O)Oc1ccc(F)cc1</chem> $C_9H_9FO$	4.61
30		 <chem>N#CCSC(=O)N(c1ccccc1)c2ccccc2</chem> $C_{15}H_{12}N_2S_2$	4.62
66	54132-76-2	 <chem>COC(=O)c1cc(OC)cc1N=C=O</chem> $C_9H_9NO_3$	4.63
60		 <chem>N#CCOC(=O)N(c1ccccc1)c2ccccc2</chem> $C_{15}H_{12}N_2O_2$	4.64

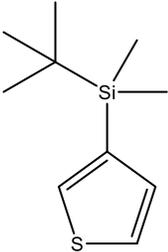
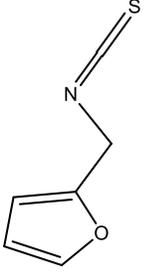
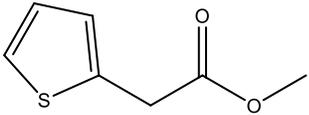
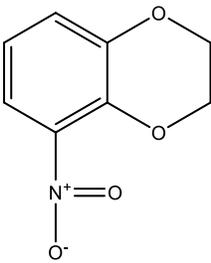
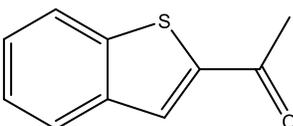
70	24662-37-1	 <chem>CN1C#CC2=CC=CC=C12</chem> $C_{10}H_8N_2$	4.66
37		 <chem>CC(C)OC1=CC=C(F)C=C1</chem> $C_9H_{11}FO$	4.68
50		 <chem>N#CCCC1=CC=CS1</chem> $C_{10}H_7NS$	4.68
28	86718-01-6	 <chem>COC(=O)c1ccc2nc3cncn3cc2n1</chem> $C_9H_8N_2O_2$	4.69

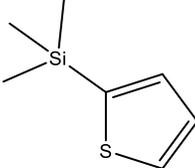
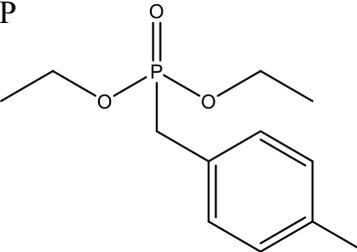
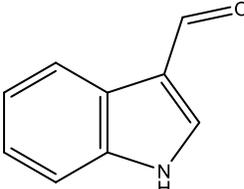
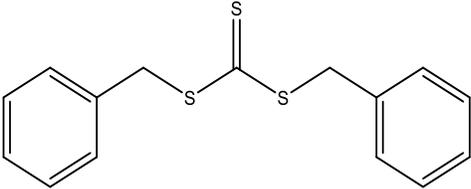
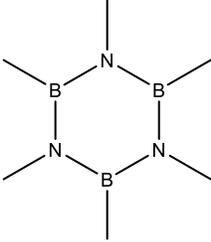
59		 <chem>C15H12N2OS</chem>	4.69
49		 <chem>C10H7NS</chem>	4.70
38		 <chem>C9H9FO</chem>	4.72
71	132-75-2	 <chem>C12H9N</chem>	4.73

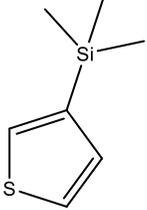
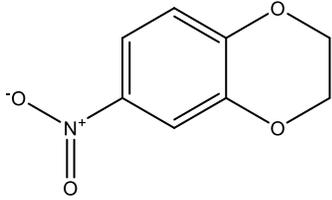
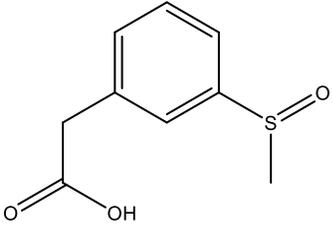
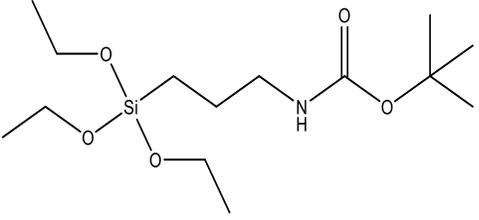
44		 <p><math>C_{16}H_{30}SSi</math></p>	4.74
159	3881-20-7	 <p><math>C_{18}H_{24}NO_3P</math></p>	4.75
42		 <p><math>C_{13}H_{24}SSi</math></p>	4.78
160	1046801-60-8	<p><math>C_{16}H_{20}NO_3P</math></p> 	4.78

