HAL open science

# Étude des batteries K-ion : processus redox et phénomènes interfaciaux

Laure Caracciolo

▶ To cite this version:

Laure Caracciolo. Étude des batteries K-ion : processus redox et phénomènes interfaciaux. Autre. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2021. Français. ⟨NNT : 2021PAUU3037⟩. ⟨tel-03917503⟩

HAL Id: tel-03917503

https://theses.hal.science/tel-03917503v1

Submitted on 2 Jan 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Autorisation HAL

HAL Authorization

# THÈSE

**UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR**
École doctorale des Sciences Exactes et leurs Applications

Présentée et soutenue le 16 décembre 2021

par **Laure CARACCIOLO**

pour obtenir le grade de Docteur
de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour

**Spécialité : Chimie-Physique**

# Étude des batteries K-ion : processus redox et phénomènes interfaciaux

## MEMBRES DU JURY

RAPPORTEURS

- Jean-Pierre PEREIRA-RAMOS — Directeur de recherche / Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est
- Bruno DOMENICHINI — Professeur / Université de Bourgogne

EXAMINATEURS

- Laure MONCONDUIT — Directrice de recherche / Institut Charles Gerhardt Montpellier
- Dany CARLIER-LARREGARAY — Professeure / Université de Bordeaux

DIRECTEURS

- Hervé MARTINEZ — Professeur / Université de Pau et des Pays de l'Adour
- Lénaïc MADEC — Chargé de recherche / Centre National de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

# M • E • R • C • I

… à Bruno Domenichini et à Jean-Pierre Pereira-Ramos pour m'avoir fait l'honneur d'être les rapporteurs de cette thèse. Merci à Laure Monconduit d'avoir fait partie de mon Jury, et merci à Dany Carlier-Larregaray pour l'avoir aussi présidé.

… à Hervé Martinez pour m'avoir fait confiance sur ce projet et pour la direction de cette thèse tout au long de ces trois dernières années.

… à Lénaïc Madec pour la co-direction. Tu m'as encadrée dès le début, tes explications détaillées et tes relectures de qualité m'ont énormément appris !

… aux différents membres de TROPIC, et tous ceux ayant étudié les batteries K-ion.
Merci à l'équipe de l'ICGM pour votre chaleureux accueil. Un grand merci à Nam, Laure et Lorenzo pour les discussions scientifiques qui étaient toujours dans la bonne humeur, à Justine pour ton aide au laboratoire, et bien entendu à Vincent, tu as été un véritable mentor pour moi.
Merci à l'équipe de l'ICMCB, Emmanuel, Laurence, Dany et Romain (mon seul regret est de ne pas avoir eu la chance de faire plus d'études avec toi !).
Merci à ceux de l'IPREM, Germain et Matthieu pour votre investissement sur la partie théorique, et Badre pour toutes les études expérimentales ensemble. Badre, tu es véritablement un scientifique remarquable, avec une personnalité en or. J'ai adoré travailler avec toi, et on aura quand même bien ri face aux galères !

… à tous les membres de l'équipe PCM de l'IPREM. Un remerciement spécial à Jean-Charles et Laurent, vous avez chacun dirigé un de mes stages et c'était un pur bonheur de travailler sous votre direction. Merci Dominique pour ton aide avec l'XPS, Cécile pour tout ton investissement au sein du laboratoire, Yann pour tes conseils. Merci Patricia, Romy et Estelle pour votre aide sur la partie gestion. Et surtout, à l'IPREM, merci aux fans de Bobby qui se reconnaîtront ! Alexia et les Marmattes, vous êtes de véritables soleils pour nous tous.

… à tous ceux qui ont travaillé dans le bureau E020, vous êtes exceptionnels : Sergio, Cédric, Jérémy, Marina, Gabriel, Parnian et bien sûr Camille. Camille, nos discussions pseudo-scientifiques et nos débats sur des situations imaginaires resteront gravés dans ma mémoire. Marina, maintenant on est en télétravail ensemble, et c'est encore mieux ! Jérémy, quelle histoire… On a commencé quasi en même temps, et on a vraiment fini nos thèses le même jour. On s'est entre-aidé du début à la fin, on s'est partagé nos joies et nos (nombreux !!) soucis. Je retiendrai surtout nos joies.
Merci de tout mon cœur à mes Partners in Crime, Parnian et Gabriel. Je pourrai écrire une deuxième thèse de nos fous rire, stratégies diverses (la porte s'en rappelle), et bien entendu toute l'entraide scientifique, même si au final je n'ai toujours pas votre niveau pour fitter. Parnian, sache que nous ne t'avons jamais oubliée ou abandonnée, uniquement sacrifiée, ce qui est très différent.

… à mes amis de toujours : Divina, Mimi, Caro, la Team Bernardin (Célia, tes cookies ont égayé la rédaction de ce manuscrit), ceux qui connaissent les papiers peints de Lit-et-Mixe dont mes incroyables binômes de TP mais aussi de stage Sophie et Laurent.

… à ma famille. Merci aux Puffies de me rappeler dès que j'en ai besoin qu'il faut croire en ses rêves. Merci surtout à mes parents pour m'avoir soutenue tout au long de mes études (merci à toi aussi, Vénus) et avoir toujours cru en moi. Un énorme merci à ma relectrice préférée qui a pris le temps de scruter l'intégralité de ce manuscrit à l'affût des fautes : Maman, merci, pour ça, mais aussi pour tout.

… à Benjamin, mon mari. Tu m'as supportée, aidée, encouragée, tous les jours depuis maintenant 9 ans. Je t'aime.

ET ENCORE MERCI À TOUS LES SUPPORTERS DU 16 DÉCEMBRE!

*Je vous souhaite des rêves à n'en plus finir et l'envie furieuse d'en réaliser quelques-uns. Je vous souhaite d'aimer ce qu'il faut aimer et d'oublier ce qu'il faut oublier. Je vous souhaite des passions, je vous souhaite des silences. Je vous souhaite des chants d'oiseaux au réveil et des rires d'enfants. Je vous souhaite de respecter les différences des autres, parce que le mérite et la valeur de chacun sont souvent à découvrir. Je vous souhaite de résister à l'enlisement, à l'indifférence et aux vertus négatives de notre époque.*

*Je vous souhaite enfin de ne jamais renoncer à la recherche, à l'aventure, à la vie, à l'amour, car la vie est une magnifique aventure et nul de raisonnable ne doit y renoncer sans livrer une rude bataille. Je vous souhaite surtout d'être vous, fier de l'être et heureux, car le bonheur est notre destin véritable.*

*Jacques Brel, 1968*

*« Il ne faut pas croire tout ce qui est dit sur Internet. »*
*Napoléon Bonaparte*

# SOMMAIRE

**INTRODUCTION GÉNÉRALE** 5

**BIBLIOGRAPHIE** 9

**CHAPITRE 1. LES BATTERIES MÉTAL-ION : CONTEXTE ET ÉTAT DE L'ART** **11**

**I. CONCEPTS FONDAMENTAUX DES BATTERIES MÉTAL-ION** 12

1. Définition 12
2. Constitution d'une batterie métal-ion 12
   - *a. Les électrodes* 12
   - *b. Le séparateur* 13
   - *c. L'électrolyte* 13
3. Fonctionnement d'une batterie métal-ion 14
4. Grandeurs caractéristiques 15

**II. VERS DES BATTERIES POTASSIUM-ION** 20

1. Avant la technologie Li-ion 20
2. La technologie Li-ion 21
3. Les batteries potassium-ion : avantages et limites 22
4. Les principales avancées des batteries potassium-ion 25
5. Matériaux d'électrode positive 26
   - *a. Les matériaux organiques* 27
   - *b. Les oxydes de métaux de transition* 28
   - *c. Les bleus de Prusse et analogues* 29
   - *d. Les composés polyanioniques* 31
6. Matériaux d'électrode négative 35
   - *a. Matériaux d'alliage et de conversion* 36
   - *b. Matériaux d'intercalation* 37
   - *c. Le potassium métal* 39
7. Électrolyte 41
   - *a. Le sel* 41
     - i. Le cation 41
     - ii. L'anion 42
   - *b. Les solvants et les additifs d'électrolytes* 45
8. L'interface électrode/électrolyte 47
   - *a. Concept général* 47

*b. Les modèles de l'interface électrode/électrolyte* 51
*c. Les interactions entre les électrodes* 54
**CONCLUSIONS ET OBJECTIFS** 55
**BIBLIOGRAPHIE** 56

**CHAPITRE 2. PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX ET ANALYSES DES COMPOSÉS DE RÉFÉRENCE 65**
**INTRODUCTION GÉNÉRALE** 66
**I. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS** 67
1. Préparation des électrodes 67
2. Préparation de l'électrolyte 68
3. Assemblage des cellules 68
4. Conditionnement des électrodes cyclées pour analyses post-mortem 70
**II. MESURES ÉLECTROCHIMIQUES** 71
1. Cyclages galvanostatiques 71
2. Voltammétrie cyclique et corrosion 72
**III. ANALYSES DES GAZ** 72
**IV. ANALYSES DE DIFFRACTION DES RAYONS X SUR POUDRE (DRX) ET SPECTROSCOPIE DE STRUCTURE PRÈS DU FRONT D'ABSORPTION DE RAYONS X (XANES)** 72
**V. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE** 73
**VI. LA SPECTROSCOPIE PHOTOÉLECTRONIQUE À RAYONNEMENT X** 74
1. Principe de fonctionnement 74
2. Analyse de l'environnement chimique et du degré d'oxydation 76
3. Le couplage spin-orbite et les processus multiélectroniques 79
4. Le spectre XPS et son traitement 80
5. Paramètres d'acquisition XPS utilisés dans ces travaux de thèse 82
6. Études XPS des matériaux de référence 84
*a. PVDF* 84
*b. Noir de carbone* 85
*c. Carbone graphite* 85
*d. Matériaux de formule $KVPO_4F_xO_{1-x}$* 86
*e. Électrodes positives à base de $KVPO_4F_xO_{1-x}$* 89
*f. Électrodes négatives à base de graphite* 91
*g. Électrodes négatives autosupportées en fibres de carbone* 92
*h. Composés de référence pour l'étude de la SEI* 93

i. Introduction 93
ii. Publication « toward reliable XPS analysis of solid electrolyte interphase in K-ion batteries » 94
iii. Conclusions 109
**CONCLUSIONS GÉNÉRALES** 109
**BIBLIOGRAPHIE** 110

**CHAPITRE 3. ÉTUDES DE LA REACTIVITE DU POTASSIUM METAL AVEC L'ELECTROLYTE 113**
**INTRODUCTION** 114
**I. IMPACT DU POTASSIUM MÉTAL SUR LES PERFORMANCES ÉLECTROCHIMIQUES EN DEMI-CELLULES** 114
1. Performances en cyclage en configuration demi-cellule 115
2. Impact de la polarisation en « stripping » 117
3. Impact du sel sur la SEI 122
4. Conclusions 127
**II. ÉTUDE DE LA RÉACTIVITE CHIMIQUE DU POTASSIUM MÉTAL** 128
1. Introduction 128
2. Publication « impact of the salt anion on k metal reactivity in EC:DEC studied by GC and XPS analysis» 128
3. Conclusions 144
**CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES** 144
**BIBLIOGRAPHIE** 146

**CHAPITRE 4. ÉTUDES EN CONFIGURATION DEMI-CELLULE : CHOIX DE L'ÉLECTROLYTE ET PROCESSUS REDOX DE MATERIAUX D'ÉLECTRODE POSITIVE $KVPO_4F_XO_{1-X}$. 149**
**INTRODUCTION** 150
**I. CHOIX DE L'ÉLECTROLYTE** 151
**II. ÉTUDE DES PROCESSUS REDOX DU MATÉRIAU $KVPO_4F$-C** 155
1. Introduction 155
2. Publication « electrochemical redox processes involved in carbon-coated $KVPO_4F$ for high voltage K-ion batteries revealed by XPS analysis » 155
3. Conclusions 171
**III. ÉTUDE DES PROCESSUS REDOX DU MATERIAU $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$** 172
1. Introduction 172
2. Évolution du degré d'oxydation moyen 173
3. Impact du potentiel de coupure en charge 178

4. Conclusions 182
**CONCLUSIONS GÉNÉRALES** 182
**BIBLIOGRAPHIE** 184

**CHAPITRE 5. ÉTUDES EN CONFIGURATION CELLULE COMPLÈTE** **185**
**INTRODUCTION** 186
**I. MÉTHODE UTILISÉE** 187
**II. ASSEMBLAGE AVEC $R_{CS_REV}$ = 1** 188
**III. ASSEMBLAGE AVEC $R_{CS_REV}$ > 1** 190
**CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES** 194

**CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES** **195**

**ANNEXES** **199**
***I. GLOSSAIRE***
***II. ARTICLE « SELF-SUPPORTED CARBON NANOFIBERS AS NEGATIVE ELECTRODES FOR K-ION BATTERIES: PERFORMANCE AND MECHANISM ».***

# Introduction générale

La prévision du doublement de la consommation mondiale en énergie entre 2010 et 2050 entraîne de sérieuses inquiétudes relatives à l'évolution du réchauffement climatique. Afin de limiter la hausse de température, l'accord international sur le climat signé à Paris en 2015 a fixé pour objectif de ne pas dépasser +2°C d'ici 2100.[1] En 2018, le Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat (GIEC) a indiqué que si aucune mesure n'était prise, il était probable qu'une augmentation de 1,5°C ait lieu avant 2050. Finalement, en août 2021, un nouveau rapport prenant en compte l'évolution de la consommation mondiale des dernières années a été publié : il estime que l'augmentation de 1,5°C devrait avoir lieu d'ici 2030.[2] Parmi les mesures écologiques à appliquer pour diminuer drastiquement les gaz à effet de serre et ainsi espérer respecter l'accord international sur le climat, on notera une production exclusive de véhicules électriques d'ici 2040, ainsi que la production préférentielle d'énergies renouvelables. Ainsi, l'Europe souhaite que la proportion d'énergies renouvelables produites soit d'au moins 80% d'ici 2050. Un tel projet implique une production souvent intermittente de l'énergie due aux conditions climatiques (énergie éolienne, énergie solaire…). Il est donc nécessaire de recourir à des systèmes de stockages de l'énergie et que ces derniers soient performants.[3,4]

Pour soutenir le développement de tels systèmes, des réseaux de collaborations et d'échanges sont créés à l'échelle européenne tel qu'Alistore et nationale tel que le Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie (RS2E). L'Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA) a par ailleurs reçu le label universitaire national d'excellence I-SITE pour son projet E2S, *Solutions pour l'Énergie et l'Environnement,* qui mobilise notamment des équipes de recherche de 8 laboratoires (dont 2 internationaux) autour de problématiques liées à la transition énergétique. Ces différents réseaux permettent de mutualiser des connaissances et des moyens de recherche pour le développement et/ou l'amélioration des performances des systèmes électrochimiques.

Les dispositifs électrochimiques ainsi mis à l'honneur sont les batteries, les super-condensateurs et les piles à combustible. On cherche une densité d'énergie élevée, une longue durée de vie et un rendement important. Les batteries lithium-ion (Li-ion) possèdent toutes les

caractéristiques requises pour le stockage stationnaire des énergies renouvelables et sont même déjà utilisées dans ce domaine.[5,6] Cette technologie s'est tellement rendue indispensable dans de nombreux domaines que le prix Nobel de chimie 2019 a été attribué à trois de ses inventeurs.[7] Cependant, une utilisation intensive et croissante de cette technologie suscite, entre autres, des inquiétudes relatives aux difficultés d'approvisionnement en lithium.[8] A la recherche d'une alternative, d'autres alcalins ont été envisagés. Grâce à ses propriétés chimiques et physiques proches du lithium, la technologie sodium-ion s'est avérée prometteuse et commercialisable, avec pour avantage l'utilisation du sodium qui est environ 1000 fois plus abondant dans la croûte terrestre que le lithium.[9] Après le sodium, le potassium est donc de plus en plus étudié : aussi abondant que le sodium dans la croûte terrestre, les batteries potassium-ion (*K-ion batteries*, ou *KIBs*) pourraient être une alternative pertinente.[10]

Le développement des KIBs se fait actuellement en deux temps. Une première partie se focalise sur l'étude des matériaux d'électrode positive et négative en configuration demi-cellule afin de définir les matériaux prometteurs : dans cette configuration, l'électrode étudiée fait face à du potassium métal. Une deuxième partie s'appuie sur des travaux en cellule complète, afin de connaître le comportement de la cellule dans une configuration proche de celle des batteries commerciales. Pour les premiers essais en cellule complète, un assemblage 3 électrodes est généralement préféré pour connaître le comportement de l'électrode positive et de l'électrode négative grâce à une électrode de référence en potassium métal, qui ne devrait théoriquement pas interagir avec les autres électrodes. Les objectifs principaux de cette thèse sont de comprendre le fonctionnement de certains matériaux d'électrode, et d'étudier les phénomènes survenant aux interfaces électrodes-électrolytes afin de connaître leur impact sur les performances de la cellule.

Cette thèse a été réalisée à l'Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux (UMR 5254 UPPA/CNRS) dont l'expertise dans le domaine des phénomènes de surfaces et interfaces aux électrodes des batteries Li-ion est reconnue depuis de nombreuses années. Du fait de leur réactivité et de leur faible épaisseur, l'étude des propriétés (composition chimique, homogénéité...) des couches interfaciales électrode-électrolyte nécessite l'emploi de techniques d'analyses de surface telle que la Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (XPS). Dans le cadre de ce travail, nous avons mis en place trois collaborations principales : avec l'Institut Charles Gerhardt Montpellier (UMR 5253 - CNRS/UM/ENSCM), avec l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (UMR 5026 - CNRS/Université de

Bordeaux/Bordeaux INP) et avec le Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides d'Amiens (UMR 7314 - CNRS/UPJV), tous membres comme l'IPREM du Réseau sur le Stockage Électrochimique de l'Énergie. Ainsi, des missions ont eu lieu occasionnellement à l'ICGM (Montpellier) qui possède un laboratoire totalement équipé pour la préparation des électrodes et l'étude en cyclage. D'autre part, les matériaux d'électrode positive étudiés au cours de cette thèse ont été synthétisés par l'ICMCB (Bordeaux). Enfin, les analyses en chromatographie en phase gazeuse nécessaires à la compréhension des phénomènes interfaciaux ont été réalisées par le LRCS (Amiens).

Ce manuscrit de thèse s'articule autour de cinq chapitres. Le lecteur remarquera que certains résultats sont synthétisés sous forme de publications insérées dans les sections adéquates.

Le **chapitre 1** présente le contexte et l'état de l'art des batteries métal-ion (*M-ion*, avec M métal alcalin) en général, puis en particulier celui des batteries K-ion. Ce chapitre se focalise notamment sur la description et les propriétés des matériaux d'électrode des batteries K-ion, ainsi que sur les différents sels et solvants utilisés dans la formulation des électrolytes.

Le **chapitre 2** expose les protocoles expérimentaux suivis et les techniques d'analyses utilisées, dont le principe de fonctionnement est exposé de façon synthétique. Afin d'éviter toute erreur d'interprétation dans ce manuscrit de thèse, les caractérisations des composés servant de références sont également présentées, notamment les caractérisations par XPS. En effet, bien que cette technique soit la plus fréquemment employée pour étudier la composition chimique de la surface des électrodes après cyclage, aucune base de données sur des composés de référence à base de potassium n'avait été reportée jusqu'alors.

Le **chapitre 3** se focalise sur la réactivité du potassium métal, utilisé en tant que contre-électrode lors des études en configuration demi-cellule et en tant qu'électrode de référence dans les études en configuration cellule complète. Les conséquences de l'utilisation d'un tel matériau au sein d'une batterie y sont exposées. Cette étude est motivée par le manque de connaissances sur le phénomène de contamination croisée dans les batteries K-ion (contamination de l'électrode de travail issue de la réactivité de l'électrode métallique), alors qu'un tel phénomène est bien documenté pour les batteries Li-ion.

Le **chapitre 4** est principalement dédié à l'étude des matériaux d'électrode, bien qu'une courte partie précise dans un premier temps quel électrolyte doit être utilisé pour les études en demi-cellule. En effet, un électrolyte stable est indispensable pour obtenir de bonnes performances électrochimiques. L'étude de matériaux carbonés (nanofibres de carbone) d'électrode négative est proposée dans un deuxième temps, avec une évaluation de l'impact de la présence du potassium au sein de la cellule sur les propriétés électrochimiques. Puis l'essentiel du chapitre est consacré à l'étude des matériaux d'électrode positive de formule chimique générale $KVPO_4F_{1-x}O_x$. Le choix d'étudier en particulier deux stœchiométries, x=1 et x=0,5 y est justifié. Le but de ces études est de définir les performances électrochimiques des matériaux mais aussi d'expliquer l'importante capacité irréversible souvent observée dans la littérature.