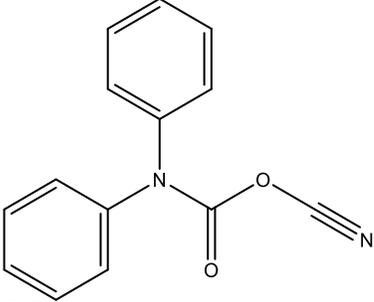
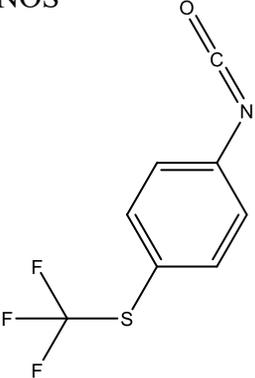
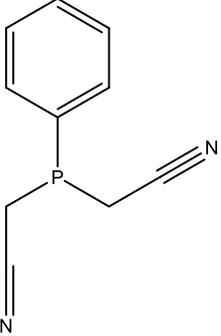
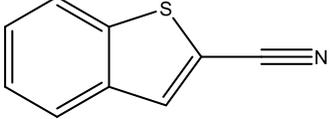
43		 <chem>C16H30SSi</chem>	4.78
4	203115-93-9	 <chem>C9H11FO</chem>	4.79
147	64741-30-6	 <chem>C17H14NOP</chem>	4.79
74	19924-43-7	 <chem>C9H9NO</chem>	4.80
45		 <chem>C13H24SSi</chem>	4.80

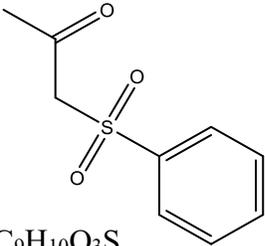
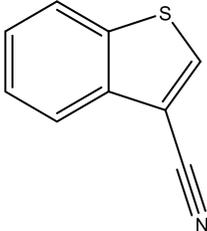
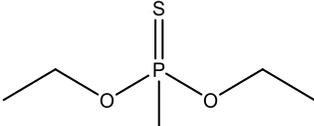
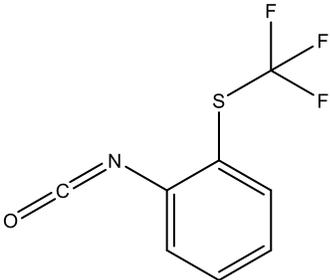
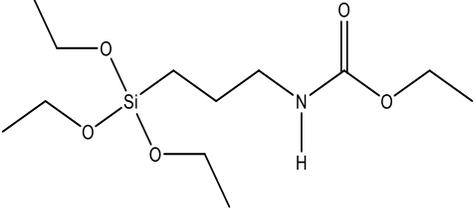
40		 <p><chem>CC(=O)Oc1ccc(F)cc1</chem></p> <p><math>C_9H_9FO</math></p>	4.80
8	163079-25-2	 <p><chem>C[Si](C)(C)c1ccsc1</chem></p> <p><math>C_{10}H_{18}SSi</math></p>	4.80
146	68469-77-2	 <p><chem>O=P(c1ccccc1)c2nc3ccccc3n2</chem></p> <p><math>C_{16}H_{13}N_2OP</math></p>	4.81
58		 <p><chem>N=C(S#N)N(c1ccccc1)c2ccccc2</chem></p> <p><math>C_{14}H_{10}N_2S_2</math></p>	4.81