Le **chapitre 5** expose la démarche d'assemblage des cellules complètes. Les travaux présentés, actuellement non aboutis, se focalisent uniquement sur l'étude d'une cellule utilisant le matériau $KVPO_4F$ en tant qu'électrode positive et des fibres de carbone en tant qu'électrode négative. Les problématiques liées à l'assemblage des cellules y sont détaillées, et les résultats servent de base pour la poursuite des recherches menées conjointement par l'IPREM, l'ICMCB et l'ICGM.

## Bibliographie


(1) *L'Accord de Paris | CCNUCC*, <https://unfccc.int/fr/processus-et-reunions/l-accord-de-paris/l-accord-de-paris> (consulté le 12 octobre 2021).

(2) WORKING GROUP I (2021). « Climate Change 2021 The Physical Science Basis », p. 1-38.

(3) GROUPE D'EXPERTS INTERGOUVERNEMENTAL SUR L'EVOLUTION DU CLIMAT (GIEC) (2019). *Rapport spécial- Réchauffement planétaire de 1,5 °C*.

(4) WORKING GROUP I (2021). *Climate Change 2021 - The Physical Science Basis*.

(5) CRAS, F. Le, et D. BLOCH (2018). « De Volta aux accumulateurs Li-ion - Développement des De Volta aux accumulateurs Li-ion Développement des batteries au lithium », *Techniques de l'ingénieur*, vol. 33, n° 0.

(6) THIERRY LEGRAND (2019). *France : stockage stationnaire de l'électricité, un marché enfin mature?*

(7) *The Nobel Prize in Chemistry 2019 - Popular information*, <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/popular-information/> (consulté le 20 octobre 2021).

(8) *Métaux et terres rares : vers une pénurie source de tensions géopolitiques - Polytechnique Insights*, <https://www.polytechnique-insights.com/dossiers/economie/du-petrole-au-lithium-la-transition-energetique-redistribue-les-cartes-de-la-geopolitique/metaux-et-terres-rares-vers-une-penurie-source-de-tensions-geopolitiques/> (consulté le 20 octobre 2021).

(9) *Quoi de neuf dans les batteries ? Du sodium et du zinc*, <https://www.lemondedelenergie.com/batteries-sodium-zinc/2020/11/05/> (consulté le 27 octobre 2021).

(10) PATEL, P. (2020). *It's Still Early, but Potassium Batteries Are Showing Promise for Grid StorageSpectrum.Ieee*.

# Chapitre 1. Les batteries métal-ion : contexte et état de l'art

# I. Concepts fondamentaux des batteries métal-ion

## 1. Définition

Une batterie est un système permettant la restitution sous forme électrique d'une énergie stockée sous forme chimique. Pour cela, des réactions électrochimiques, plus précisément des réactions d'oxydo-réduction, se produisent aux électrodes, générant un mouvement ionique via l'électrolyte et un mouvement des électrons via le circuit extérieur (aussi appelé courant électrique). Ces réactions électrochimiques sont associées à des couples redox dont les potentiels sont donnés par la formule de Nernst. Si les réactions électrochimiques ne sont pas réversibles, la batterie est qualifiée de batterie primaire, ou pile, et ne peut pas être rechargée. Si les réactions électrochimiques sont réversibles (c'est à dire si les deux demi-équations mises en jeu sont réversibles) la batterie est qualifiée de batterie secondaire, ou accumulateur. Elle est dans ce cas rechargeable.[(1)]

## 2. Constitution d'une batterie métal-ion

Les quatre principaux éléments de la batterie sont les deux électrodes se faisant face, séparées physiquement par un séparateur imbibé d'électrolyte.

### a. Les électrodes

Les électrodes dites composites sont fabriquées à partir d'un mélange de poudre de matériau actif et d'additif(s) (agent conducteur électronique percolant, liant) enduit sur un collecteur de courant. Les additifs sont ajoutés avec un pourcentage en masse compris entre 2 et 20%.[(2)] Chaque élément est choisi pour répondre à un cahier des charges précis.

- Le collecteur de courant. Il doit être chimiquement inerte, et être un excellent conducteur électrique et thermique afin d'assurer un transfert des charges électroniques rapide tout en évitant un échauffement trop important. Il s'agit généralement d'un fin feuillet métallique en cuivre ou en aluminium, qui est donc solide et facilite aussi la manutention des électrodes.[(2)]
- Le matériau actif. Il s'agit d'un matériau « réservoir » d'ions $M^+$ ou d'un matériau hôte pouvant les accueillir.

  Le matériau actif de l'électrode positive comprend le(s) couple(s) redox de plus haut(s) potentiel(s) par rapport au couple $M^+/M^0$ ; il s'agit souvent d'un oxyde de métaux de transition.

  Le matériau actif de l'électrode négative comprend le(s) couple(s) redox de moins haut(s) potentiel(s) par rapport au couple $M^+/M^0$, le plus utilisé étant le graphite.

  Les électrodes ainsi formées de ces matériaux sont respectivement appelées « cathode » (matériau d'électrode positive) et « anode » (matériau d'électrode négative) par abus de langage.[(3)]

- L'agent conducteur électronique percolant (additif). Il permet d'assurer la conductivité électronique en assurant le passage des électrons du collecteur de courant vers les différents grains du matériau actif. Il s'agit généralement d'un noir de carbone (particules primaires nanométriques), qui a pour principal avantage d'avoir une haute conductivité électronique de l'ordre de $10^3$ $S.m^{-1}$ compensant celle plus faible des matériaux actifs types oxydes (de l'ordre de $10^{-6}$ $S.m^{-1}$), facilitant ainsi les réactions de transfert de charge au sein du matériau actif.[4]
- Le liant polymère (additif). Tout en aidant à la formation d'un film homogène, il assure avant tout une tenue mécanique entre la matière active, l'additif carboné et le collecteur de courant. Il améliore donc d'une part l'adhérence avec le collecteur de courant et prévient un possible délaminement, et d'autre part la tenue mécanique qui doit être suffisante pour supporter l'expansion volumique de l'électrode lors de l'insertion des ions dans le matériau actif. Le contact intime entre le liant et les divers composés de l'électrode entraîne la nécessité de choisir un matériau ayant une stabilité anodique et cathodique élevée. Le liant est généralement un polymère tel que le polyfluorure de vinylidène (PVDF) pour l'électrode positive) ou la carboxyméthylcellulose (CMC) pour l'électrode négative, qui sont respectivement solubilisés dans la N-méthyl pyrrolidone (NMP) et l'eau. On notera que la NMP est un solvant classé CMR nécessitant des précautions spécifiques d'usage et des coûts supplémentaires de récupération, de collecte et de conformité environnementale. Ainsi, la CMC solubilisée dans l'eau est souvent préférée pour des raisons de coût et d'environnement.[5]

### b. Le séparateur

Le séparateur est inséré entre l'anode et la cathode. Il empêche les deux électrodes d'être physiquement en contact, ce qui entraînerait un court-circuit. Le séparateur doit être perméable à l'électrolyte afin de ne pas bloquer le passage des ions au cours du cyclage. Il est généralement composé de polymère (la meilleure stabilité électrochimique étant constatée pour des séparateurs en polypropylène et/ou polyéthylène). Certains séparateurs jouent un rôle actif pour la sécurité en devenant imperméables aux ions à partir d'une certaine température, ce qui bloque la réaction chimique en cas d'emballement thermique. Cependant, ce phénomène étant irréversible, cela signifie aussi que la batterie ne sera plus en état de fonctionner.[6]

### c. L'électrolyte

L'électrolyte imbibe le séparateur ainsi que la porosité des électrodes. Au cours du fonctionnement de la batterie, il permet d'assurer le transport des ions $M^+$ d'une électrode à l'autre, et plus exactement

jusqu'à la surface des grains de matériau actif : il forme ainsi un réseau percolant ionique et est donc un élément déterminant quant aux performances de la batterie. Idéalement, l'électrolyte doit : [7]

- Avoir une conductivité ionique élevée (> $10^{-4}$ S.cm$^{-1}$).
- Avoir une conductivité électronique faible (< $10^{-10}$ S.cm$^{-1}$).
- Être stable thermiquement.
- Être compatible avec les composants de la batterie (électrodes, séparateurs et collecteurs).
- Être stable dans la fenêtre de potentiel de fonctionnement de la batterie pour éviter qu'il ne se dégrade au cours du cyclage. Cependant, les solvants standards se réduisent à la surface des grains de matériau actif de l'électrode négative en dessous de 1 V (*versus* $M^+/M^0$, avec M=Li, Na ou K), c'est-à-dire dans la fenêtre de fonctionnement de potentiel de l'électrode négative (0-2 V). Il en va de même à l'électrode positive, au-delà de 3 V *versus* $M^+/M^0$. A noter que l'utilisation d'un revêtement (terme anglais « coating » souvent préféré) sur le matériau actif permet de ralentir/limiter la dégradation de l'électrolyte, mais sans l'éliminer totalement. Il est donc important d'optimiser la couche protectrice (nommée SEI, de l'anglais *Solid Electrolyte Interphase*) directement formée par les produits de dégradation de l'électrolyte.[8] La SEI, au cœur de ces travaux de thèse, est détaillée à la fin de ce chapitre d'état de l'art.

### 3. Fonctionnement d'une batterie métal-ion

Les réactions ayant lieu aux électrodes au cours de la charge et de la décharge sont des réactions d'oxydo-réduction. Le principe de fonctionnement d'une cellule est schématisé sur la figure 1. Lors de la charge, les ions $M^+$ sont extraits du matériau actif de l'électrode positive (oxydation du matériau) : les électrons alors générés circulent dans le circuit extérieur alors que les ions $M^+$ migrent à travers l'électrolyte, en direction du matériau actif de l'électrode négative où ils seront stockés (réduction de ce matériau). On notera qu'en fonction du matériau utilisé, plusieurs mécanismes de stockage sont possibles (insertion, alliage et conversion). Ces mécanismes sont brièvement détaillés pour les batteries K-ion dans la partie II.6 de ce chapitre.

Les réactions inverses ont lieu lors de la décharge : les ions $M^+$ stockés dans l'électrode négative migrent à travers l'électrolyte pour rejoindre le matériau actif de l'électrode positive, pendant que les électrons circulent de l'électrode négative vers l'électrode positive dans le circuit extérieur. En considérant une batterie M-ion constituée de graphite (Gr) à l'électrode négative et d'un oxyde de métal de transition ($O_yT$) comprenant 1 alcalin par maille à l'électrode positive, les réactions suivantes sont impliquées : [9]

- Au cours de la charge :

  $M_1TO_y \rightarrow M_{1-x}TOy + x\ M^+ + x\ e^-$

$Gr + x\ M^+ + x\ e^- \rightarrow M_xGr$

La réaction globale ayant lieu est $M_1TO_y + Gr \rightarrow M_{1-x}TO_y + M_xGr$

- Au cours de la décharge :

$M_{1-x}TOy + x\ M^+ + x\ e^- \rightarrow M_1TO_y$

$M_xGr \rightarrow Gr + x\ M^+ + x\ e^-$

La réaction globale spontanée ayant lieu est : $M_{1-x}TO_y + M_xGr \rightarrow M_1TO_y + Gr$

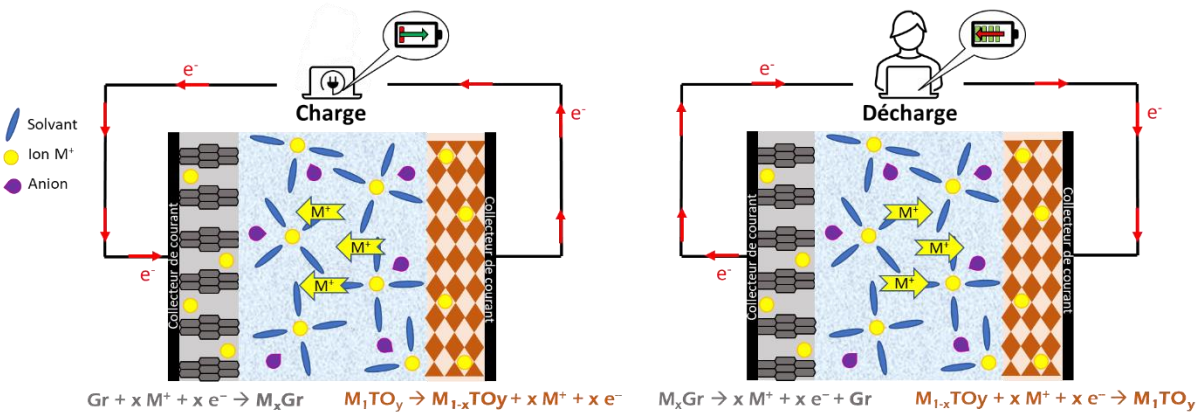



**Figure 1. Principe de fonctionnement d'une batterie M-ion constituée d'une électrode de graphite (Gr) et d'une électrode d'un oxyde de métal de transition ($MTO_y$).**

Il est à noter que pour des raisons pratiques, les dispositifs électrochimiques mis en œuvre en laboratoire pour tester les performances électrochimiques d'un matériau d'électrode (positive ou négative) sont des « demi-cellules », utilisant comme électrode de référence du lithium, sodium ou potassium métallique. L'important pouvoir réducteur de l'alcalin sous forme métallique impose que cette électrode soit forcément l'électrode négative du dispositif, celle de potentiel le plus faible. Ainsi, les matériaux testés en laboratoires deviennent tous l'électrode positive du dispositif. En conséquence, certaines grandeurs caractéristiques souvent exprimées en fonction des capacités de charge et décharge s'expriment différemment selon le matériau d'électrode utilisé (efficacité coulombique et capacité irréversible par exemple).

## 4. Grandeurs caractéristiques

Afin d'assurer une bonne compréhension des termes techniques, les principales grandeurs caractéristiques utilisées pour les batteries sont définies dans cette partie. Précisons que dans la littérature scientifique, ces grandeurs sont souvent fonction des matériaux électrochimiquement

actifs, alors que pour l'application finale, une démarche plus inclusive prenant en compte la masse ou le volume de tous les composants est à privilégier.

- Densité d'énergie.

  La densité d'énergie de la batterie (d) est définie comme le produit de la capacité (*Q*, ou notée parfois *C*) par la différence de potentiel entre les électrodes (ou potentiel de fonctionnement de cellule, *U*). Elle est exprimée en $Wh.kg^{-1}$ ou $Wh.dm^{-3}$.

  $$d = Q\,.\,U$$

  Afin d'avoir des batteries performantes, il est nécessaire de maximiser cette densité d'énergie. Pour cela, le potentiel de fonctionnement de cellule $U$ et la capacité des matériaux d'électrodes doivent être élevés.

- Potentiel d'électrode et potentiel de fonctionnement de la cellule.

  Le potentiel d'électrode peut être évalué à partir de l'équation de Nernst en fonction du couple redox mis en jeu :

  $$E_{électrode} = E_0 + \frac{\mathrm{RT}}{\mathrm{nF}} + \ln\frac{a(\mathrm{Ox})}{a(Red)}$$

  Avec *E* potentiel de l'électrode, $E_0$ potentiel standard du couple redox, R constante des gaz parfaits (8.314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$), T température en Kelvin, n nombre d'électrons échangés, F constante de Faraday (~96500 $C.mol^{-1}$), et $a$(Ox), $a$(Red) activités des espèces redox.

  Le potentiel de travail de la cellule est la différence des potentiels chimiques aux bornes de la batterie, exprimé en volts (V) selon :

  $$\mathrm{E} = E_{cathode} - E_{anode}$$

  Ainsi, pour avoir un potentiel de travail de la cellule élevé, il est nécessaire que le potentiel de la cathode soit le plus élevé possible et le potentiel de l'anode le plus bas possible.

  En pratique, il existe des phénomènes de chute ohmique dans les matériaux conducteurs (ionique et électronique), et des phénomènes de surtensions de surface et de concentration aux électrodes. Les surtensions de surface proviennent de la cinétique de transfert de charge/masse aux interfaces électrode/électrolyte, les surtensions de concentration sont induites par l'existence de gradients de concentration de l'alcalin à travers les électrodes, et la chute ohmique est notamment induite par la résistance ionique de l'électrolyte. Ces phénomènes impliquent que le potentiel ($U$) de fonctionnement en décharge est toujours inférieur à la valeur $\mathrm{E}$ : $U < \mathrm{E}$. [10]

- Capacité théorique des matériaux d'électrode et capacité réelle.

On peut calculer la capacité massique théorique (en mAh.g$^{-1}$) d'un matériau actif à partir du nombre de moles d'électrons échangées par unité formulaire grâce à la relation de Faraday :

$$Q_{m,\,\text{théorique}} = \frac{F \times n}{3{,}6 \times \mathrm{M}}$$

Avec M la masse molaire du matériau actif (g.mol$^{-1}$) et F constante de Faraday. La connaissance de la capacité massique théorique permet évidemment de comparer les performances théoriques des matériaux et d'estimer la capacité en cellule complète, mais elle permet aussi de définir rapidement le régime d'un cyclage galvanostatique.

La capacité Q réelle de la cellule est la quantité de charges électriques que peut restituer la batterie correctement chargée lors d'une décharge complète à courant constant, dans des conditions normales de température. Elle est définie par l'intégrale de l'intensité du courant en fonction du temps, et est exprimée en mAh :

$$Q = \int_0^t i(t)dt$$

En configuration demi-cellule, l'électrode négative (métal alcalin) est un réservoir « infini » d'ions $M^+$ ne bridant donc théoriquement pas la capacité de l'électrode positive ; la capacité expérimentalement mesurée est ainsi assimilée à la capacité de l'électrode positive. De plus, les capacités spécifiques massiques et volumiques donnent accès à la quantité d'électricité stockée ou délivrée par le matériau (cathode ou anode) par unité de masse ou par unité de volume, selon :

$$Q_m = \frac{Q}{m} \quad \text{pour la capacité massique}$$

$$Q_v = \frac{Q}{V} \quad \text{pour la capacité volumique}$$

Il convient de garder à l'esprit que la capacité massique/volumique de la cellule dépend de plusieurs facteurs (température, formulation des électrodes et des électrolytes, régime de courant, vieillissement de l'accumulateur…), rendant les comparaisons entre différentes études parfois délicates.[11]

- Cyclage galvanostatique et grandeurs associées.

La mesure du comportement électrochimique d'un matériau peut s'effectuer notamment grâce à un cyclage galvanostatique. Ce mode de cyclage permet d'appliquer un courant constant d'intensité I et de suivre l'évolution du potentiel en fonction du temps. La réaction est alors « forcée » puisque le matériau n'a pas le temps de revenir à son état d'équilibre. On applique d'une part un courant négatif pour décharger la batterie (ou un courant positif pour la charge), et d'autre part on fixe les bornes de potentiel entre deux valeurs limites. Pour

appliquer le courant, on peut définir une densité de courant (en $mA.g^{-1}$) ou un régime (C/n). Dans ces travaux de thèse, C/n désigne une mesure du temps (n, en heure) nécessaire pour fournir la capacité théorique de la batterie. En d'autres termes, la capacité théorique devrait être obtenue au cours d'une décharge ou d'une charge totale de n heures. Le calcul du courant à appliquer (en mA) est exprimé par :

$$I = \frac{Q_{théorique} \cdot m}{t}$$

Avec m masse de matière active en gramme, $Q_{théorique}$ la capacité théorique du matériau en $mAh.g^{-1}$ et t durée de la charge ou la décharge en heure. Ainsi, pour obtenir les capacités massiques expérimentales $Q_{charge}$ et $Q_{décharge}$ (en $mAh.g^{-1}$), il suffit de noter la durée expérimentale de l'étape de charge et de décharge :

$$Q_{charge} = \frac{I \cdot t_{charge}}{m} \quad \text{et} \quad Q_{décharge} = \frac{I \cdot t_{décharge}}{m}$$

A partir d'un cyclage galvanostatique, l'efficacité coulombique (%) pour une électrode négative correspond au rapport entre la capacité au cours de la charge et la capacité au cours de la décharge (et inversement pour l'électrode positive). L'efficacité coulombique doit être aussi proche que possible de 100%, et s'exprime selon :

$$CE_{(-)} = \frac{Q_{charge} \times 100}{Q_{décharge}} \quad \text{et} \quad CE_{(+)} = \frac{Q_{décharge} \times 100}{Q_{charge}}$$

pour une électrode négative et positive, respectivement.

Toujours à partir du cyclage galvanostatique, la capacité irréversible d'une électrode négative correspond à la différence entre la capacité de décharge et la capacité de charge (et inversement pour une électrode positive) :

$$Q_{irr(-)} = Q_{décharge} - Q_{charge} \quad \text{et} \quad Q_{irr(+)} = Q_{charge} - Q_{décharge}$$

Elle est généralement calculée pour un cycle et plus précisément le premier, car elle donne une indication sur la perte de capacité due à la formation de la SEI. A noter que l'on peut utiliser le calcul pour n'importe quel cycle, et que dans ce manuscrit la définition a aussi été étendue à des domaines de potentiel précis. De plus, la capacité irréversible cumulée donne la somme des capacités irréversibles sur n cycles selon :

$$Q_{irr} = \sum_1^n C_{irr}$$

- Rétention de capacité.

La rétention de capacité, aussi appelée tenue en cyclage, est le rapport de la capacité du $n^{ième}$ cycle et celle du $1^{e}$ cycle ou du $2^{e}$ cycle (pour s'affranchir de l'importante capacité irréversible au $1^{er}$ cycle due à la dégradation de l'électrolyte).

$$CR = \frac{Q_{cycle\ n}}{Q_{cycle\ 2}}$$

La rétention de capacité permet notamment de définir la durée de vie de la batterie, qui correspond en général au nombre de cycles pour lesquels l'énergie restituée est d'au moins 80% de sa valeur nominale.

- Puissance.

La puissance P est l'énergie délivrée par unité de temps, selon :

$$P = U(t) \cdot i(t)$$

Avec U le potentiel de fonctionnement de la cellule (V) et I le courant (A). La puissance est exprimée en Watts (W), mais est généralement rapportée à la masse ($W.kg^{-1}$) ou au volume ($W.dm^{-3}$). Correspondant à l'aptitude d'un accumulateur à fournir de l'énergie dans un temps donné, la puissance dépend des matériaux actifs utilisés puisqu'elle est liée à la cinétique des réactions d'oxydo-réduction ayant lieu au sein de l'accumulateur, mais aussi de la mobilité des ions $M^+$ à travers les électrodes et l'électrolyte, ainsi qu'au transfert de charge/masse aux interfaces électrodes/électrolytes.[12]

- Polarisation.

La différence entre le potentiel en charge et en décharge est appelée *tension de polarisation*, ou *polarisation*.

Dans cette thèse, nous discuterons de deux cas :

- Mesure de la polarisation en circuit ouvert, c'est-à-dire sans courant appliqué (*open circuit voltage* ou *OCV*) d'une batterie symétrique. Dans cette configuration de cellule, deux électrodes identiques se font face. Le potentiel mesuré devrait donc être nul. Le potentiel mesuré lors de l'OCV donne donc directement la tension de polarisation de la cellule.
- Mesure de la polarisation à partir de courbes galvanostatiques. En théorie, les potentiels d'équilibre de la batterie au cours de la charge et de la décharge ne varient pas selon les différents cycles. En pratique, la mesure des potentiels moyens au cours d'un cycle complet de charge et un cycle complet de décharge ne sont pas forcément égaux : on peut observer une hystérèse sur les courbes galvanostatiques entre la charge et la décharge. Dans ce manuscrit, la polarisation est la différence entre les potentiels moyens de charge et ceux de décharge, comme schématisé sur la figure 2 (bien qu'en toute rigueur, la polarisation caractérise la différence entre le potentiel en charge ou en décharge et le potentiel à l'équilibre).

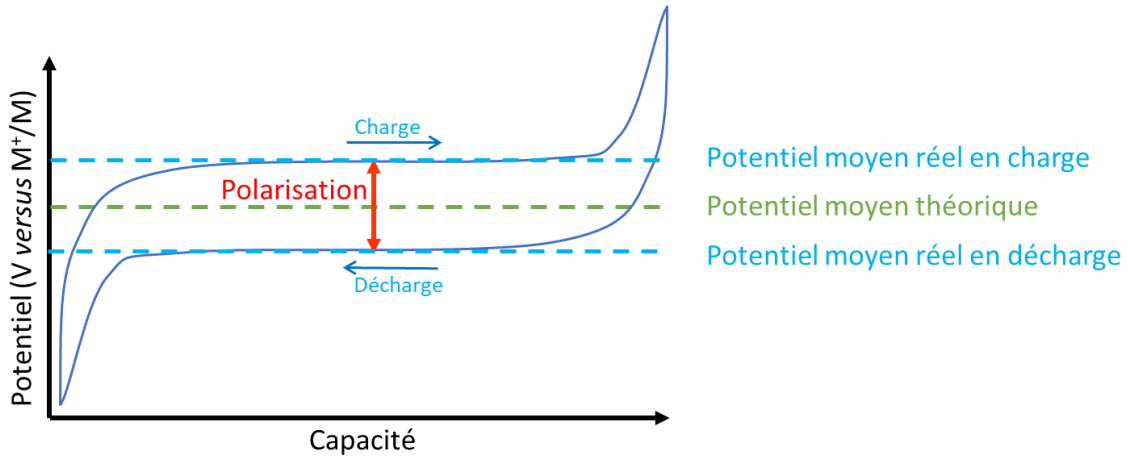



**Figure 2. Mesure de la polarisation à partir de courbes galvanostatiques.**

L'origine de la polarisation est complexe et fait parfois débat. Généralement, elle est associée à une résistance électronique interne : processus redox différents entre la charge et la décharge, limitation cinétique du matériau actif si le courant imposé est trop important, mauvais contact et/ou dégradation du contact électronique entre les particules de matériau actif au cours du cyclage ou encore transfert de charge limité à cause de la SEI.[11] Une polarisation importante a un impact direct sur les valeurs des différentes grandeurs caractéristiques de la batterie impliquant le potentiel (capacité expérimentale, puissance, efficacité coulombique…) : en effet, le potentiel de coupure est atteint avant que la cellule ne soit complètement chargée/déchargée.

## II. Vers des batteries potassium-ion

### 1. Avant la technologie Li-ion

L'apparition de la technologie Li-ion a succédé à presque 200 ans d'études électrochimiques. Les principales découvertes durant cette période furent la première batterie primaire conçue par Alessandro Volta (1800), les travaux et la loi de Michael Faraday (1831), la cellule Daniell (1836), les premiers systèmes rechargeables au plomb découverts par Gaston Planté (1859) et améliorés pour l'industrialisation par Camille Fauré (1881), la pile Leclanché par l'ingénieur français Georges Leclanché (1866), les accumulateurs nickel-cadmium inventés par Waldemar Jungner (1899) et les accumulateurs nickel-fer par Thomas Edison (1901) qui prirent le monopole du marché des systèmes légers.[13]

Puis, le choc pétrolier et la révolution digitale du début des années 70 et 90 mirent en évidence les limites en matière de densités d'énergie des batteries secondaires au Nickel-Cadmium et au Nickel-Métal Hydrure (Figure 3). Ce nouvel intérêt pour les batteries aux applications embarquées, autant pour les technologies portables que pour les véhicules électriques, entraîna une accélération des

recherches dans le domaine des batteries. C'est dans ce contexte que sont apparues les premiers accumulateurs Li-ion.

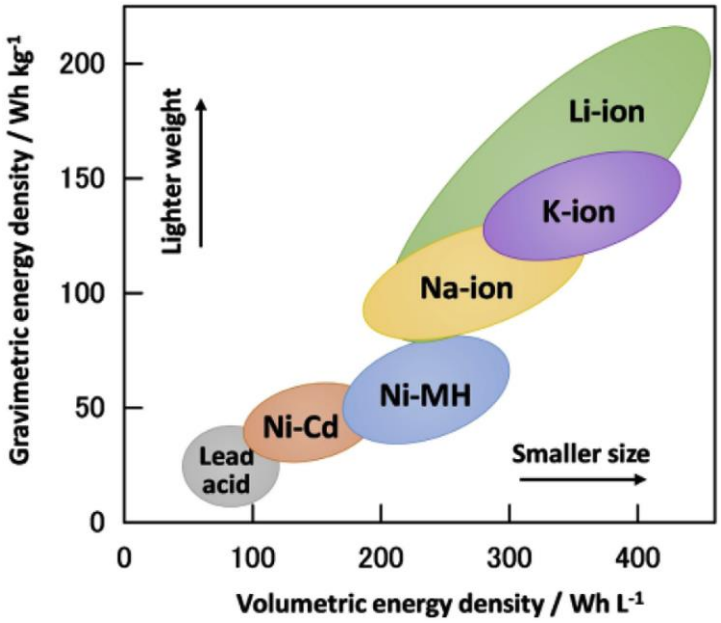



**Figure 3. Principales technologies de batteries représentées selon leurs densités d'énergie massiques et volumiques. Extrait de la référence [14].**

## 2. La technologie Li-ion

La mise sur le marché par Sony des batteries Li-ion remonte à 1991. Depuis la révolution digitale, cette technologie est notamment utilisée quotidiennement par les utilisateurs d'appareils informatiques mobiles (smartphones, tablettes, ordinateurs portables) car elle supporte de nombreux cycles de charge/décharge, bien que son vieillissement soit accéléré lorsque la batterie fait principalement des décharges profondes.[15] Les batteries Li-ion atteignent aujourd'hui des densités d'énergie volumiques et massiques importantes, jusqu'à 735 $Wh.dm^{-3}$ et 275 $Wh.kg^{-1}$.[16,17] Le lithium a d'une part un très faible potentiel (-3,04 V vis-à-vis de l'électrode standard à hydrogène (ESH)) lui permettant de facilement céder 1 électron, et d'autre part une très faible masse molaire (6,941 $g.mol^{-1}$) et un faible rayon ionique (0,76 Å) rendant alors possible de stocker une grande quantité d'énergie dans un minimum de volume et de poids.[14] De plus, le faible rayon ionique induit une diffusion rapide des ions $Li^+$ aux interfaces impliquant des batteries aux puissances élevées. Les batteries Li-ion présentent les meilleures performances parmi les batteries secondaires commerciales, les recherches actuelles servent surtout à continuer d'améliorer les performances des batteries en termes de densité d'énergie, de puissance (recharge rapide), de coût, d'impact environnemental et de durée de vie.

Cependant, les défis ont changé au tournant du 21e siècle : désormais il s'agit de développer une société énergétiquement durable, notamment grâce au développement des énergies renouvelables. Le cahier des charges relatif aux systèmes de stockage stationnaires de l'énergie a plusieurs exigences telle qu'une longue durée de vie, un rendement élevé, autrement dit un coût réduit, etc.[18] Il est toujours possible de développer des batteries Li-ion répondant à ce cahier des charges, mais un nouveau problème est apparu lié à la faible abondance du lithium dans la croûte terrestre combinée à une répartition inégale dans le monde. Principalement concentré en Australie et en Amérique latine, le risque d'un approvisionnement instable et d'une fluctuation du prix du marché du lithium peuvent en effet inquiéter. Le prix du précurseur $Li_2CO_3$ était par exemple passé de 5 000 € la tonne début 2015 à environ 20 000 € en janvier 2018, puis il était d'environ 11 000 € la tonne en juillet 2021. Des baisses de prix du marché sont généralement issues de la prospection et de l'exploitation de nouveaux gisements. Si la crainte d'arriver à une pénurie s'est atténuée puisque les réserves de lithium sont estimées pour durer 400 ans – ce qui est bien plus que pour de nombreux autres éléments[19–23] –, la demande en systèmes de stockage de l'énergie est toujours présente de sorte que les recherches sur le développement de nouvelles technologies restent nécessaires.

### 3. Les batteries potassium-ion : avantages et limites

Le premier avantage souvent mis en avant est que contrairement au lithium, le potassium – comme le sodium – est réparti uniformément dans le monde et fait partie des éléments les plus abondants dans la croûte terrestre (1,5%).[24] Les coûts des précurseurs de type carbonate ($M_2CO_3$), le prix de l'alcalin métal et le prix des sels d'alcalins utilisés dans les formulations d'électrolytes diminuent selon Li>>K>Na, rendant le potassium et le sodium attractifs. Ces deux alcalins ont aussi pour avantage de ne former aucun alliage avec l'aluminium, matériau léger et moins coûteux que le cuivre : l'aluminium est donc utilisable comme collecteur de courant.[25] Bien qu'on puisse alors penser au premier abord que l'utilisation du sodium ou du potassium réduirait significativement les coûts, une étude[26] a cependant montré que l'utilisation du potassium ne présenterait pas d'avantage significatif sur le coût total de la batterie (figure 4), et que la plus faible capacité volumétrique du graphite pour les KIBs (formation de $KC_8$ contre $LiC_6$ lors de la potassiation/lithiation du graphite) entraîne la nécessité d'utiliser une plus grande quantité de matériau d'anode. Il est finalement nécessaire d'utiliser plus de graphite, de liant, de collecteur de courant, de séparateur et d'électrolyte par rapport à une batterie au lithium qui fournirait la même quantité d'énergie, ce qui engendre un coût plus important. Cependant, le coût annuel (véritable facteur déterminant) serait amorti si les batteries potassium-ion développées pouvaient atteindre des durées de vie très longues. Si la durée de vie était de 1500 cycles

(soit environ 4 ans à raison d'une charge complète par jour), alors le coût annuel d'une batterie K-ion deviendrait inférieur à celui d'une batterie Li-ion (figure 4d).

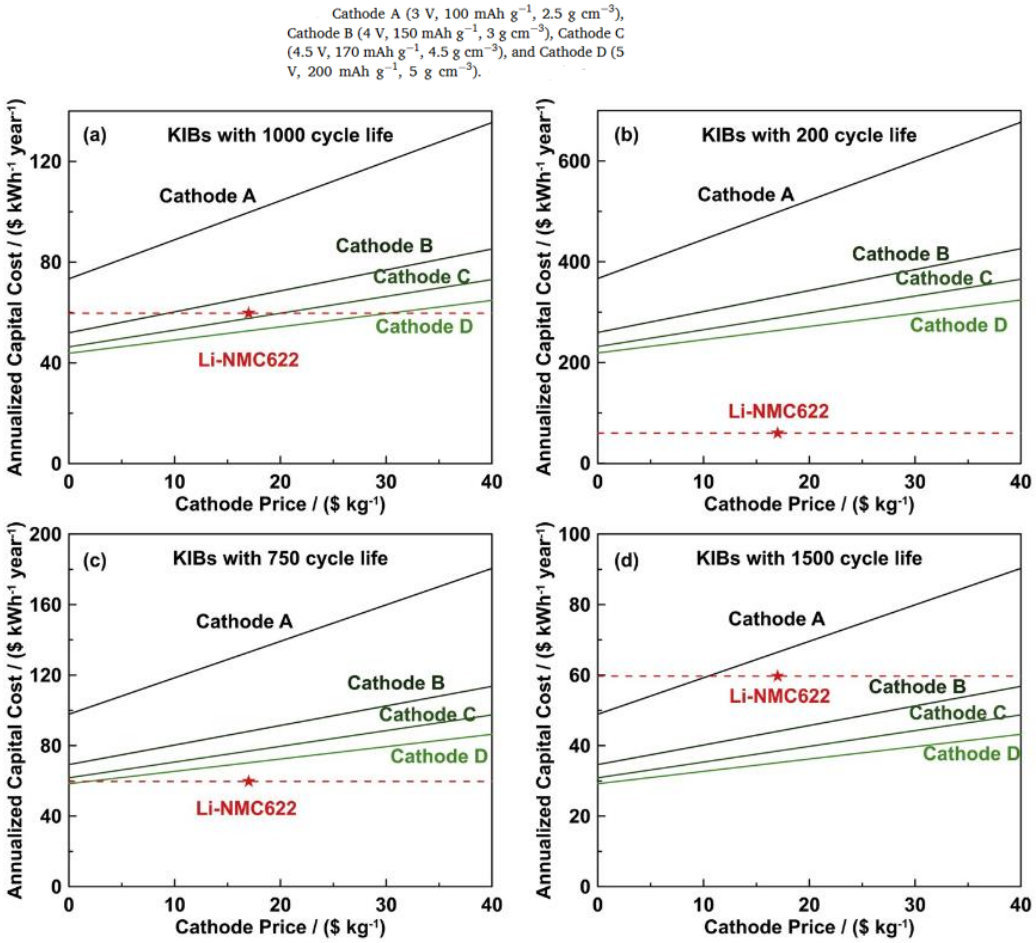



**Figure 4. Importance de la durée de vie d'une batterie K-ion sur le coût annuel. Simulation basée sur quatre cathodes fictives. (a) 1000 cycles (b) 200 cycles (c) 750 cycles et (d) 1500 cycles. Extrait de la référence [26].**

Ces estimations en termes de prix restent néanmoins tributaires d'une part des avancées scientifiques dans le domaine et d'autre part des fluctuations des coûts des matériaux sur le marché, qui eux-mêmes dépendent de la demande et de différents facteurs géopolitiques.

**Tableau 1 : Principales caractéristiques physico-chimiques des éléments Li, Na et K.**

| | Li | Na | K |
|---|---|---|---|
| Masse atomique ($g.mol^{-1}$) | 6,9 | 23,0 | 39,1 |
| Rayon de l'ion $M^+$ (Å) | 0,76 | 1,02 | 1,38 |
| Point de fusion du métal (°C) | 180,5 | 97,7 | 63,4 |
| Potentiel standard (V) $E°(M^+/M_{aq})$ *vs.* ESH | -3,05 | -2,71 | -2,93 |
| Potentiel standard (V) $E°(M^+/M_{PC})$ *vs.* ESH | -2,79 | -2,56 | -2,88 |
| Potentiel standard (V) $E°(M^+/M_{EC:DEC})$ *vs.* ESH | -3,05 | -2,41 | -3,09 |

Concernant leurs propriétés physiques (tableau 1), les principaux inconvénients du sodium et du potassium comparé au lithium sont leurs masses molaires relativement élevées et leurs rayons ioniques plus importants.[25,27] En effet, il faut s'attendre à des densités d'énergie massiques et volumiques plus faibles car les ions viennent s'intercaler/désintercaler de façon réversible dans chaque électrode au cours du fonctionnement de la batterie. Si le potassium métal en tant qu'électrode négative devrait permettre d'obtenir des batteries à très forte densité d'énergie, pour des raisons de sécurité, les électrodes métalliques au potassium sont à bannir pour des utilisations supérieures à 60°C, à cause du faible point de fusion de ce métal (tableau 1).

Néanmoins, dans des solvants organiques, les études s'accordent à dire que la grande taille des ions combinée à leur faible acidité de Lewis entraîne une faible interaction entre les solvants non-aqueux et les ions $K^+$, et conduisent donc à une conductivité ionique élevée, ce qui permettrait d'obtenir de fortes densités de puissance.[9] Cette propriété sera discutée plus en détail dans les sous-sections 7 et 8 de cette partie.

D'autres propriétés physico-chimiques du potassium présentent des avantages non négligeables. D'abord, le potentiel du couple $K^+/K$ versus ESH (-2,93 V) est assez proche (tableau 1) de celui de $Li^+/Li$ (-3,04 V) comparé à celui de $Na^+/Na$ (-2,71 V). De plus, en fonction du solvant utilisé, les potentiels standards $E°(M^+_{solvant}/M)$ par rapport à $Li^+_{solvant}/Li$ varient : dans les systèmes non-aqueux le couple $Li^+_{solvant}/Li$ n'a pas systématiquement le plus bas potentiel, et il est notamment très intéressant de constater que dans le propylene carbonate (PC) ou dans un mélange d'éthylène carbone-diethylène carbonate (EC:DEC), le potentiel standard de $K^+/K$ est même plus bas que celui de $Li^+$ /Li (-0,09 V dans PC et -0,15 V dans EC:DEC). On pourrait ainsi obtenir des batteries potassium-ion à haute tension, car

un potentiel standard bas permet d'atteindre de hauts potentiels pour les matériaux de cathode et donc théoriquement de hautes densités d'énergie.[9]

Pour conclure, bien que les batteries K-ion ne présentent finalement pas d'avantage significatif en matière de coût à l'heure actuelle, elles pourraient fonctionner à de fortes densités de courant et donc délivrer des puissances intéressantes, rendant cette technologie attrayante pour du stockage stationnaire.

### 4. Les principales avancées des batteries potassium-ion

Les premiers travaux remontent à 1954 (figure 5), lorsque Rudorff et Schultze ont exploré l'intercalation du potassium dans le graphite.[28,29] Puis, en 1987, Honda et Hayashi ont reporté avoir assemblé et fait cycler une première batterie utilisant le bleu de Prusse $KFe_2(CN)_6$ comme matériau d'intercalation des ions $K^+$.[30] Entre 2010 et 2016, de nouveaux travaux se sont succédés pour montrer la possible potassiation du graphite en sel fondu KF,[31] la réversibilité du processus d'oxydo-réduction $K^+ + e^- + O_2 \leftrightarrow KO_2$ dans les batteries,[32] la potassiation du carbone amorphe,[33] la possibilité de faire des batteries potassium-soufre,[34] et la potassiation du graphite en utilisant des électrolytes organiques.[35,36] Seule une cinquantaine d'articles a été publiée sur cette période. A partir de 2017 les recherches sur les batteries potassium-ion se sont accélérées, passant d'une quarantaine d'articles annuels relatifs à cette technologie en 2016 à environ 120 en 2017, puis 250 en 2018 ; le nombre d'articles annuel n'a cessé de croître depuis.[25] A travers les premiers travaux, les grandes familles de matériaux d'électrode utilisés dans les batteries Li-ion se sont aussi révélées utilisables pour les batteries K-ion.