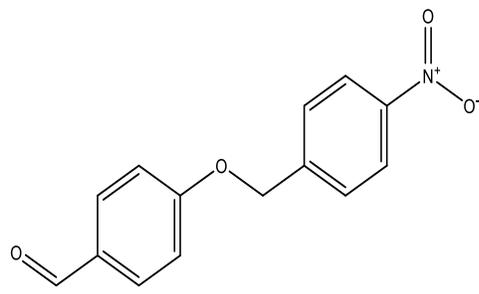
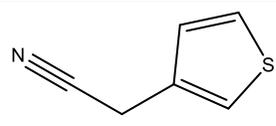
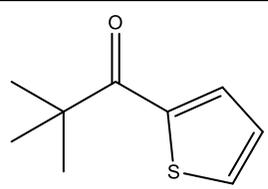
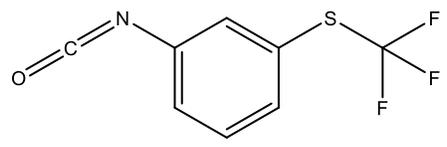
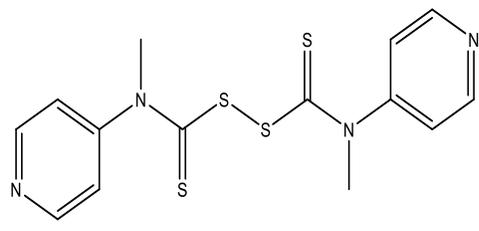
41		 <chem>CC(C)(C)Si1C=CC=S1</chem> $C_{10}H_{18}SSi$	4.81
27	4650-60-6	 <chem>C1=CC=CO1CN=C=S</chem> $C_6H_5NOS$	4.86
97	19432-68-9	 <chem>COC(=O)CC1=CC=CS1</chem> $C_7H_8O_2S$	4.86
77		 <chem>O=[N+]([O-])c1ccc2c(c1)OCO2</chem> $C_8H_7NO_4$	4.87
76	22720-75-8	 <chem>CC(=O)c1ccsc1</chem> $C_{10}H_8OS$	4.88

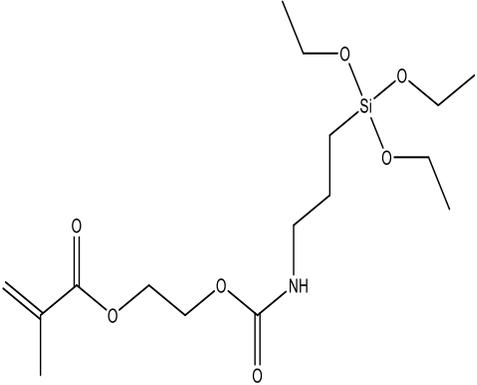
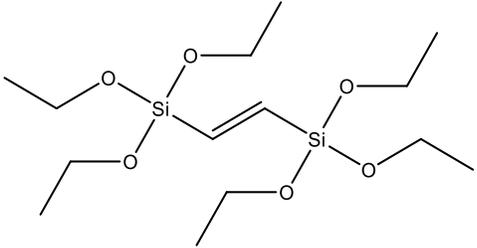
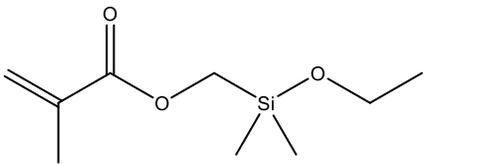
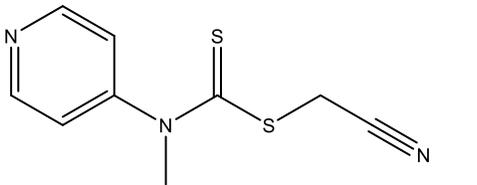
46		 $C_7H_{12}SSi$	4.90
90	3762-25-2	 $C_{12}H_{19}O_3P$	4.91
91	487-89-8	 $C_9H_7NO$	4.91
105	26504-29-0	 $C_{15}H_{14}S_3$	4.92
5	877-07-6	 $C_6H_{18}B_3N_3$	4.94