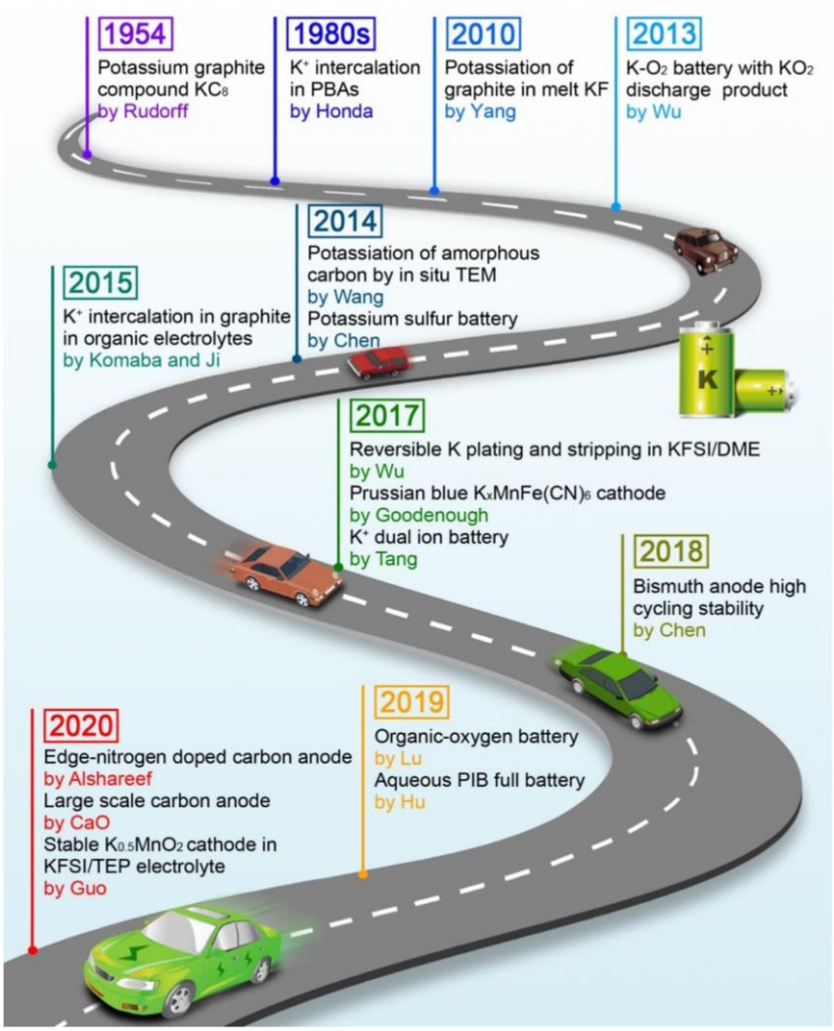



**Figure 5. Les principales grandes découvertes concernant le développement des batteries potassium-ion. Extrait de la référence [37].**

## 5. Matériaux d'électrode positive

Le principal défi dans le développement des matériaux d'électrode positive pour batteries K-ion est relatif à la grande taille de l'ion $K^+$. En effet, la majorité des mécanismes réactionnels des électrodes positives étant basée sur l'intercalation/désintercalation des cations, des canaux et des espaces vacants suffisamment grands pour les accueillir doivent être disponibles. Les matériaux d'électrode positive peuvent être classés en 4 grandes familles : les oxydes de métaux de transition, les matériaux organiques, les bleus de Prusse et analogues, et les composés polyanioniques. Leur potentiel moyen en cyclage et leur capacité (valeurs expérimentales telles que reportées dans la littérature) sont reportés sur la figure 6 pour faciliter les comparaisons lors des discussions relatives à chaque famille.

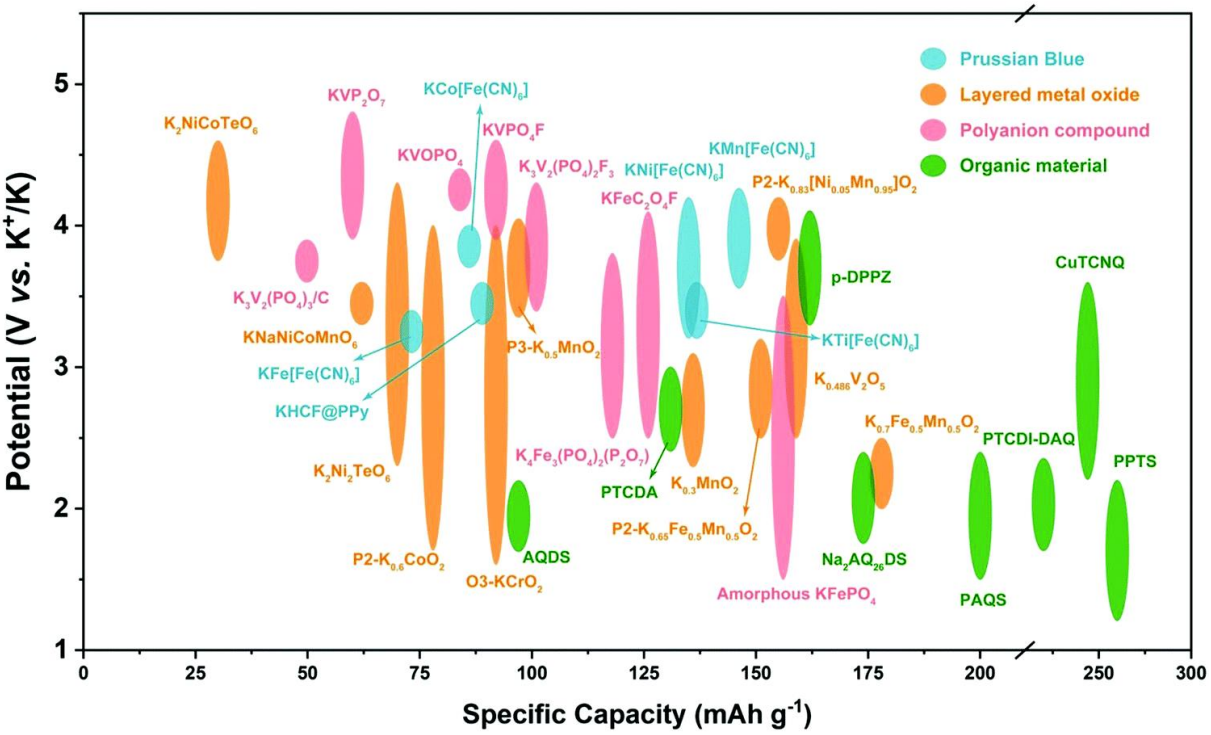



**Figure 6. Matériaux d'électrode positive pour les batteries K-ion. Extrait de la référence [37].**

Parmi tous les matériaux reportés, ceux à base d'éléments abondants dans la croûte terrestre (tels que le fer et le manganèse) sont notamment attractifs pour le développement à grande échelle de batteries à faible coût.

### a. Les matériaux organiques

Les matériaux organiques peuvent tout aussi bien être de petites molécules organiques que des polymères (conjugués ou non), ou encore des complexes organo-métalliques. Le principal intérêt de ces matériaux est leur faible coût : contrairement aux matériaux de cathodes inorganiques, il est possible de s'affranchir de l'utilisation d'éléments coûteux et aucun processus de recuit à haute température n'est normalement nécessaire, réduisant ainsi la consommation d'énergie ainsi que l'empreinte carbone du processus de synthèse. Une étape additionnelle de prépotassiation est en revanche indispensable puisque ces matériaux ne contiennent initialement pas de potassium dans leurs structures. Les bonnes performances de stockage des ions $Li^+$ par le dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique (acronyme anglais PTCDA) ont encouragé les recherches sur l'activité électrochimique de ce matériau vis-à-vis du potassium, et en 2015 la première cathode organique pour les batteries K-ion a été reportée par Chen *et al.* avec ce matériau.[38] Le PTCDA peut stocker du potassium selon le mécanisme suivant : $PTCDA + 2K^+ + 2e^- \leftrightarrow 2(K_2PTCDA) + 2K^+ + 2e^-$, et délivre

~120 mAh.g$^{-1}$ à des densités de courant faibles mais présente une très mauvaise tenue en cyclage. Fan *et al.* ont travaillé sur l'amélioration du matériau grâce à un processus de recuit à 450°C, qui a conduit à une incroyable amélioration de la conductivité électronique (de $10^{-10}$ à 5,3 ×$10^{-6}$ S.m$^{-1}$). Ce matériau ainsi modifié délivre la même capacité massique mais présente cette fois-ci une bien meilleure tenue en cyclage (~120 mAh.g$^{-1}$ après 140 cycles) si un électrolyte concentré (DME, 3M KFSI) est utilisé : la diminution du nombre de molécules de solvant libre permet de diminuer la dissolution du matériau et donc d'augmenter sa stabilité. Ce matériau a même montré une capacité réversible de 84 mAh.g$^{-1}$ bien que cyclé à une densité de courant très élevée (5000 mA.g$^{-1}$).[39]

Par la suite, la réactivité électrochimique de nombreux autres matériaux organiques a aussi été démontrée avec succès. Par exemple, Jian *et al.* ont synthétisé une électrode en sulfure de polyanthraquinone (*polyanthraquinone sulfide*, PAQS) présentant une bonne efficacité coulombique (~90%) au premier cycle et atteignant presque 100% pour les autres cycles. Néanmoins, contrairement au PTCDA modifié, ce matériau ne présente pas de bonnes performances à des hautes densités de courant (68 mAh.g$^{-1}$ après 200 cycles à 200 mA.g$^{-1}$). Les causes citées sont une migration lente des ions au sein du matériau, ainsi que sa dissolution.[40]

Globalement, il faut déplorer une grande solubilité des matériaux organiques dans les solvants couramment utilisés, ainsi qu'une faible conductivité électronique. Malgré un relativement bas potentiel de fonctionnement (~2-3 V) limitant la densité d'énergie, les capacités élevées de certains matériaux et leur bonne tenue en cyclage les font toujours considérer comme des alternatives sérieuses.

### b. Les oxydes de métaux de transition

Les oxydes de métaux de transition peuvent être à structure olivine, spinelle ou lamellaire. Ces trois structures se distinguent principalement par les directions des chemins de diffusion des ions : une seule direction pour la structure olivine, deux directions pour les composés lamellaires, trois directions pour les matériaux à structure spinelle. Inspirées du succès des matériaux lamellaires $LiCoO_2$, des études sur leurs équivalents potassium ont vu le jour. Ces oxydes lamellaires de formule générale $M_xTO_2$ (avec M=Li, Na ou K, x≤1 et T = métal de transition) présentent une structure en feuillets (figure 7). Ces feuillets sont eux-mêmes constitués d'octaèdres de $MO_6$ reliés entre eux par les arêtes. En fonction de la méthode de synthèse, de la proportion et du type d'alcalin utilisé, ce dernier va s'insérer entre les feuillets dans différents sites de symétrie : prismatiques (notés P) ou octaédriques (notés O). On indique après les lettres P et O un chiffre spécifiant le nombre de feuillets par maille unitaire (figure 7).

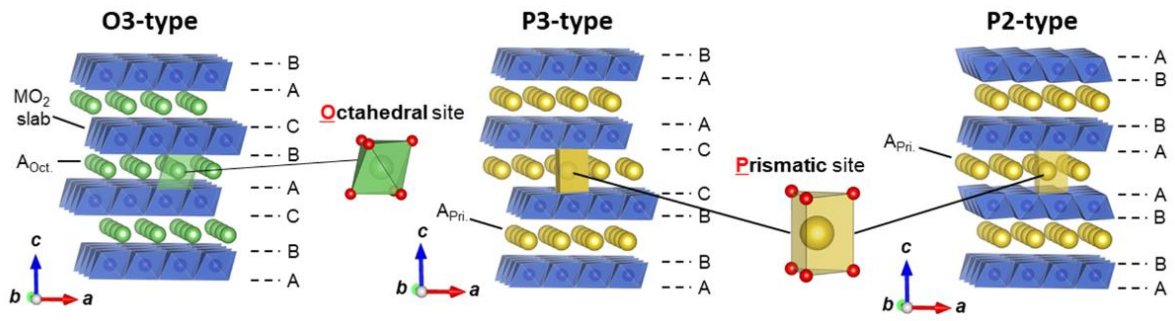



**Figure 7. Structure générale des oxydes lamellaires. Extrait de la référence [41].**

Les oxydes lamellaires offrent des capacités théoriques élevées, suscitant un vif intérêt pour les batteries potassium-ion. Cependant, les densités d'énergie atteintes restent actuellement faibles. Le problème vient en partie de la faible proportion de potassium ($K_{0,6}CoO_2$) de ces matériaux comparée à celle de leurs équivalents lithium ou même sodium ($Na_{0,74}CoO_2$), due à la plus grande taille de l'ion $K^+$ par rapport aux deux autres alcalins. Kim *et al.* ont rapporté que le matériau $K_{0,6}CoO_2$ de type P2 avait une capacité massique d'environ 60 $mAh.g^{-1}$, mais que la structure en feuillets était détruite lorsque le rapport K/T (T, métal de transition) était plus élevé.[42] Un matériau cathodique $KCrO_2$ de type O3 synthétisé par leur groupe a montré une capacité spécifique réversible d'environ 92 $mAh.g^{-1}$, performance justifiée par une étude par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) indiquant que ce matériau serait thermodynamiquement stable.[43] S'appuyant sur ces résultats prometteurs, Pyo *et al.* ont aussi proposé un composé similaire mais légèrement déficient en K ($K_{0,8}$) présentant une rétention de capacité de 99% après 300 cycles à 1C.[44]

Parmi les oxydes de métaux de transition, ceux présentant le plus souvent les meilleures capacités réversibles sont les oxydes de manganèse lamellaire (birnessite, de formule générale $K_xMnO_2$). On peut notamment citer *Myung et al.* qui ont montré que le matériau $K_{0,28}MnO_2{\cdot}0,15(H_2O)$ pouvait fournir une capacité réversible élevée de 150 $mAh.g^{-1}$ durant 100 cycles.[45] Xia *et al.* ont conçu plusieurs réseaux de nanofeuillets de birnessite peu déficient en potassium ($K_{0,77}MnO_2{\cdot}0,23(H_2O)$) grâce à un processus de potassiation à température modérée (205°C) permettant de remplacer la grande quantité d'eau interstitielle par du potassium (initialement : $K_{0,18}MnO_2{\cdot}0,61(H_2O)$). Le matériau obtenu après ce traitement thermique montre une capacité spécifique réversible très élevée de 134 $mAh.g^{-1}$.[46]

### c. Les bleus de Prusse et analogues

Le bleu de Prusse (PB) est un composé de formule chimique $Fe_4[Fe(CN)_6]_3(H_2O)_x$. Les PB et leurs analogues (PBA) représentent une famille d'hexacyanoferrates métalliques dont la formule générale

est $M_xT_A[T_B(CN)_6]_y \cdot n(H_2O)$ (avec M=Li, Na ou K ; x variant de 0 à 2 ; $T_A$ et $T_B$=métaux de transition tels que Fe, Ni, Co, etc.). Contrairement aux matériaux de cathode cités précédemment, l'utilisation des PB et PBA pour les batteries K-ion ne s'inspire pas des excellentes performances de leurs homologues au lithium. Au contraire, leur faible capacité comparée aux oxydes lamellaires ou aux matériaux polyanioniques ont freiné l'intérêt des chercheurs dans l'utilisation de ces matériaux en tant que cathodes de batteries Li-ion. L'utilité pratique d'un tel matériau s'est révélée lorsqu'il a été question de stocker des ions de taille importante : la structure tridimensionnelle est constituée d'une alternance d'octaèdres $T_AN_6$ et $T_BC_6$ reliés entre eux par des ligands cyanures (-C≡N-), formant un cadre organo-métallique rigide (figure 8).

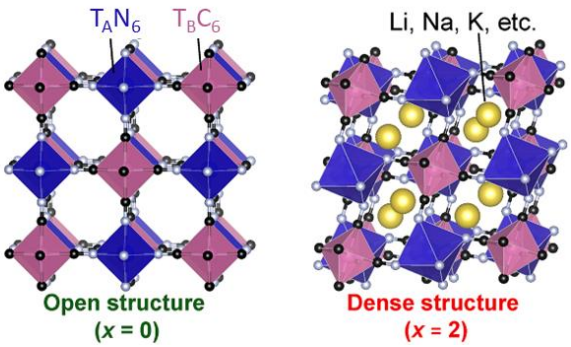



**Figure 8. Représentation de la structure d'un PBA de formule $M_xT_A[T_B(CN)_6]_y$ , pour x=0 (gauche) et x=2 (droite). Adapté de la référence [25].**

Ce cadre présente de grands sites interstitiels créant des canaux de circulation des ions selon la direction (100), permettant ainsi l'intercalation rapide de cations de diverses tailles, tels que $Li^+$, $Na^+$, $K^+$, $NH^{4+}$... L'étude du mécanisme réactionnel par diffraction des rayons X (DRX) *ex situ* a notamment été réalisée par Bie *et al.* sur le matériau $K_2Mn[Fe(CN)_6]$ qui révèle de bonnes performances en batterie complète (80 mAh.g$^{-1}$ après 60 cycles à 30 mA.g$^{-1}$),[47] ou encore par Nazar *et al.* sur le matériau $K_{1,7}Fe[Fe(CN)_6]_{0,9}$.[48] L'impact de la taille des particules de matériau actif sur les performances électrochimiques (les meilleures performances, 140 mAh.g$^{-1}$ étant associées à des particules de 20 nm) a aussi été mis en avant. Les performances électrochimiques sont en effet dépendantes de la composition chimique, de la morphologie et de la taille des particules, ainsi que du taux de défauts et de la quantité d'eau interstitielle. Même si tous ces paramètres doivent être optimisés pour obtenir de meilleures performances, les PBA ont pour avantages d'être stables, d'avoir un coefficient de diffusion ionique élevé permettant de supporter de fortes densités de courant en cyclage, et d'afficher des potentiels de travail généralement supérieurs à 3,2 V dans les cellules K-ion, ce qui est globalement supérieur aux potentiels de travail dans les batteries Li-ion.

### d. Les composés polyanioniques

Les composés polyanioniques sont une famille de matériaux de formule générale $M_xT_y(XO_4)_z$ : M=Li, Na ou K ; T= métal de transition ; X = P, S, As, Si, Mo et W ; et $(XO_4)_z^-$ la charpente polyanionique. Ces structures possèdent souvent des liaisons M-O-X, de sorte que l'effet inductif des groupements $(XO_4)_z^-$ implique une forte polarisation entre les ions oxygène et le cation M, diminuant la covalence de la liaison M-O. Les potentiels d'oxydo-réduction s'en trouvent augmentés. Par exemple, il a été démontré pour $Li_xFe_2(XO_4)_3$ que le potentiel de travail du couple redox $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ passe de 3,6 (X=As) à 2,8 V (X=P) *versus* $Li^+/Li$.[49,50]

Les composés polyanioniques ont une bonne stabilité thermique, fonctionnent à haut potentiel, et à l'instar des PBA, divers composés polyanioniques ont des structures 3D ouvertes permettant une diffusion rapide des ions. Cependant, ils ont généralement une faible capacité massique expérimentale et une mauvaise efficacité coulombique. De plus, ils ont une faible conductivité électronique liée à la présence des groupements isolants $XO_4$ entre les métaux de transition qui empêche la propagation des électrons *via* le recouvrement des orbitales d.

Parmi les composés polyanioniques, ceux à base de vanadium et de phosphates ou de fluorophosphates ont été activement étudiés et ont montré de bonnes performances électrochimiques pour les batteries K-ion (tout comme dans le cas des batteries Li- et Na-ion). Les composés polyanioniques à base de fer et de manganèse se sont aussi révélés être des matériaux capables d'intercaler/désintercaler les ions potassium. La figure 9 récapitule les matériaux polyanioniques les plus connus, dont certains seront discutés par la suite.