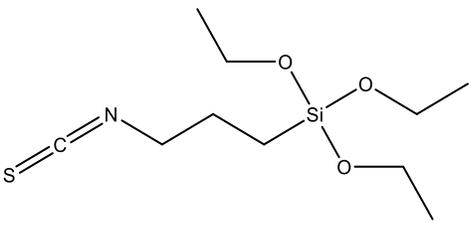
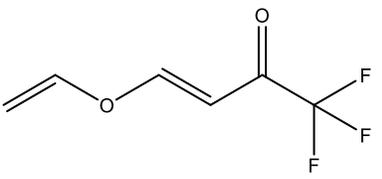
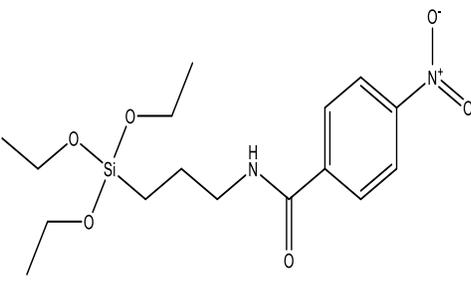
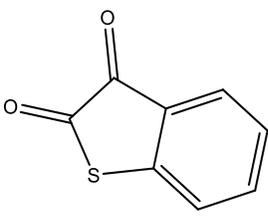
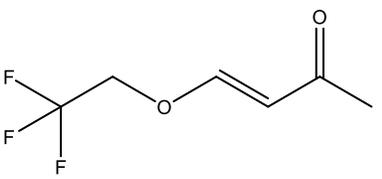
47		 $C_7H_{12}SSi$	4.96
12	16498-20-7	 $C_8H_7NO_4$	4.96
25	1027730-68-2	 $C_9H_{10}O_3S$	4.96
121	137376-38-6	 $C_{14}H_{31}NO_5Si$	4.99

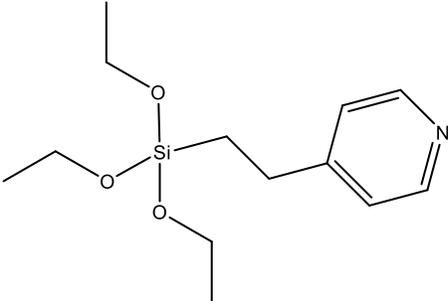
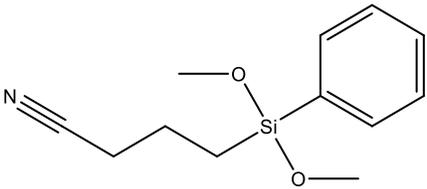
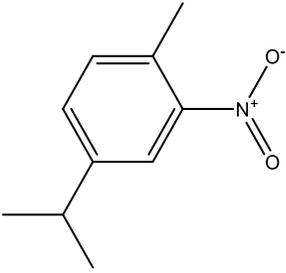
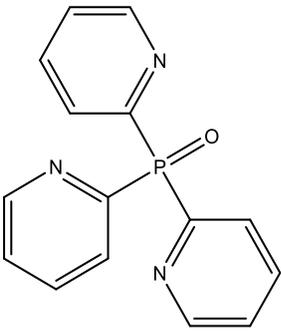
61		 <p><chem>C14H10N2O2</chem></p>	5.00
19	24032-84-6	 <p><chem>C8H4F3NOS</chem></p>	5.04
53		 <p><chem>C10H9N2P</chem></p>	5.05
48		 <p><chem>C9H5NS</chem></p>	5.07

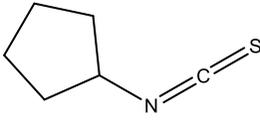
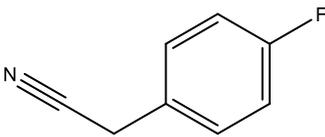
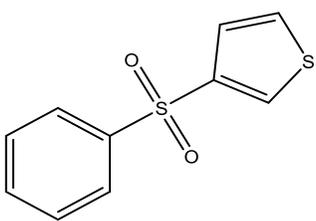
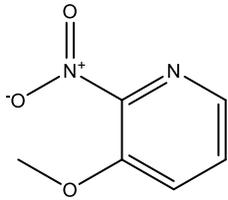
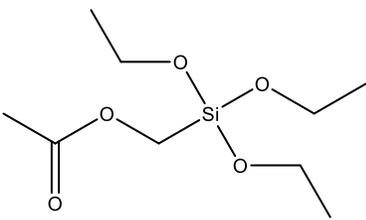
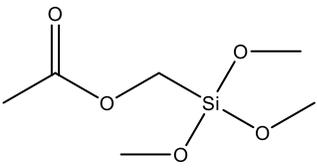
24	5000-44-2	 <chem>CCCC(=O)S(=O)(=O)c1ccccc1</chem> $C_9H_{10}O_3S$	5.08
10	24434-84-2	 <chem>N#CC1=CC=C2C(S1)=C=CC=C2</chem> $C_9H_5NS$	5.08
129	6996-81-2	 <chem>CCOP(=S)(C)OCC</chem> $C_5H_{13}O_2PS$	5.08
52		 <chem>FC1(F)C(F)S1C(=O)Nc2ccccc2</chem> $C_8H_4F_3NOS$	5.10
120	17945-05-0	 <chem>CCOC(=O)NCCC[Si](COC)COC</chem> $C_{12}H_{27}NO_5Si$	5.10

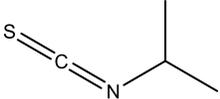
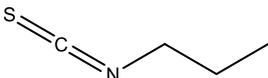
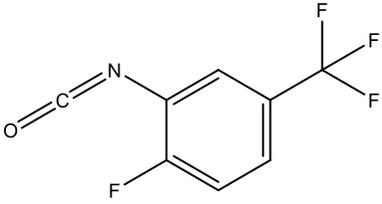
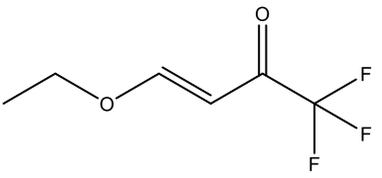
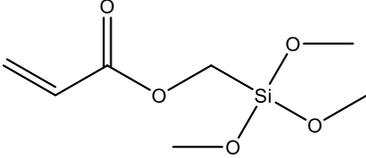
92	67565-48-4	 <chem>C14H11NO4</chem>	5.12
72	13781-53-8	 <chem>C6H5NS</chem>	5.19
9	20409-48-7	 <chem>C9H12OS</chem>	5.22
51		 <chem>C8H4F3NOS</chem>	5.24
106	1158958-94-1	 <chem>C14H14N4S4</chem>	5.25