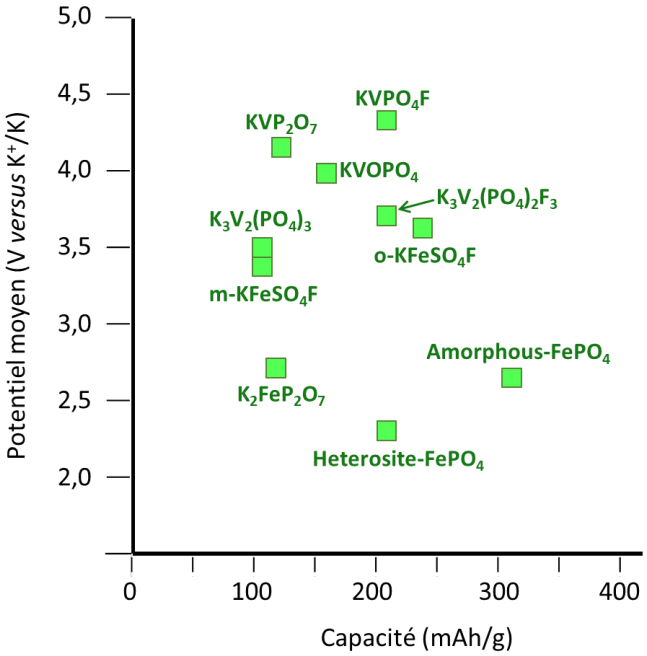



**Figure 9. Aperçu des composés polyanioniques utilisés dans les KIBs. Adapté de la référence [25].**

On peut distinguer plusieurs structures pour les composés polyanioniques :

- Les NASICONs (Na Super Ionic CONductor) de formule $M_xT_2(XO_4)_3$. Le premier composé de la famille, $NaZr_2(PO_4)_3$, a été synthétisé en 1967 par Sljukic *et al*.[51] Sa structure a été décrite en 1968 par Hagman et Kierkegaard : il s'agit d'un enchaînement tridimensionnel de tétraèdres $PO_4$ et d'octaèdres $ZrO_6$ reliés uniquement par les sommets. Les atomes d'oxygène appartiennent donc à la fois aux groupements $PO_4$ et $ZrO_6$.[52] Le potentiel de travail de ces matériaux permet de les utiliser en tant que matériaux de cathode ou d'anode ; néanmoins, ce potentiel ne dépasse pas 4 V pour les cathodes des batteries K-ion. De plus, la conductivité électronique est faible (de l'ordre de $10^{-12}$ $S.cm^{-1}$), de sorte que l'utilisation d'un « coating » carboné est souvent nécessaire pour l'améliorer.[9,53–55]

- Les olivines de formule $MTPO_4$, dont le matériau le plus connu est certainement le lithium-fer-phosphate ($LiFePO_4$, aussi appelé « LFP »), très utilisé pour les batteries Li-ion commerciales.[12] La découverte des propriétés d'intercalation/désintercalation des ions lithium remonte à 1997 grâce aux travaux de Padhi et Goodenough.[56] Sa structure est composée d'un réseau d'octaèdres de $FeO_6$ et tétraèdres $PO_4$ liés par les sommets mais aussi par les arêtes ; les sites octaédriques forment des canaux unidimensionnels selon (001), par lesquels sont diffusés puis stockés les ions. Dans le cas des batteries K-ion, la diffusion des ions dans le matériau entraîne une déstabilisation de la structure. L'utilisation d'un matériau amorphe permet d'éviter ce problème, mais le potentiel de travail de l'électrode est trop faible (<2,5 V) pour rendre ce matériau attractif.[57]

- Les tavorites de formule $MT(XO_4)Y$, avec Y=O, OH, F. La structure est composée d'octaèdres $TO_4Y_2$ liés entre eux par les anions $Y^-$, formant des chaînes infinies $[Y\text{-}TO_4\text{-}Y]_n$ . Ces chaînes sont liées aux groupes polyanioniques $XO_4$ de telle sorte que chaque atome d'oxygène appartient à un octaèdre différent. La structure de la tavorite diffère en fonction de l'effet inductif provenant de l'anion Y (O, OH ou F), mais aussi de celui du groupe polyanionique $XO_4$. L'environnement du métal de transition influence le potentiel du couple redox impliqué : un élément plus électronégatif implique une liaison métal-ligand plus ionique, donc une diminution de l'énergie de l'orbitale anti-liante, et ainsi une augmentation de la différence de potentiel du couple redox $T^{x+}/T^{(x-1)+}$ par rapport à $Li^+/Li$. Par exemple, il a été démontré pour $LiFePO_4Y$ que le potentiel de travail du couple redox $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ passe de 2,6 V ($LiFePO_4OH$) à 2,9 V ($LiFePO_4F$) *versus* $Li^+/Li$.[58] Les tavorites à base de fluorophosphate et de vanadium ont suscité l'intérêt d'abord pour les batteries Li-ion grâce à leur potentiel de fonctionnement élevé (4,06 V en décharge) et à leur importante densité d'énergie théorique comparable à celle

du $LiFePO_4$. L'équivalent au potassium, $KVPO_4F$, a également un potentiel de travail élevé (4,3 V) qui a intéressé le groupe de S. Komaba en 2017.[59] L'étude s'est d'ailleurs aussi intéressée à $KVOPO_4$, c'est-à-dire à une substitution totale du fluor par l'oxygène (structures données sur la figure 10). La capacité spécifique de $KVPO_4F$ était d'environ 92 $mAh.g^{-1}$ (contre 84 $mAh.g^{-1}$ pour $KVOPO_4$). Après avoir chargé le matériau jusqu'à 5 V, le volume de la maille de $KVPO_4F$ a diminué de 5,8% (contre 3,3% pour $KVOPO_4$). Une explication à cette faible variation est la structure ouverte typique des tavorites. Ces matériaux ont aussi montré des bonnes tenues en cyclage à de forte densité de courant (90,7% pour $KVPO_4F$ et 93,9% pour $KVOPO_4$, au 25$^{e}$ cycle à 5 C).

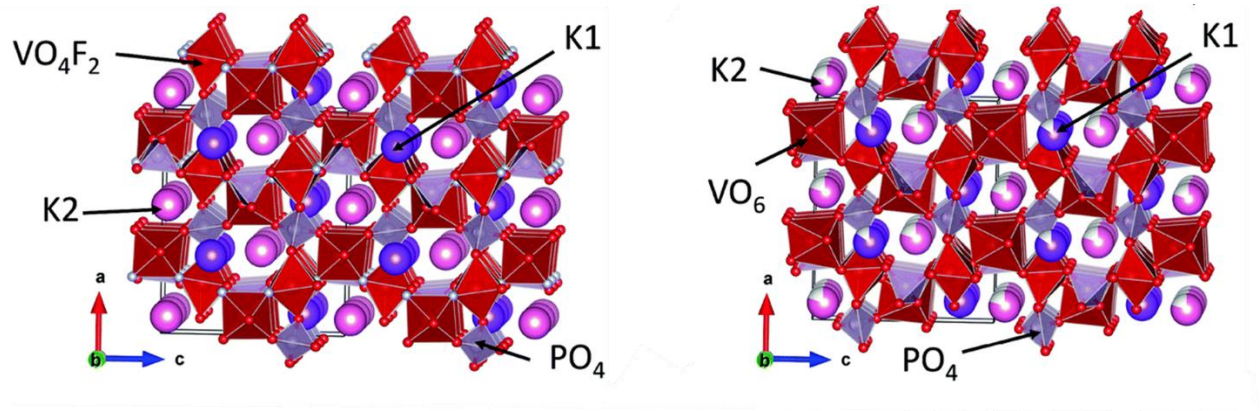



**Figure 10. Structures des matériaux $KVPO_4F$ (gauche) et $KVOPO_4$ (droite). Extrait de la référence [59].**

Puis, en 2018, le groupe de G. Ceder a caractérisé de manière la plus complète possible la phase $K_xVPO_4F$, notamment pour comprendre l'impact de la stœchiométrie – et donc des processus de synthèse – du matériau sur les performances électrochimiques.[60] L'étude se base sur deux matériaux, $KVPO_4F$ et à $KVPO_4F_{0,64}O_{0,36}$. Ce dernier a été synthétisé sans noir de carbone (agent réducteur) durant l'étape de calcination, au contraire de $KVPO_4F$. L'étude confirme le potentiel moyen (4,33 V) de $KVPO_4F$, et précise aussi que $KVPO_4F$ a une meilleure capacité réversible (~105 $mAh.g^{-1}$). La différence entre les courbes galvanostatiques (figure 11, plusieurs plateaux distincts pour $KVPO_4F$ et une allure de courbe plus « lissée » pour $KVPO_{4,36}F_{0,64}$) est expliquée grâce aux résultats d'une étude par la DFT corrélés aux résultats d'une étude suivant l'évolution structurale du matériau par DRX *operando*, montrant ainsi que des phases stables sont formées dans le cas du composé $KVPO_4F$.

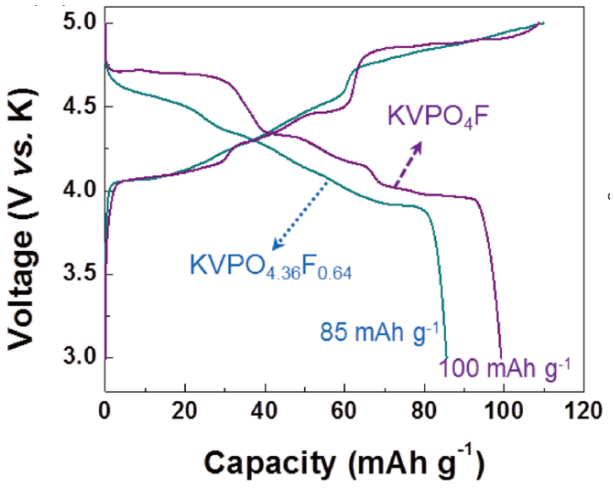



**Figure 11. Courbes galvanostatiques des matériaux $KVPO_4F$ et $KVPO_4F_{0,64}O_{0,36}$. Extrait de la référence [60].**

En 2018, Fedotov et *al.* ont réalisé une étude alliant les résultats de calculs DFT et de mesures d'impédances montrant que le meilleur coefficient de diffusion pour le matériau $MVPO_4F$ (M=Li, Na, K ou Rb) est obtenu pour M=K (figure 12), confirmant que la structure du matériau permet tout à fait d'accueillir des ions potassium. Pourtant, on pourrait s'attendre à ce que l'intercalation/désintercalation de l'ion soit facilitée pour les ions de plus faible taille (comme $Li^+$). Au contraire, cette étude montre bien que les matériaux de cathode doivent présenter une taille de site d'insertion adaptée au cation utilisé afin de ne pas déstabiliser la structure.[61]

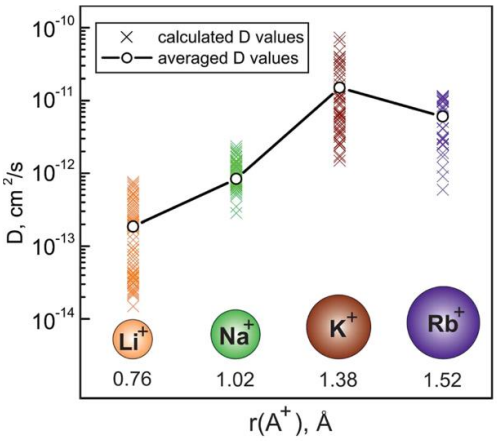



**Figure 12. Coefficient de diffusion ionique dans la structure $MVPO_4F$ (M=Li, Na ou K). Extrait de la référence [61].**

Bien que le coefficient de diffusion ionique soit plus élevé au sein du matériau pour le potassium, le groupe de E. V. Antipov a aussi démontré que les canaux de diffusion des ions $K^+$ formaient un réseau à une dimension (contrairement à $Na^+$, 2D et $Li^+$, 3D). Les ions potassium peuvent être stockés dans deux sites distincts (K1 et K2). Les canaux de diffusion sont mis en évidence sur la figure 13, avec les octaèdres bleus représentant $VO_4F_2$, et les tétraèdres oranges foncés représentant $PO_4$.

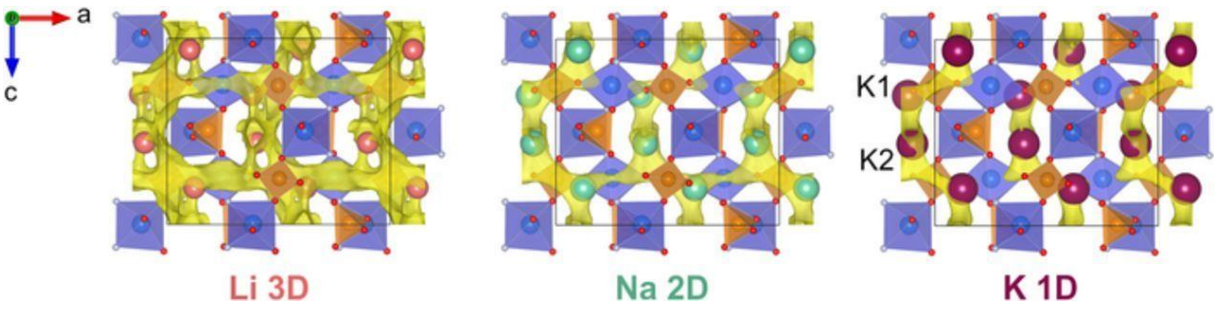



**Figure 13. Chemin de diffusion des ions pour $MVPO_4F$ (M=Li, Na ou K). Extrait de la référence [62].**

Pour conclure brièvement sur les matériaux polyanioniques, leur utilisation en tant que matériaux de cathode est avantageuse car ils présentent un potentiel de travail élevé. Néanmoins, l'optimisation des méthodes de synthèse, de la composition chimique et de la morphologie des particules de matériau actif est nécessaire pour améliorer les performances de ces matériaux. Certains matériaux $KVPO_4F_xO_{1-x}$ seront étudiés en détail dans le chapitre 4.

## 6. Matériaux d'électrode négative

Pour les matériaux d'anode, il est nécessaire de choisir des matériaux pouvant réagir électrochimiquement avec le potassium à bas potentiel. Même si les matériaux d'anode des batteries K-ion ont les mêmes principes de fonctionnement (intercalation, alliage et conversion) que dans le cas des batteries sodium- ou lithium-ion, les différentes tailles des ions $K^+$, $Na^+$ et $Li^+$ induisent des comportements en cyclage parfois différents même si le matériau hôte est le même. La figure 14 schématise brièvement les capacités des matériaux d'électrode négative ainsi que leur potentiel de fonctionnement. Les sous-sections suivantes résument les principales caractéristiques des matériaux d'anode selon leur principe de fonctionnement.

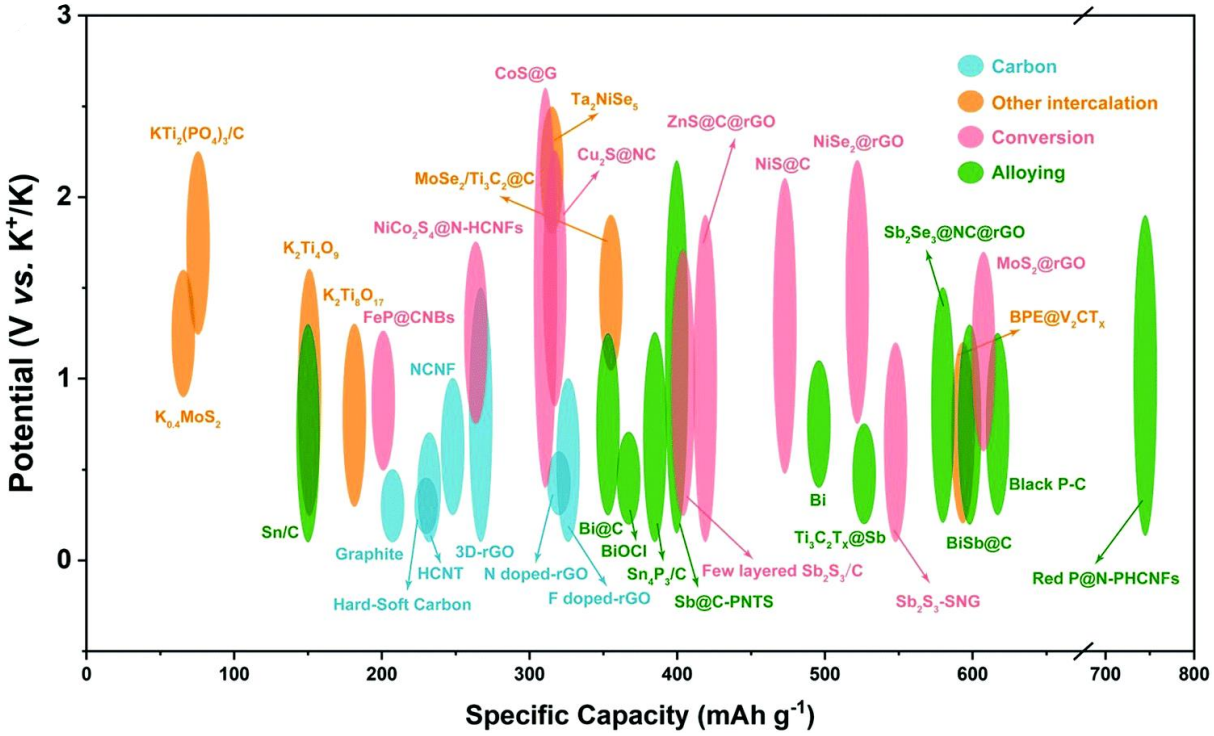



**Figure 14. Aperçu des matériaux des électrodes négatives pour les batteries K-ion. Extrait de la référence [37].**

### a. Matériaux d'alliage et de conversion

Pour ces matériaux, il n'y a pas de problème de diffusion lente des ions potassium dans la structure cristalline car le processus électrochimique forme de nouvelles espèces contenant du potassium au fur et à mesure des transitions de phase, selon les mécanismes généraux suivants :

$$x\mathbf{A} + y\mathbf{K}^+ + y\mathbf{e}^- \leftrightarrow \mathbf{K}_y\mathbf{A}_x \text{ (alliage)}$$

$$\text{et } \mathbf{M}_x\mathbf{A}_y + (yz)\mathbf{K}^+ \leftrightarrow x\mathbf{M} + y(\mathbf{K}_z\mathbf{A}) \text{ (conversion)}$$

Ainsi, la taille de l'ion $K^+$ ne devrait pas jouer un rôle significatif ; cependant, elle influence directement l'expansion volumique, qui est parfois 4 fois plus élevée que celle observée dans le cas d'un alliage au lithium. Cette importante variation de volume représente une réelle limite pour une application à grande échelle. Néanmoins, elle peut être atténuée en utilisant des formulations spécifiques incluant des liants et des additifs de carbone ou en nanostructurant le matériau actif comme cela a été largement fait pour le silicium dans les technologies Li-ion.[63–65] Concernant les matériaux d'alliage, pour une densité d'énergie de 50 mA.g$^{-1}$, Zhang *et al.* ont par exemple étudié une anode Bi/rGO (de l'anglais *Reduced Graphene Oxide*, oxyde de graphène réduit) délivrant après 50 cycles une capacité de 290 mAh.g$^{-1}$,[66] et Huang *et al.* ont étudié un matériau composite Sn/carbone délivrant après 100

cycles une capacité de 276 mAh.g$^{-1}$.[67] Un matériau composite $MoS_2$/carbone mésoporeux (matériau de conversion) synthétisé par Jia *et al.* présente quant à lui une capacité réversible de 400 mAh.g$^{-1}$ après 35 cycles. En comparaison, le même matériau utilisé pour les batteries Li-ion présente une capacité réversible de 1001 mAh.g$^{-1}$ pour une densité d'énergie de 100 mA.g$^{-1}$.[68]

### b. Matériaux d'intercalation

Différents matériaux de type intercalation peuvent présenter une réaction électrochimique réversible avec des ions potassium, tels que les matériaux carbonés ou certains matériaux à base de titane. Néanmoins, une importante perte de capacité irréversible est souvent observée car des ions restent définitivement piégés dans la structure hôte. De plus, les vitesses de cyclage rapportées restent faibles, à cause de la diffusion lente des ions dans la structure cristalline. A l'instar des ions lithium mais contrairement aux ions sodium, les ions potassium peuvent être intercalés électrochimiquement dans le graphite. Par conséquent, et malgré des capacités spécifiques semblant limitées, les matériaux à base de graphite et de carbone ont fait l'objet de recherches intensives.[69–73]

Les matériaux carbonés sont composés de feuillets de graphènes (carbone hybridé $sp^2$) répartis de manière plus ou moins ordonnés, voir même enroulés sur eux-mêmes en forme de tube. Plus les feuillets de graphène sont répartis de manière désordonnée, plus de nombreux sites de surface susceptibles d'accueillir les ions sont présents, d'où une capacité spécifique plus élevée : il y a à la fois l'intercalation des ions dans les zones graphitisées, c'est-à-dire entre les plans de graphènes liés par des liaisons de Van der Waals, mais aussi leur adsorption dans les microporosités.[35] Une stratégie pour améliorer la capacité spécifique de ces matériaux, dépassant difficilement 300 mAh.g$^{-1}$, est de les doper avec des hétéroatomes tels que l'azote, le phosphore ou le soufre : le dopage permet de créer des défauts, ce qui revient à augmenter le nombre de sites actifs pour l'adsorption des ions.[74–76]

On peut distinguer les anodes carbonées en fonction de leur nature et de leur degré de graphitisation, comme représenté sur la figure 15 et explicité dans les paragraphes suivants.[77–79]

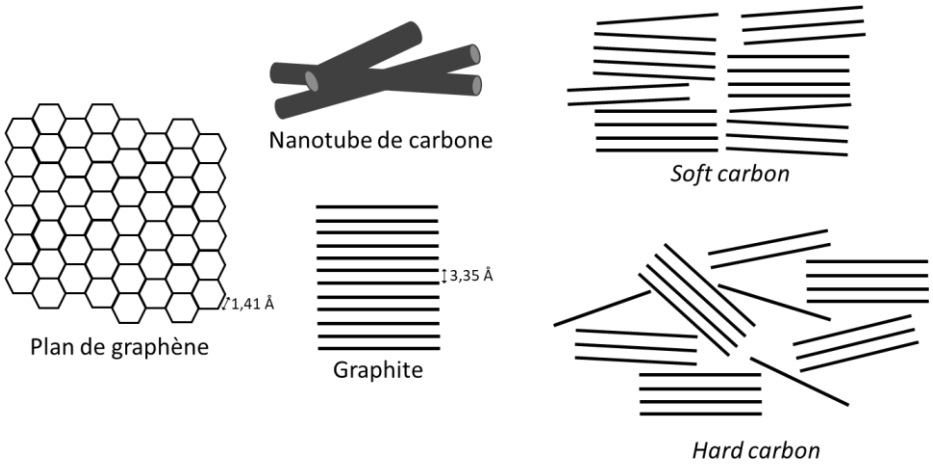



**Figure 15. Schémas des structures du graphène, des nanotubes de carbones, du graphite, du *soft carbon* et du *hard carbon*. Adapté des références [80–82].**

- Le *soft carbon* et le *hard carbon* ont respectivement une structure désordonnée ou très désordonnée (figure 15). Il s'agit de feuillets de graphène irrégulièrement répartis. Le *soft carbon* est graphitisable lorsqu'il subit un traitement thermique à haute température, alors que le *hard carbon* ne l'est pas même à des températures supérieures à 3000°C.[82–85]

- Les nanofibres de carbone (CNFs, de l'anglais « Carbon NanoFibers »). Il s'agit d'un enchevêtrement de nanostructures 1D cylindriques ou coniques (figure 15), et dont le diamètre varie de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres et la longueur de moins d'un micron à plusieurs millimètres. Les électrodes en CNFs peuvent être un mât de carbone suffisamment robuste pour être utilisé sans collecteur de courant, ni liant ou additif carboné. Dans ce cas, le mât provient d'une solution de polymère (généralement du polyacrylonitrile) ayant subi un électrofilage puis deux traitements thermiques.[86,87] Les CNFs intéressent car le volume mort de la batterie étant réduit, la densité d'énergie totale est augmentée. De plus, elles supportent de fortes densités de courant et leur capacité réversible est proche de celle du graphite (~270 mAh.g$^{-1}$). On notera qu'en raison de leur grande surface spécifique, une importante décomposition de l'électrolyte à la surface de l'électrode a lieu, impliquant une efficacité coulombique généralement très faible au premier cycle (<50%).[88–90] Les CNFs seront brièvement étudiées dans le chapitre 4.