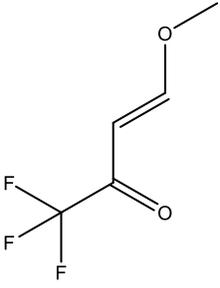
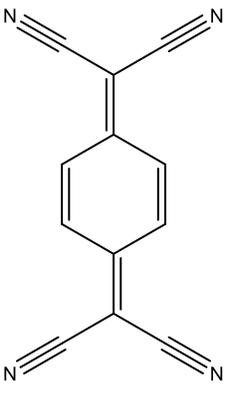
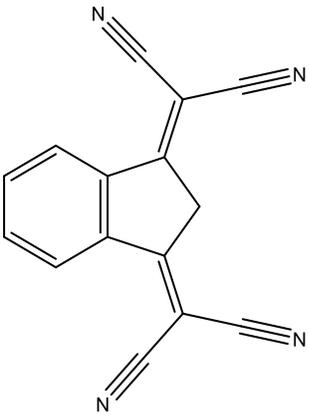
110	115396-93-5	 <p><math>C_{16}H_{31}NO_7Si</math></p>	5.25
123	87061-56-1	 <p><math>C_{14}H_{32}O_6Si_2</math></p>	5.25
111	5577-70-8	 <p><math>C_9H_{18}O_3Si</math></p>	5.26
104	1158958-89-4	 <p><math>C_9H_9N_3S_2</math></p>	5.27

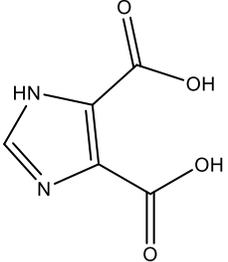
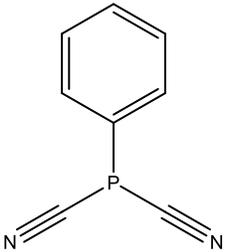
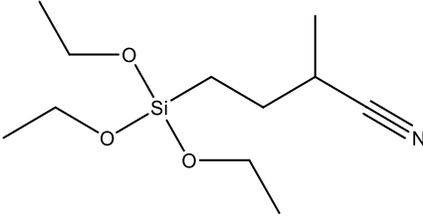
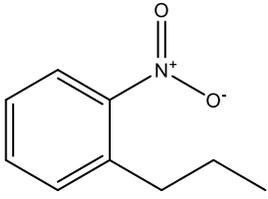
122	58698-89-8	 $C_{10}H_{21}NO_3SSi$	5.31
34		 $C_6H_5F_3O_2$	5.33
117	60871-86-5	 $C_{16}H_{26}N_2O_6Si$	5.33
7	493-57-2	 $C_8H_4O_2S$	5.36
33		 $C_6H_7F_3O_2$	5.36

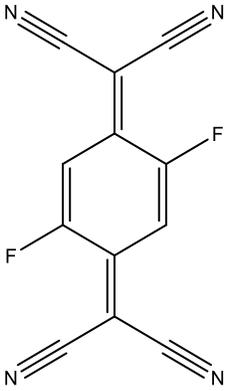
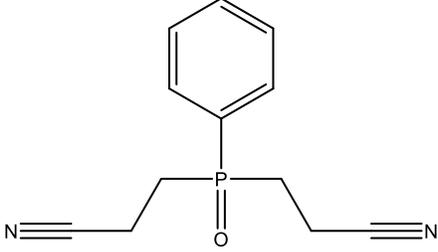
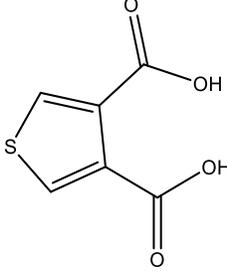
115	98299-74-2	 <p><u>C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>Si</u></p>	5.39
119	204760-82-7	 <p>C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>Si</p>	5.40
13	943-15-7	 <p>C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub></p>	5.45
145	26437-49-0	 <p>C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>OP</p>	5.45