- Le carbone graphite a une structure ordonnée ; sa capacité théorique est de 270 mAh.g$^{-1}$. Il s'agit d'un empilement de feuillets de graphène, les feuillets étant perpendiculaires à l'axe *c*. Quelle que soit la forme de cristallisation du graphite, hexagonale (empilement ABAB,

thermodynamiquement plus stable) ou rhomboédrique (empilement ABCABC), la distance C-C est la même : 1,42 Å dans les plans de graphène et 3,35 Å entre les plans (figure 15).[91–93] Durant la potassiation du graphite, tout comme pour une lithiation, l'intercalant (les ions) s'insère entre les feuillets de graphène selon un arrangement périodique appelé « *stage* ». Un « stage n » définit le nombre de feuillets de graphène entre deux couches d'intercalant adjacent.[94–96] L'intercalation des ions $K^+$ dans le graphite forme ainsi des « composés d'intercalation du graphite » (CIG) de formule générale $KC_x$ ($x \geq 8$). Le « stage » associé est donc fonction de l'état de charge et de décharge, et peut être évalué grâce à une étude expérimentale (analyses DRX)[97–99] ou théorique (DFT).[14,100,101] Bien que le CIG $KC_8$ ait été signalé pour la première fois en 1932,[102] les premières études sur l'intercalation du potassium par électrochimie ne datent que de 2009. Quoique discuté, plusieurs études s'accordent sur le « *staging* » représenté sur la figure 16 : $KC_{36}$ (Stage III) → $KC_{24}$ (Stage II) → $KC_8$ (Stage I). Au « stage I », la distance entre deux plans de graphène est de 5,35 Å conduisant à une expansion de volume de 62%, soit une expansion 6 fois plus importante que celle du « stage I » lors de la lithiation ($LiC_6$, expansion volumique de 10%).[88] A noter qu'une co-intercalation (intercalation des ions et de molécules de solvant) a aussi été référencée pour des électrolytes à base d'éther, impliquant une capacité réduite. Cette co-intercalation peut être évitée grâce à l'utilisation d'électrolytes concentrés.[103,104]

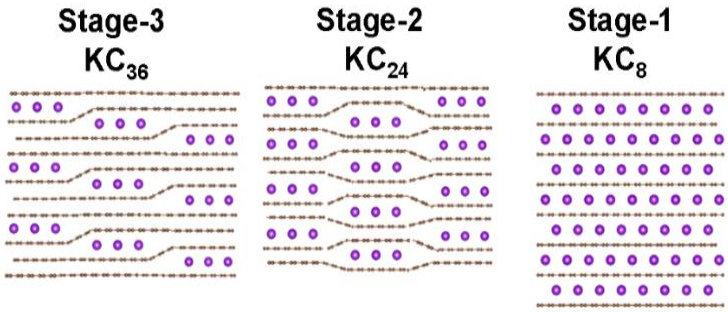



**Figure 16. Schémas illustrant les « stages » 1, 2 et 3 du graphite. Extrait de la référence [25].**

### c. Le potassium métal

A cause de son importante masse atomique, la capacité théorique du potassium métal (685 $mAh.g^{-1}$)[105] est forcément inférieure à celle des équivalents lithium et sodium. De plus, ce type d'anode implique deux défis majeurs liés à :

- une croissance incontrôlée des dendrites, ainsi qu'une variation importante du volume de l'électrode durant le processus de charge-décharge. Si les dendrites perforent le séparateur et

atteignent l'électrode positive, un court-circuit a lieu. Une stratégie pour atténuer la formation de ces dendrites est d'utiliser un matériau tridimensionnel en carbone dans lequel est inséré du potassium métal. On retiendra par exemple l'utilisation de nanotubes de carbone (le potassium métal est cantonné dans les espaces vides entre les nanotubes),[106] ou encore l'utilisation d'un substrat poreux (papier carbone) mouillé par un alliage liquide potassium-sodium (entre 9,2% et 58,2% massique de sodium, à 25°C), immiscible avec la plupart des solvants organiques. Un tel alliage a été absorbée sur le substrat à 420°C à cause de sa forte tension de surface.[107–110]

- une réactivité élevée vis-à-vis de l'oxygène et l'eau,[111,112] nécessitant dans un premier temps de prendre certaines précautions lors de la manipulation des électrodes. De plus, il s'agit d'obtenir une SEI passivante et stable durant les premiers cycles de « *plating/stripping* » * afin de protéger rapidement l'anode, ce qui est possible en choisissant un électrolyte adapté. La réactivité du potassium métal avec l'électrolyte, encore peu étudiée dans la littérature, fait l'objet d'un travail exhaustif dans le cadre de cette thèse, présenté dans le chapitre 3.

Même si ces deux défis parviennent à être relevés, les problématiques de sécurité (réactivité du potassium métal en cas d'accident) combinées à une utilisation dans une gamme de température restreinte (point de fusion du potassium métal ~63°C) restent un frein dans le développement des anodes métalliques.

Néanmoins, dans le cadre de la recherche et du développement des batteries K-ion, ce matériau reste utilisé pour les demi-cellules en tant qu'électrode négative/de référence. Pour qu'une électrode de référence soit fiable, il faut que son potentiel ne varie pas (ou varie peu) au cours du temps.[113–115] Après avoir observé l'évolution du potentiel au cours du temps en OCV d'une batterie symétrique au potassium métal, le groupe de S. Komaba a cependant montré une variation de l'ordre de 700 mV en moins de 24h (figure 17). Une solution proposée pour contourner le problème est de préalablement préparer le potassium métal en lui faisant subir un cycle de « *plating/stripping* » de plusieurs heures.[116] Cette méthode reste néanmoins contraignante car elle implique de préparer une première cellule pour le cycle de « *plating/stripping* », puis ouvrir cette cellule et extraire le potassium métal afin d'assembler une nouvelle cellule avec le matériau de cathode ou d'anode à étudier (ou ouvrir la cellule symétrique et la modifier pour l'adapter à l'étude).

* Le « plating/stripping », dont la traduction littérale est « placage/décapage », correspond au dépôt d'un composé sous forme métallique (« plating ») sur une surface, ou à son retrait (« stripping »).

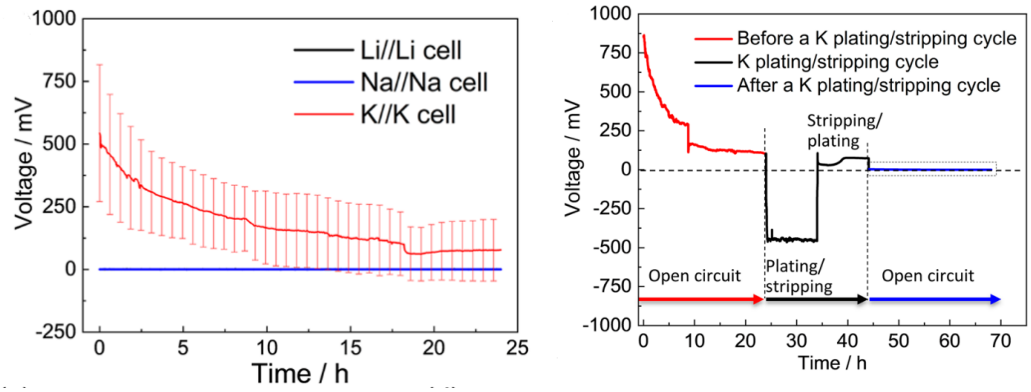



**Figure 17. Aperçu des importantes variations de potentiel en circuit ouvert des cellules symétriques K//K (gauche) et processus de stabilisation proposé (droite). Extrait de la référence [116].**

## 7. Electrolyte

L'électrolyte organique, couramment employé dans la conception des batteries Li-ion et Na-ion, est un sel d'alcalin dissout dans un solvant organique de type carbonate.

### a. Le sel

#### i. Le cation

Comme brièvement expliqué au début de ce chapitre, l'électrolyte a pour fonction de transporter rapidement les cations d'une électrode à l'autre. Les modes de transport sont i) la convection, notamment en cas de dégagement gazeux lors du cyclage, ii) la diffusion en cas d'inhomogénéité du système, principalement au niveau des électrodes où ont lieu les réactions électrochimiques engendrant un gradient de concentration, iii) la migration, par l'application d'un champ électrique auquel sont sensibles les particules chargées, particulièrement celles ayant une densité de charge élevée.

Le rayon ionique du potassium est plus important que celui de $Li^+$ ou $Na^+$, donc le faible rapport masse/charge de l'ion implique une densité de charge faible. Néanmoins, cela signifie aussi une faible acidité de Lewis : cela implique que leurs interactions avec des bases de Lewis, telles que les molécules de solvant, sont faibles. L'énergie de désolvatation de $K^+$ est ainsi plus faible que celle de $Li^+$ et $Na^+$, ce qui implique une meilleure cinétique de transfert de masse à l'interface électrode/électrolyte. Les faibles interactions du cation avec les molécules de solvant ont un impact direct sur sa sphère de solvatation : une simulation (DFT-dynamique moléculaire) a permis de calculer le nombre d'atomes d'oxygène coordinant les ions lithium, sodium et potassium. L'étude en dénombre en moyenne 4 pour $Li^+$, et entre 6 et 8 pour $Na^+$ et $K^+$. D'une part le nombre d'atomes d'oxygène moyen (7,6) coordinant

l'ion est le plus élevé pour $K^+$, et d'autre part la distribution (entre 5 et 10 atomes d'oxygènes coordinant l'ion) est aussi la plus élevée : ainsi, la sphère de solvatation n'a pas une géométrie bien définie, contrairement à $Li^+$ (géométrie tétraédrique) et $Na^+$ (entre une géométrie bipyramidale trigonale et pyramidale à base carrée).[117] Les ions $K^+$ présentent des structures de solvatation plus désordonnées et plus flexibles que les ions $Li^+$, engendrant une diffusion ionique plus rapide dans les solvants aprotiques.

Ainsi, même si le rayon ionique du potassium est important, son rayon hydrodynamique est le plus faible, impliquant une meilleure mobilité des ions $K^+$ comparé à $Na^+$ et $Li^+$, c'est-à-dire une meilleure conductivité ionique (figure 18).[14]

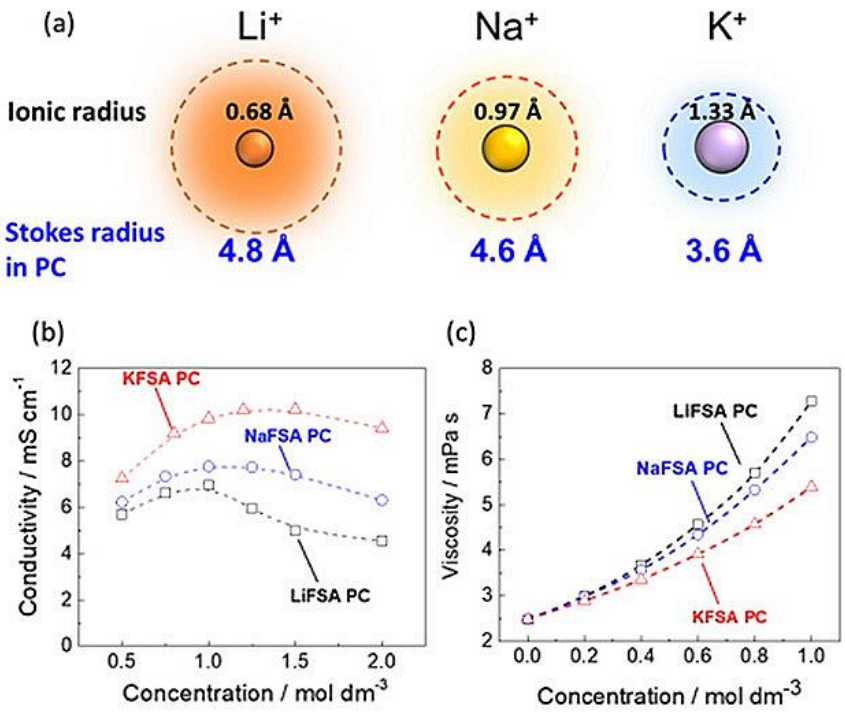



**Figure 18. Impact du rayon hydrodynamique de $Li^+$, $Na^+$ et $K^+$ sur la conductivité ionique. Extrait de la référence [14].**

### ii. L'anion

L'anion a un rôle très important, puisqu'il conditionne la solubilité du sel dans le solvant ainsi que sa conductivité ionique (figure 19).[14] Basé sur leur faible solubilité dans des solvants organiques, les sels $KBF_4$ et $KClO_4$ ne sont pas des candidats satisfaisants pour la formulation des électrolytes. De plus, leur conductivité ionique est au moins 5 fois moindre que celle de $KPF_6$. Deux sels ont des conductivités ioniques plus élevées que $KPF_6$ : le potassium trifluoromethanesulfonimide (+6%) et le potassium

bis(fluorosulfonyl)imide (+24%, figure 19). Ces deux sels sont respectivement appelés KTFSI (ou KTFSA) et KFSI (ou KFSA) dans la littérature.

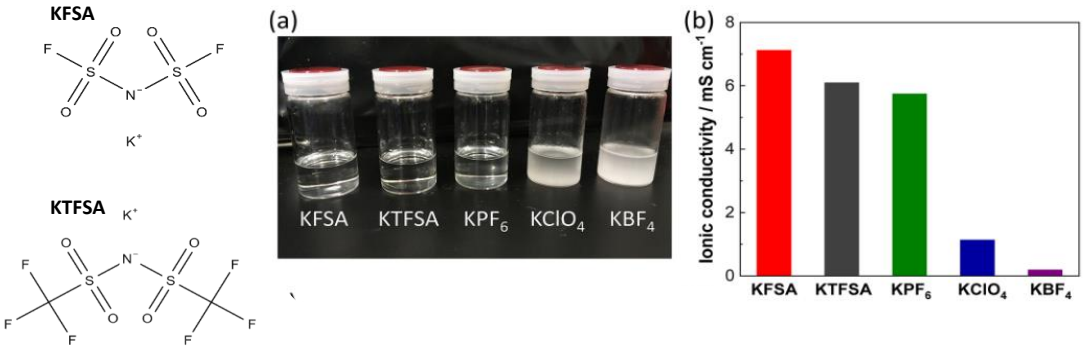



**Figure 19. Solubilité et conductivité ionique des sels KFSA, KTFSA, KPF6, $KClO_4$ et $KBF_4$. Adapté de la référence [14].**

Si le sel KFSI fait l'objet de plusieurs études, l'hexafluorophosphate de potassium ($KPF_6$) a été envisagé pour la première fois dans les batteries potassium-ion suite au succès de son analogue dans les batteries lithium-ion. Les études utilisant ce sel se sont multipliées depuis, de sorte que les électrolytes à base de $KPF_6$ sont devenus la formulation typiquement utilisée pour les batteries K-ion, comme le montre la figure 20.

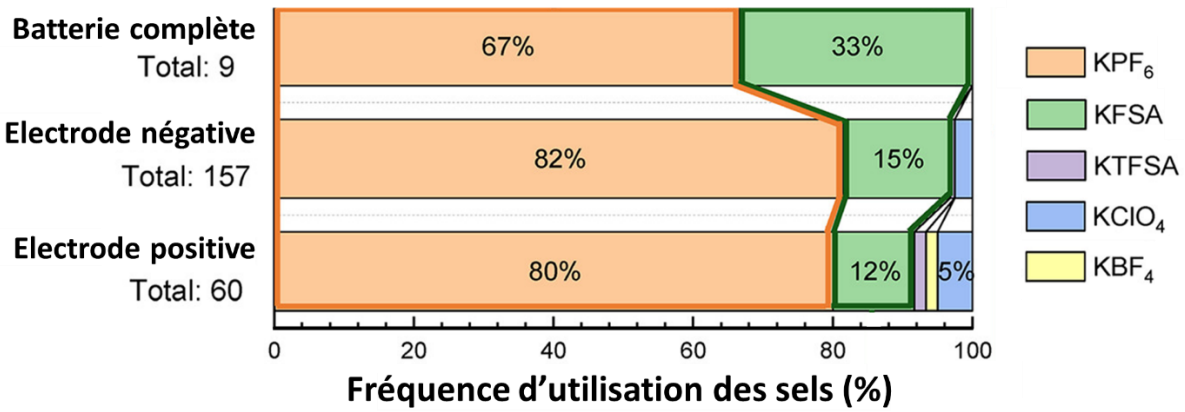



**Figure 20. Nature des sels utilisés dans les batteries K-ion avant juillet 2020. Adapté de la référence [25].**

Les électrolytes à base de KFSI n'ont pas su convaincre toute la communauté scientifique car l'anion est connu pour corroder les collecteurs de courant en aluminium des cathodes, alors même que l'utilisation de ces collecteurs est initialement un atout permettant de diminuer le coût global des batteries K-ion. En effet, l'anion $FSI^-$ est plus stable chimiquement et thermiquement alors que l'anion $PF_6^-$ se décompose à la surface de l'aluminium en créant une couche de $AlF_3$ et LiF insoluble permettant de passiver la surface (composée d'alumine) du collecteur de courant en aluminium. L'absence de film passivant à la surface du collecteur de courant implique que l'alumine n'est pas protégée : des ions $Al^{3+}$ (acides de Lewis fort, instables) provenant de l'alumine puis de l'aluminium métal (si l'alumine ne le recouvre plus) forment des complexes stables avec des anions ou des molécules de solvant. Les complexes formés étant solubles, le collecteur de courant est corrodé. Une solution trouvée pour contourner le problème consiste à limiter le nombre de molécules de solvant libres afin d'empêcher la solvatation des ions $Al^{3+}$ et de leurs complexes.[118] Pour ce faire, il est nécessaire d'augmenter suffisamment la concentration en sel, comme illustré sur la figure 21 dans le cas du lithium avec les sels $LiPF_6$ et LiFSA. A noter que la formulation standard d'un électrolyte varie entre 0,5 et 1,0 M de sel, et les concentrations des électrolytes concentrés varient entre 2M et 8M selon les études.

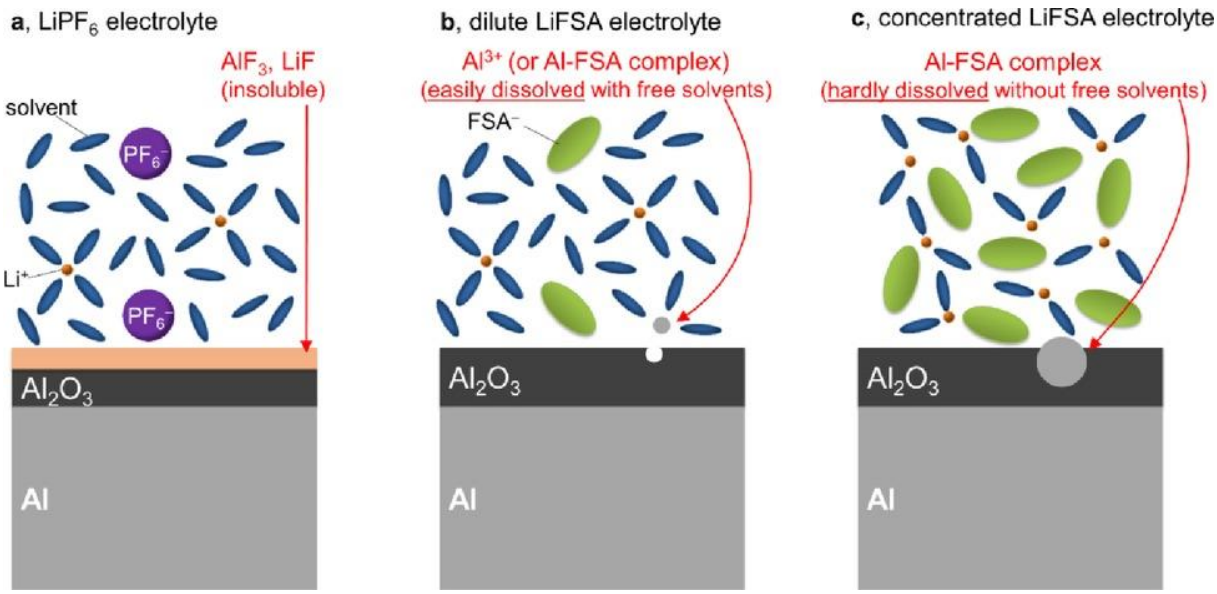



**Figure 21. Représentation schématique du comportement d'un collecteur de courant en aluminium en fonction de 3 électrolytes. Extrait de la référence [118].**

### b. Les solvants et les additifs d'électrolytes

Il n'y a pas de véritable différence entre un additif et un solvant (ou co-solvant), seules leurs proportions respectives les distinguent : on nomme généralement « additif » toute substance constituant moins de 10% de l'électrolyte. Comme expliqué précédemment, le rôle du solvant est d'être capable de dissoudre le sel de potassium dans la gamme de concentration choisie. Cela signifie que le solvant doit avoir une constante diélectrique élevée (ε >30). De plus, afin de faciliter le transport des ions, il doit être liquide dans une large gamme de température et avoir une faible viscosité. Le carbonate d'éthylène (EC) est ainsi le solvant le plus utilisé, principalement en tant que co-solvant pour former des électrolyte binaires ou ternaires car il est solide à température ambiante. En effet, un mélange de solvants est souvent préféré puisqu'il est difficile de trouver un seul composé répondant à toutes les exigences. On distingue deux grandes familles de solvant : les éthers (R-O-R') monoglyme ou diglyme, et ester de carbonates (R-OCOO-R'), dont les principales caractéristiques sont résumées dans la figure 22. Si les solvants carbonates (carbonate de diéthyle *DEC*, carbonate de propylène *PC*, carbonate de diméthyl *DMC*) sont très populaires, les solvants éthérés (principalement le diméthyléther *DME*) ont aussi été étudiés car ils présentent une meilleure mouillabilité, induisant un meilleur transfert à l'interface électrode/électrolyte et ainsi améliorant les performances notamment à des densités de courant élevées. Mais en pratique, le solvant le plus utilisé pour les batteries potassium-ion est en réalité une combinaison de deux carbonates (figure 22) : 50% de carbonate d'éthylène mélangé à 50% de carbonate de diéthyle (% volumique). Ce choix se base notamment sur le fait que comme précisé précédemment, le potentiel standard de $K^+/K$ dans ce solvant est inférieur à celui de $Li^+/Li$, et qu'un tel mélange allie l'excellente constante diélectrique de EC à la faible viscosité du DEC. Pour les accumulateurs étudiés dans le cadre de ce travail, le mélange standard EC:DEC a été choisi (sans additif) dans le but de comparer les résultats obtenus avec la littérature actuelle.

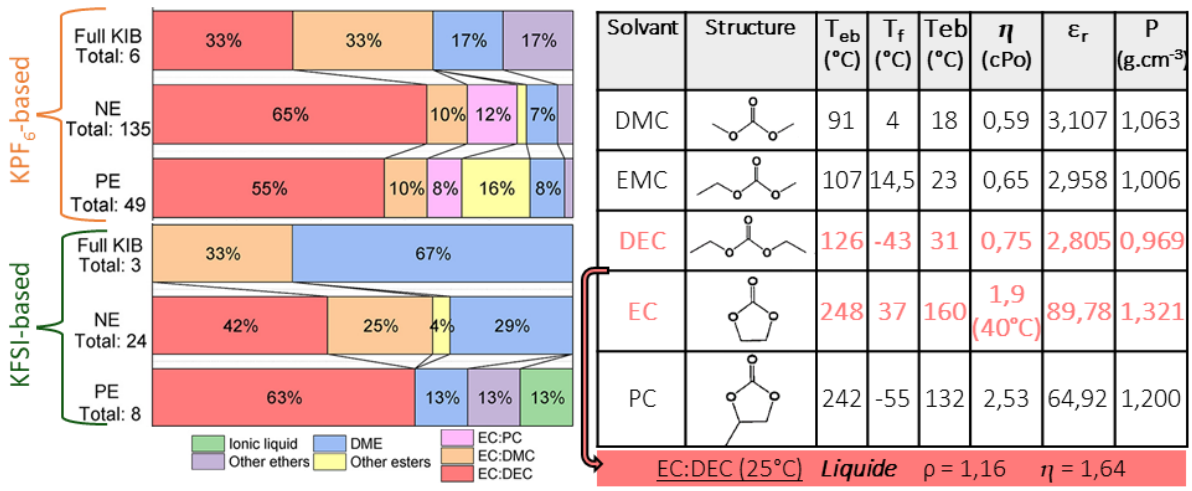



**Figure 22. Fréquence d'utilisation (gauche) et principales propriétés physico-chimiques (droite) des solvants utilisés dans les batteries K-ion. Adapté des références [4] et [25].**

Concernant les additifs, ils sont ajoutés pour améliorer les performances de la batterie en augmentant la capacité réversible et la tenue en cyclage. Ils agissent notamment en (i) limitant la dissolution de certains éléments des électrodes, (ii) influant sur la solvatation du cation, la viscosité ou mouillabilité de l'électrolyte, et donc sur la conductivité ionique et la cinétique de transfert à l'interface électrode/électrolyte, (iii) piégeant les traces d'eau ou d'acide, (iv) prévenant la dégradation de l'électrolyte à la surface des électrodes, (v) améliorant l'interface électrode/électrolyte formée au cours des cycles de charge/décharge, qui est sa fonction la plus fréquente.[119,120] Dans ce cas, le but est que l'additif soit préférentiellement réduit ou oxydé et forme une couche passivante de meilleure qualité (plus homogène, plus stable, plus passivante) que si l'électrolyte avait été réduit/oxydé. Ils ont donc en général un potentiel de réduction plus élevé que les solvants de l'électrolyte, et inversement en oxydation. Le carbonate de fluoroéthylène (FEC) et le carbonate de vinylène (VC) sont couramment utilisés pour les batteries Li-ion, et en 2017, une première étude a reporté l'amélioration de l'efficacité coulombique grâce à l'ajout de FEC (2%) pour une batterie utilisant un analogue d'un bleu de Prusse (KMnFe) à la cathode et 0,7M $KPF_6$/EC:DEC comme électrolyte.[47] Cependant, la polarisation de la cellule a aussi augmenté. D'autres études ont suivi, mais aucune n'a su montrer une nette amélioration sans contre-partie.[47,48] Une étude comparant différents additifs précise que l'ajout de FEC ou de sulfite de glycol (*ES,* de l'anglais « ethylene sulfite ») n'a pas d'effet positif sur la polarisation lors du « *plating/stripping* » du potassium métal, comme indiqué sur la figure 23.[27,116] Néanmoins, une autre étude suppose qu'un effet bénéfique du FEC proviendrait au contraire d'une bonne passivation de la surface du potassium métal.[121] Ainsi, l'impact réel (bénéfique ou non) de l'ajout d'un additif n'a pas été démontré avec certitude, que ce soit dans le cas du potassium métal en demi-cellule ou dans le cas des cellules complètes.

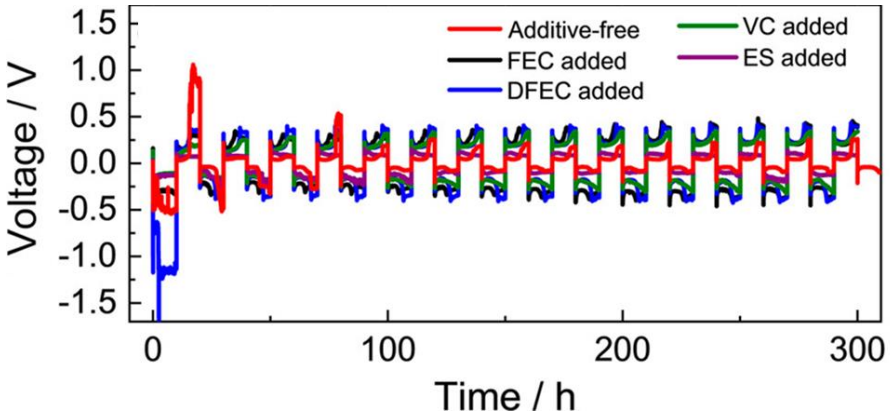



**Figure 23. Impact de différents additifs sur la polarisation du potassium métal lors du « plating/stripping » en cellule symétrique. Extrait de la référence [116].**

## 8. L'interface électrode/électrolyte

### a. Concept général

Au cours des cyclages, des réactions parasites consommatrices d'électrons et de cations $M^+$ peuvent avoir lieu à la surface des électrodes. Une partie des électrons est ainsi impliquée dans la dégradation de l'électrolyte (sel et/ou solvant). Une telle dégradation peut être déduite des courbes électrochimiques, *via* l'observation d'une importante capacité irréversible, principalement au cours des premiers cycles. Des produits de dégradations insolubles vont former une couche (appelée SEI, de l'anglais « solid electrolyte interphase ») recouvrant partiellement ou totalement la surface des électrodes : idéalement cette SEI se forme rapidement, est couvrante, stable, et passivante, de sorte qu'elle diminue le transport électronique tout en laissant passer les cations $M^+$ au cours du cyclage. Si ces conditions sont remplies, elle va alors ralentir la dégradation de l'électrolyte. Il faut cependant souligner que toutes les réactions parasites consommatrices d'électrons ne sont pas forcément liées à la formation ou à la réparation de la SEI. Il y a aussi des réactions totalement indésirables entraînant une perte de capacité et de puissance sans aucun bénéfice.[122,123]

La dégradation de l'électrolyte, qui est donc à l'origine de la formation de la SEI, peut aussi avoir lieu lors du stockage (cellule laissée au repos) à cause d'une réactivité chimique importante entre l'électrolyte et des composants des électrodes,[27,124] ou encore lors du cyclage de la cellule. Cette dégradation provient du fait que le solvant n'est pas stable dans la fenêtre de potentiel de fonctionnement de la batterie. En d'autres termes, le potentiel redox des matériaux actifs des électrodes ne doit pas être en dehors de la fenêtre de potentiel électrochimique définie par l'intervalle d'énergie entre la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, plus basse orbitale moléculaire non occupée) et la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital, plus haute orbitale moléculaire occupée) de l'électrolyte, comme schématisé sur la figure 24a.

- Si l'énergie de la LUMO de l'électrolyte est inférieure au potentiel électrochimique de l'électrode négative, alors un transfert d'électrons de l'électrode négative vers la LUMO a lieu. L'électrolyte est spontanément réduit.

  Il est aussi intéressant de noter que la LUMO des électrolytes à base de carbonate est supérieure au niveau de Fermi de l'électrode métallique, du graphite ou des oxydes (tous inférieurs à 1 V *versus* $M^+/M$, M=Li, Na ou K). Ainsi, la SEI est connue pour se former spontanément (cellule au « repos ») sur ces matériaux lorsqu'ils sont en contact avec des électrolytes de type carbonate.[35,125,126]

- Si l'énergie de la HOMO de l'électrolyte est supérieure au potentiel électrochimique de l'électrode positive, alors un transfert d'électrons de la HOMO vers l'électrode positive a lieu.

L'électrolyte est spontanément oxydé. Même si le terme « SEI » au sens strict pourrait s'appliquer à l'interface électrode/électrolyte quelle que soit l'électrode, le terme « CEI » (de l'anglais « cathode electrolyte interface ») a été introduit pour distinguer l'interface cathode/électrolyte (figure 24b).[127,128]

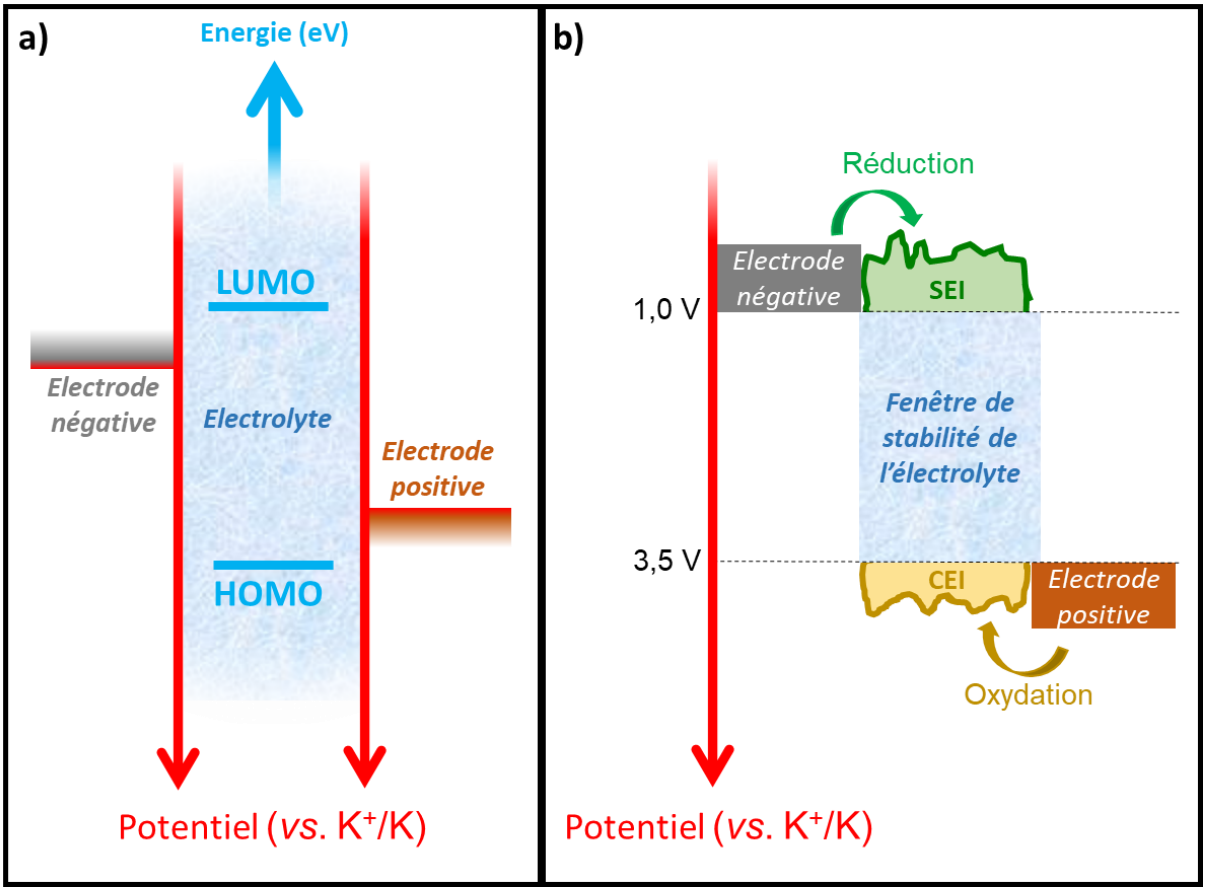



**Figure 24. a) Configuration idéale permettant à l'électrolyte de n'être utilisé que dans sa fenêtre de stabilité lors du cyclage (fonction du potentiel des électrodes et de l'énergie de la HOMO et de la LUMO de l'électrolyte). Inspiré de la référence [129]. b) Formation de la SEI et de la CEI dans les batteries potassium-ion.**

Bien que des calculs DFT permettent de déterminer les énergies des orbitales HOMO et LUMO du solvant, il a aussi été montré que la formation de complexe cation-solvant implique une diminution des énergies de la HOMO et de la LUMO (figure 25).[130,131] La résistance de l'électrolyte à l'oxydation augmente donc, mais en parallèle la résistance à la réduction diminue aussi. Dans le même esprit, des calculs DFT ont permis de comparer l'énergie de la LUMO ainsi que l'énergie de cette même orbitale après addition d'un électron (HOMO').[131] Cet électron proviendrait de l'électrode métallique

(configuration demi-cellule) lors de la décharge. Une faible différence d'énergie entre la HOMO' et la LUMO indique une certaine similitude entre les orbitales, facilitant le transfert de l'électron et donc une stabilité moindre du solvant. En s'appuyant sur ces résultats, il semblerait que le DME soit moins susceptible d'être dégradé alors que l'EC, le solvant le plus utilisé pour les batteries K-ion, soit plus susceptible d'être dégradé.

En plus de la formation de complexes cation-solvant, d'autres phénomènes catalytiques, ou encore des phénomènes d'adsorption à la surface des matériaux actifs lors de l'étape de désolvatation,[27,132,133] peuvent également modifier l'énergie de la HOMO et de la LUMO. Puisqu'il devient donc difficile de définir précisément la fenêtre de stabilité de l'électrolyte, il est préférable de privilégier la représentation de la figure 24b concernant la formation de la SEI et de la CEI : cette représentation s'affranchit des impacts des différents phénomènes cités précédemment sur l'énergie de la HOMO et de la LUMO.

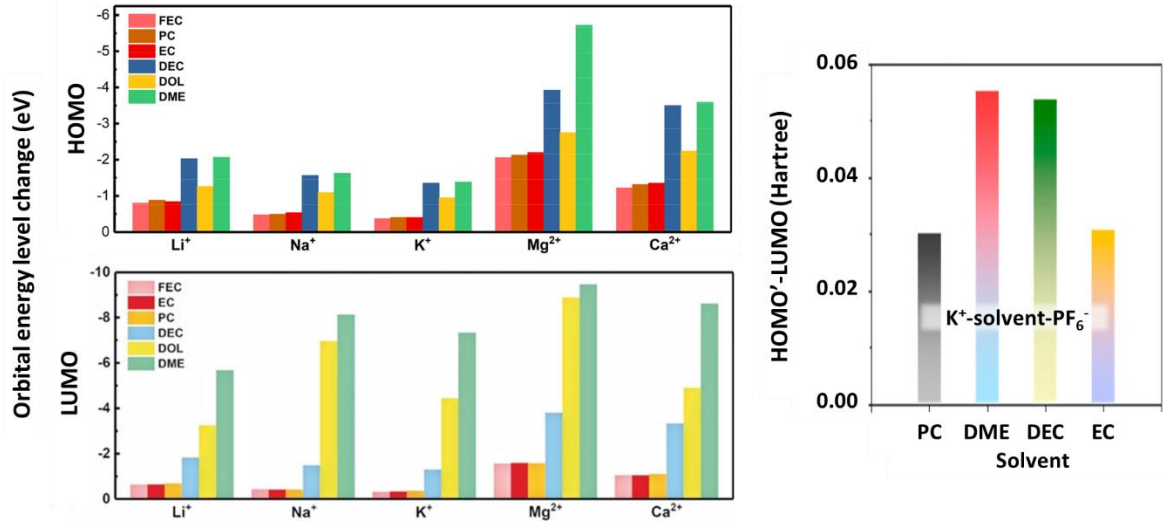



**Figure 25. Modification de l'énergie de la LUMO et de la HOMO de l'électrolyte en fonction du solvant et du cation (gauche), et différence entre la HOMO' (correspondant à la LUMO après addition d'un électron) et la LUMO des complexes $K^+$-solvant-$PF_6^-$ en fonction du solvant (droite). Adapté des références [130] et [131], respectivement.**

Parmi les solvants utilisés, Li et *al.* ont démontré que l'utilisation d'un carbonate d'alkyle linéaire sans co-solvant n'est pas appropriée pour la stabilisation de l'électrolyte (figure 26).[134] Leur étude, se basant sur des cellules symétriques K//K et utilisant le sel $KPF_6$, révèle que seules les cellules contenant EC (solvant ou co-solvant) parviennent à maintenir des cycles de « *plating/stripping* ». A noter que

l'utilisation de KFSI permet quand même de faire des cycles de « *plating/striping* » avec seul un carbonate d'alkyle linéaire comme solvant mais que les polarisations varient et sont beaucoup plus élevées comparées à celles obtenues avec l'utilisation de EC (solvant ou co-solvant).