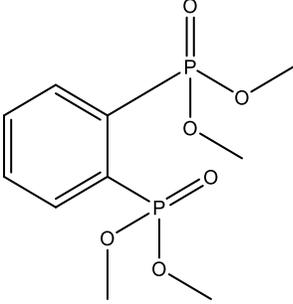
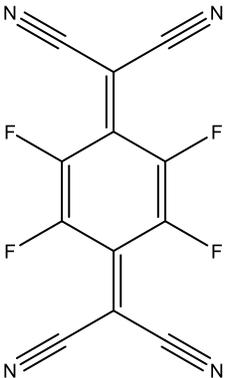
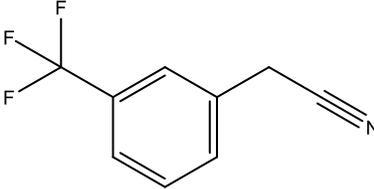
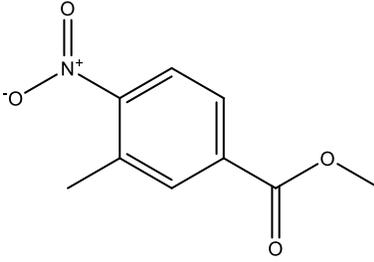
69	33522-03-1	 $C_6H_9NS$	5.45
75	459-22-3	 $C_8H_6FN$	5.50
26	16718-05-1	 $C_{10}H_8O_2S_2$	5.50
29	20265-37-6	 $C_6H_6N_2O_3$	5.52
107	5630-83-1	 $C_9H_{20}O_5Si$	5.52
108	65625-39-0	 $C_6H_{14}O_5Si$	5.52

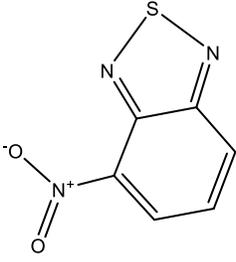
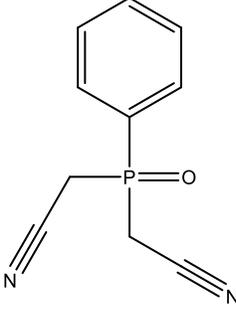
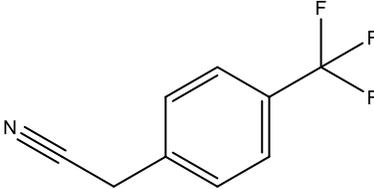
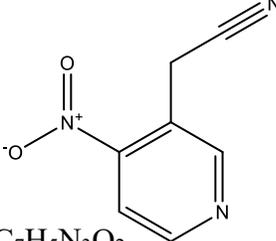
67	2253-73-8	 <chem>CC(C)N=C=S</chem> $C_4H_7NS$	5.55
68	628-30-8	 <chem>CCCN=C=S</chem> $C_4H_7NS$	5.55
20	69922-27-6	 <chem>CC(F)(F)FCC(=O)N=C(O)c1ccc(F)cc1</chem> $C_8H_3F_4NO$	5.55
3	17129-06-5	 <chem>CCOC=C(C(F)(F)F)C(=O)OCC</chem> $C_6H_7F_3O_2$	5.57
109	21134-38-3	 <chem>COC(=O)C=COSi(C)OC</chem> $C_7H_{14}O_5Si$	5.58

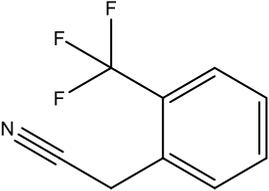
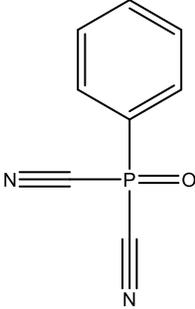
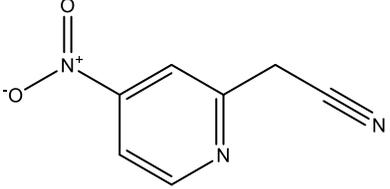
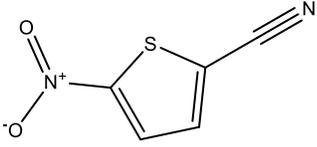
35		 <p data-bbox="581 514 714 556"><math>C_5H_5F_3O_2</math></p>	5.61
89	1518-16-7	 <p data-bbox="581 1018 698 1060"><math>C_{12}H_4N_4</math></p>	5.65
138	38172-19-9	 <p data-bbox="581 1543 698 1585"><math>C_{15}H_6N_4</math></p>	5.66

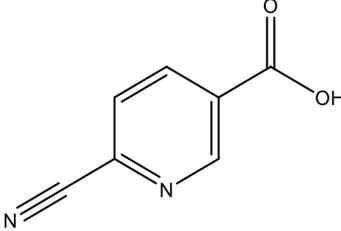
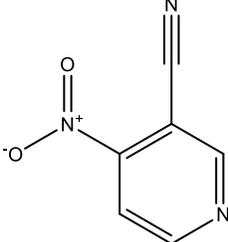
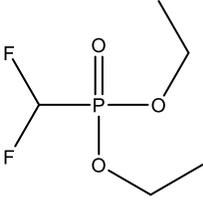
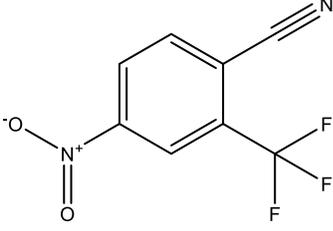
18	570-22-9	 <p data-bbox="581 504 722 535"><math>C_5H_4N_2O_4</math></p>	5.73
54		 <p data-bbox="581 892 706 924"><math>C_8H_5N_2P</math></p>	5.75
118	1049679-56-2	 <p data-bbox="581 1270 755 1302"><math>C_{11}H_{23}NO_3Si</math></p>	5.75
11	7137-54-4	 <p data-bbox="581 1543 722 1575"><math>C_9H_{11}NO_2</math></p>	5.81

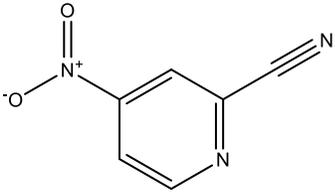
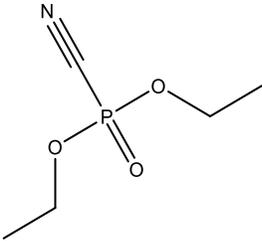
139	73318-02-2	 <p><chem>C12H2F2N4</chem></p>	5.82
55		 <p><chem>C12H13N2OP</chem></p>	5.84
141	4282-29-5	 <p><chem>C6H4O4S</chem></p>	5.86

125	15104-46-8	 <p data-bbox="581 569 734 604"><math>C_{10}H_{16}O_6P_2</math></p>	5.94
83	29261-33-4	 <p data-bbox="581 1052 690 1087"><math>C_{12}F_4N_4</math></p>	5.95
73	2338-76-3	 <p data-bbox="581 1373 701 1409"><math>C_9H_6F_3N</math></p>	5.96
99	24078-21-5	 <p data-bbox="581 1793 706 1829"><math>C_9H_9NO_4</math></p>	5.96

15	6583-06-08	 <p data-bbox="581 520 735 552">C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S</p>	5.97
56		 <p data-bbox="581 982 735 1014">C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>OP</p>	6.01
63	2338-75-2	 <p data-bbox="581 1329 703 1360">C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>F<sub>3</sub>N</p>	6.02
80		 <p data-bbox="581 1654 719 1686">C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub></p>	6.13

62	3038-47-9	$C_9H_6F_3N$ 	6.14
57		 $C_8H_5N_2OP$	6.23
79		 $C_7H_5N_3O_2$	6.23
16	16689-02-4	 $C_5H_2N_2O_2S$	6.25

142	70165-31-0	 <chem>C7H4N2O2</chem>	6.30
78		 <chem>C6H3N3O2</chem>	6.39
31	1478-53-1	 <chem>C5H11F2O3P</chem>	6.64
17	320-47-8	 <chem>C8H3F3N2O2</chem>	6.71

14	19235-88-2	 <chem>C6H3N3O2</chem>	6.76
124	2942-58-7	 <chem>C5H10NO3P</chem>	6.94