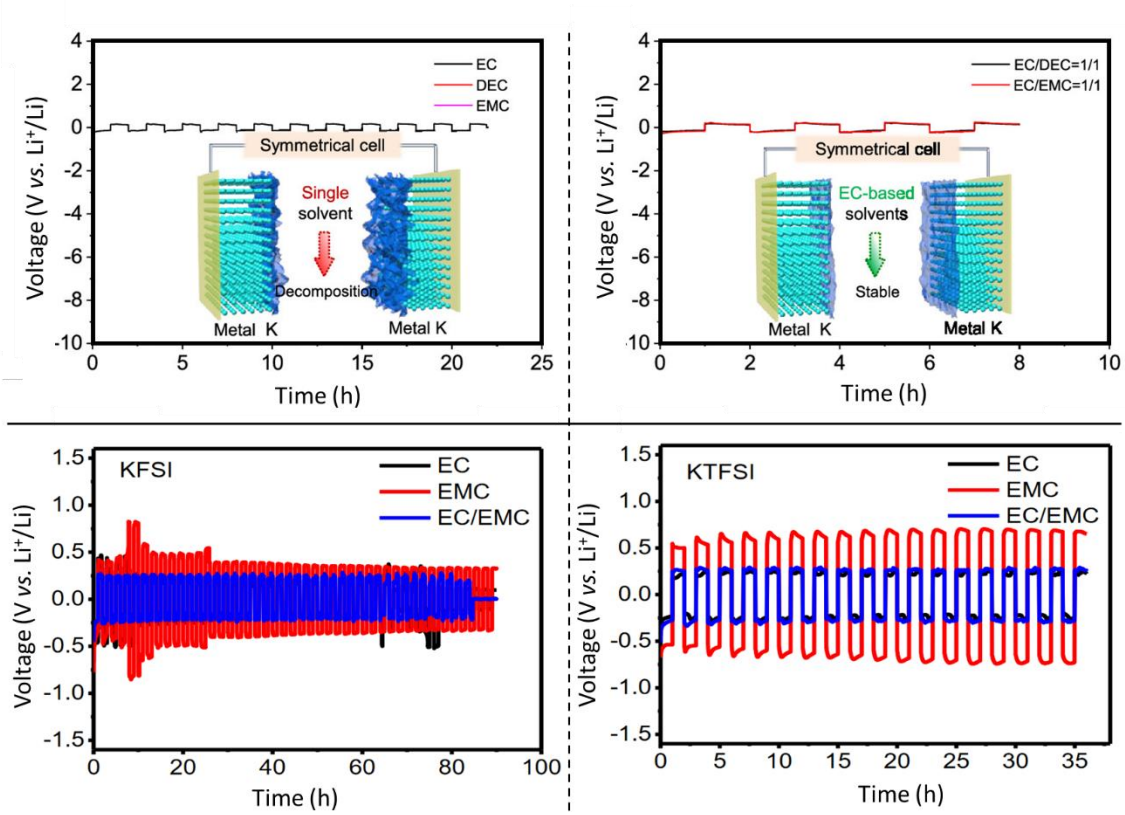



**Figure 26. Evolution du potentiel d'une cellule symétrique K//K au cours de cycles de « *plating/stripping* » en fonction du solvant et du sel. Adapté de la référence [134].**

Leur hypothèse quant à une telle différence entre KFSI et $KPF_6$ se base sur une étude DFT complémentaire, montrant que l'anion $FSI^-$ est physiquement plus proche de $K^+$ que ne l'est l'anion $PF_6^-$ : cette configuration spatiale va d'une part diminuer l'électronégativité du solvant, et d'autre part garder éloignées les molécules de solvant du cation, prévenant ainsi la décomposition du solvant. L'anion $FSI^-$ est ainsi préférentiellement réduit comparé à l'anion $PF_6^-$. De plus, dans le cas d'un mélange EC:DEC, l'étude rapporte que le cation est préférentiellement entouré de molécules de EC (figure 27) ; le cation serait donc dans un environnement globalement similaire à celui d'un cation dans EC uniquement, ce qui justifierait les similitudes entre les résultats de « *plating/stripping* » lorsque les solvants EC et EC:DEC sont utilisés. A noter aussi que le modèle utilisé pour ces études permet de justifier la meilleure solubilité de KFSI : l'anion $FSI^-$ étant proche du cation, il joue un rôle de solvant.

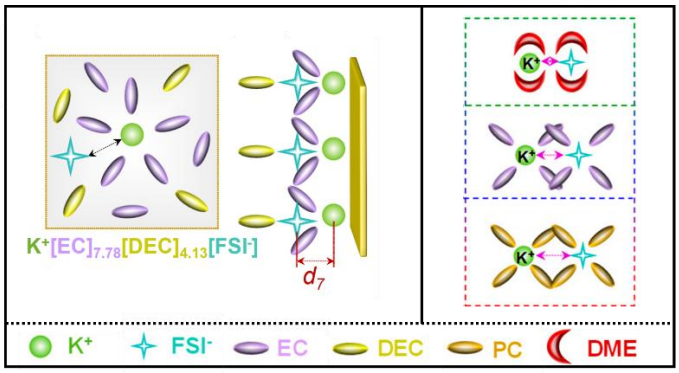



**Figure 27. Représentation de la structure de solvatation de l'ion $K^+$ en solution et à une interface (gauche) et schéma des interactions entre l'ion $K^+$ et différentes molécules de solvant (droite). Adapté de la référence [131].**

Ce modèle est le plus élaboré jusqu'à présent pour les batteries K-ion, et fait partie des rares études théoriques prenant en compte l'influence de l'anion sur la stabilité de l'électrolyte. En effet, généralement, les modèles s'appuient uniquement sur la stabilité à la réduction des molécules, voire sur la stabilité à la réduction des complexes cation-solvant. L'étude de systèmes plus complexes est néanmoins indispensable pour la compréhension des phénomènes interfaciaux, l'impact de l'anion sur les performances électrochimiques et sur la composition et structure de la SEI étant démontrée depuis des années pour toutes les technologies M-ion.[122,135] L'impact de l'anion et du cation sur la SEI seront indirectement étudiés dans le chapitre 3.

### b. Les modèles de l'interface électrode/électrolyte

Idéalement, la SEI est passivante et totalement couvrante, afin que l'électrolyte réagisse le moins possible avec l'électrode évitant ainsi une perte de capacité rapide. Elle doit aussi être stable afin qu'elle ne se forme pas continuellement, ce qui engendrerait aussi une perte de capacité. Une certaine flexibilité est nécessaire afin d'absorber une éventuelle expansion volumique de l'électrode. Initialement, la SEI était considérée comme un « tamis » isolant électronique : filtrant les molécules de solvant, les anions ou tout autre composé de l'électrolyte pouvant potentiellement réagir avec l'anode, tout en étant perméable aux ions lithium (ou par extension, sodium et potassium) et en assurant leur conduction notamment grâce à la présence d'alkyl carbonates $ROCO_2^-$.[122,136–138] Ainsi, on distinguera les composés organiques des composés inorganiques car ils ont des rôles différents bien que complémentaires. En effet, la partie organique de la SEI étant imprégnée par l'électrolyte, des molécules de solvant sont susceptibles d'atteindre l'électrode et d'y être dégradées ; elle n'a donc pas de fonction passivante. C'est donc la partie inorganique qui est supposée empêcher le contact entre

l'électrolyte et l'électrode. Peled était le premier chercheur qui, en 1997, a initié l'étude des phénomènes aux interfaces électrode négative/électrolyte et a imaginé le concept de la SEI. Bien que ses travaux soient basés sur l'électrode en lithium métal,[139] le concept a été largement généralisé à toutes les électrodes négatives, puis plus tard aux électrodes positives. Plusieurs modèles ont été proposés ; on peut les diviser en deux grandes familles :

- Les modèles pour les matériaux carbonés.

  Le modèle de Dahn stipule que la SEI est un film passivant à deux dimensions, engendré par une réaction de surface.[140]

  Le modèle de Besenhard[141] et le modèle d'Aurbach[142] décrivent la SEI comme un film passivant à 3 dimensions. Si le modèle de Besenhard suppose que la SEI est issue de la co-intercalation du solvant entre les plans de graphène engendrant la formation de composés d'intercalation du graphite $Li(solvant)_xC_y$ (la dégradation du solvant a donc lieu après la co-intercalation, c'est-à-dire après la lithiation ou par extension, la potassiation), le modèle d'Aurbach suppose également qu'il y a une co-intercalation du solvant entre les plans de graphène mais que la SEI est aussi issue de réaction de surface.

- Les modèles génériques, stipulant tous que la SEI est un film passivant à 3 dimensions, engendré par une réaction de surface.

  Le modèle mosaïque de Peled[139] suppose que les composants de l'électrolyte sont dégradés simultanément, et que la SEI ainsi formée est composée de micro-régions de nature différentes ($Li_2O$, LiF, $Li_2CO_3$, polyolefine, alkylcarbonates de lithium).

  Le modèle de Ein-Eli[143] modélise la SEI comme une capacité de double couche : les composants de l'électrolyte sont dégradés et une partie (notamment les alkyl carbonates de lithium) adhèrent à l'électrode négative *via* des interactions coulombiques.

Si ces modèles sont assez différents, on peut toutefois résumer que globalement, la SEI est définie comme un film 3D présent à la surface de l'électrode, composée de produits de dégradation du solvant et du sel. De plus, idéalement, la SEI a une importante résistivité électronique et une bonne conductivité ionique. Il est néanmoins très difficile d'avoir une SEI performante puisque les composés passivants conduisent peu (ou pas) les ions $M^+$ (lithium, sodium ou potassium) et que les composés conducteurs ioniques sont quant à eux moins passivants.[135,144–146] Ainsi, une couche exclusivement organique est à bannir, alors qu'une couche composite et principalement inorganique est généralement préférée.

Par contre, la composition complexe de la SEI est controversée dans la littérature, notamment pour les batteries potassium-ion qui sont étudiées depuis moins longtemps. Néanmoins, bien que l'étude

de la SEI ne soit pas systématique lors des travaux sur les batteries potassium-ion, plusieurs travaux de recherches ont rapporté des SEI stables et riches en matières inorganiques pour l'électrolyte à base de KFSI. Les cellules étudiées présentaient alors de meilleures performances électrochimiques que les cellules équivalentes à base de $KPF_6$ (tableau 2).[147-152] Il faut néanmoins noter que les performances électrochimiques peuvent aussi avoir été améliorées grâce à une bonne passivation de l'électrode de référence en potassium métallique.

**Tableau 2. Aperçu des performances électrochimiques et des principales caractéristiques de la SEI de quelques matériaux d'électrode négative. Adapté des références [123,147–153].**

| | Matériau d'électrode | Carbone dopé à l'oxygène | Carbone dopé à l'oxygène | Graphite | Graphite | Mousse de Graphite dopé à l'azote | Mousse de Graphite dopé à l'azote | $Sn_4P_3$ - Fibres de carbone | $Sn_4P_3$ - Fibres de carbone | $Sn_4P_3$ - Fibres de carbone | RP/CNT-RGO | RP/CNT-RGO | RP/CNT-RGO | Bi - rGO | Bi - rGO | Bi - rGO | $NiCo_{2,5}S_4$ - rGO | $NiCo_{2,5}S_4$ - rGO | $NiCo_{2,5}S_4$ - rGO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **La cellule** | Présence de potassium métal | Oui | Oui | Non : PTCDA | Oui | Oui | Oui | Oui | Oui | Oui | Oui | Oui | Oui | Oui | Oui | Oui | Oui | Oui | Oui |
| | Sel | KFSI | $KPF_6$ | KFSI | $KPF_6$ | KFSI | $KPF_6$ | KFSI | $KPF_6$ | KFSI + 5% FEC | $KPF_6$ +5% FEC | KFSI | $KPF_6$ | KFSI | $KPF_6$ | KFSI | $KPF_6$ | KFSI + 5% FEC | $KPF_6$ + 5% FEC |
| | Concentration en sel (mol/kg) | 3 | 0,8 | 3,8 | 0,8 | 0,6 | 0,6 | 1 | 0,8 | 1 | 0,8 | 1 | 0,8 | 1 | 0,8 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | Solvant | DME | EC EMC | EMC | EC EMC | EC DEC | EC DEC | EC DEC | EC DEC | EC DEC | EC DEC | EC DEC | EC DEC | EC DEC | EC DEC | EC PC | EC PC | EC PC | EC PC |
| **La SEI** | Principalement Organique (O) et/ou Inorganique (I) | I | O et I | I | O | O | | | | | | O et I | O | I | O | | | | |
| | Epaisseur (nm) au $x^{ième}$ cycle | <8 au $50^e$ | ~ 16 au $300^e$ | ~ 5 au $100^e$ | | 20 au $20^e$ | 10-60 au $20^e$ | | | | | ~ 10 au $10^e$ | < 5 au $10^e$ | 5-10 au $10^e$ | 10-30 au $10^e$ | 7 au $50^e$ | 53 au $50^e$ | 46 au $50^e$ | 23 au $50^e$ |
| | Précision : inhomogène et/ou inégale et/ou fissurée | | | | | | Oui | | Oui | Oui | Oui | | Oui | | Oui | | | | |
| **Electrochimie** | Densité de courant (mA/g) | 500 | 500 | 93 | 93 | 40 | 40 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| | Efficacité coulombique au premier cycle (%) | 58,5 | 49,8 | 62,0 | ~ 49 | 49 | 41 | 64,2 | 46,1 | | | 26,3 | ~20 | 63 | 47 | 78 | 74 | 58 | 62 |
| | Capacité massique (mAh/g) au $x^{ième}$ cycle | 183 au $3000^e$ | 93 au $430^e$ | 255 au $2000^e$ | 20 au $300^e$ | 170 au $200^e$ | 140 au $100^e$ | 403 au $200^e$ | 401 au $50^e$ | 0 au $50^e$ | 0 au $50^e$ | 450 au $100^e$ | 37 au $100^e$ | 290 au $50^e$ | 0 au $50^e$ | 580 au $50^e$ | 432 au $50^e$ | 150 au $50^e$ | 486 au $50^e$ |
| | Référence | (147) | (147) | (148) | (148) | (149) | (149) | (150) | (150) | (150) | (151) | (151) | (151) | (153) | (153) | (153) | (152) | (152) | (152) |

Concernant les épaisseurs de la SEI, il faut avoir conscience que les deux milieux (électrolyte et SEI) sont interpénétrés. Donc il est impossible de donner une limite définie entre la fin de la SEI et le début

de l'électrolyte. Les valeurs données pour l'épaisseur de la couche de SEI sont en fait une mesure de l'épaisseur de la couche de résidus restant après évaporation des composés volatils. Les épaisseurs typiques ainsi données varient de quelques Å à quelques centaines d'Å. La technique d'analyse chimique la plus utilisée adaptée à l'étude de la composition chimique d'un film solide aussi fin est la spectroscopie de photoélectrons X, technique détaillée dans le chapitre 2.

### c. Les interactions entre les électrodes

La partie précédente a été consacrée à l'explication de la formation de la SEI et de la CEI. Néanmoins, les études de l'interface électrode/électrolyte ne prennent pas en compte l'influence du potassium métal. En effet, un phénomène de contamination croisée (appelé « cross-talk » en anglais) a été rapporté à plusieurs reprises dans le cas des cellules Li-ion.[154–160] Des produits d'oxydation de l'électrolyte sont créés à l'électrode positive et migrent vers l'électrode négative où ils sont réduits, y formant une couche indésirable. Cette couche indésirable, contrairement à la SEI ou la CEI, ne se forme pas à la surface de chaque grain de matériau actif ; elle est au contraire formée à la surface de l'électrode. Après plusieurs cycles, cette couche indésirable peut devenir suffisamment épaisse pour remplir en surface les porosités de l'électrode et donc diminuer de manière significative le transport des ions jusqu'à l'électrode négative, comme schématisé sur la figure 28. L'oxydation de l'électrolyte étant par ailleurs plus importante lorsque le potentiel est élevé, les interactions entre la cathode et l'anode sont ainsi favorisées à haut potentiel, ce qui peut être contraignant pour le développement des batteries K-ion. De précédents travaux ont déjà montré une première difficulté pour les batteries K-ion, en indiquant une interaction de l'électrode métallique avec l'électrode de travail alors qu'aucun courant n'était appliqué.[124] Cette contamination croisée sera discutée dans le chapitre 3.

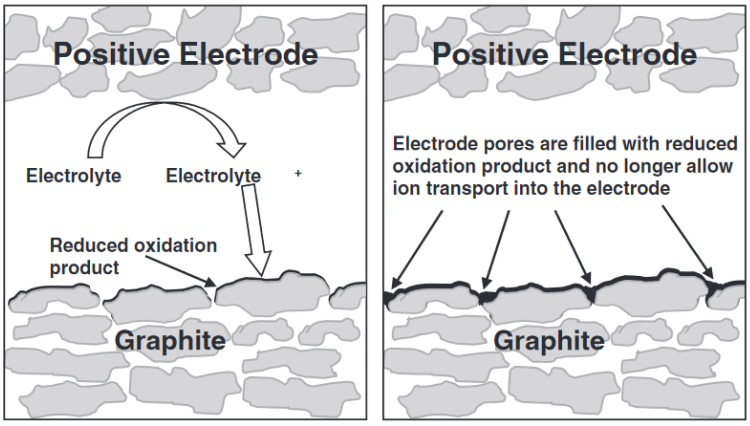



**Figure 28. Représentation du phénomène de contamination croisée, en début de cyclage (gauche) et après plusieurs cycles (droite). Extrait de la référence [161].**

### Conclusions et objectifs

L'abondance du potassium, ainsi que le faible potentiel standard du couple $K^+/K$ favorable au développement de batteries à haute densité d'énergie, a motivé les recherches sur les batteries potassium-ion. A travers les différents types de matériaux de cathode et d'anode, nous avons pu constater que la recherche sur les matériaux d'électrode s'est inspirée des systèmes équivalents Li-ion et Na-ion. La grande taille de l'ion $K^+$ s'avère être particulièrement adaptée aux matériaux polyanioniques (électrode positive), mais est plus problématique dans le cas des électrodes carbonées couramment utilisées en tant qu'électrodes négatives.

Nous avons pu constater que sélectionner un électrolyte stable est primordial pour obtenir de bonnes performances électrochimiques, notamment car il conditionne la qualité de la SEI (ou CEI). Etrangement, bien que la technique la plus fréquemment employée pour étudier la composition chimique de la SEI est l'XPS, aucune base de données sur des composés de références n'a été reportée. Il nous est apparu indispensable de la réaliser afin d'éviter toute erreur d'interprétation par la suite, de sorte qu'une partie du chapitre 2 est consacrée à cette étude.

La surface des électrodes peut être polluée par des produits de dégradations de l'électrolyte issus de l'utilisation quasi-systématique du potassium métal en tant qu'électrode négative dans les demi-cellules. Ce phénomène est bien documenté pour les batteries Li-ion mais très peu reporté dans la littérature K-ion. Afin d'apporter des connaissances sur ce sujet, la réactivité du potassium métal avec l'électrolyte fait l'objet du chapitre 3.

Puisque les composés polyanioniques semblent adaptés au développement des batteries K-ion, des matériaux de cathode de formule $KVPO_4F_xO_{1-x}$ ont été étudiés dans le but de définir leurs performances électrochimiques mais aussi d'expliquer l'importante capacité irréversible souvent observée dans la littérature pour certains d'entre eux. Puisqu'à terme l'objectif est d'assembler des cellules complètes, un matériau d'électrode négative carboné a aussi été brièvement étudié. Ces études font l'objet du chapitre 4, et les premiers travaux en configuration cellule complète font l'objet du chapitre 5.

## Bibliographie


(1) R., R., B. D. et B. A. J. (1997). *Electrochimie principes methodes et applications*.

(2) TARASCON, J.-M., et M. ARMAND (2010). *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*.

(3) DARCHEN, A. (2014). « Déterminations et applications Potentiels standards d ' oxydoréduction Déterminations et applications », *Techniques de l'ingénieur*, vol. 33, n° 0, p. 1-2.

(4) VAALMA, C., G. A. GIFFIN, D. BUCHHOLZ et S. PASSERINI (2016). « Non-Aqueous K-Ion Battery Based on Layered K 0.3 MnO 2 and Hard Carbon/Carbon Black », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 163, n° 7, p. A1295-A1299.

(5) LI, X., J. LI, L. MA, C. YU, Z. JI, L. PAN et W. MAI (2021). « Graphite Anode for Potassium Ion batteries: Current Status and Perspective », *Energy and Environmental Materials*, p. 1-12.

(6) CHEN, X., W. XU, J. XIAO, M. H. ENGELHARD, F. DING, D. MEI, D. HU, J. ZHANG et J. G. ZHANG (2012). « Effects of cell positive cans and separators on the performance of high-voltage Li-ion batteries », *Journal of Power Sources*, vol. 213, p. 160-168.

(7) ZHANG, J., X. YAO, R. K. MISRA, Q. CAI et Y. ZHAO (2020). « Progress in electrolytes for beyond-lithium-ion batteries », *Journal of Materials Science and Technology*, vol. 44, p. 237-257.

(8) WANG, H., D. ZHAI et F. KANG (2020). « Solid electrolyte interphase (SEI) in potassium ion batteries », *Energy and Environmental Science*, vol. 13, n° 12, p. 4583-4608.

(9) ZHANG, W., J. YIN, W. WANG, Z. BAYHAN et H. N. ALSHAREEF (2021). « Status of rechargeable potassium batteries », *Nano Energy*, vol. 83, n° November 2020, p. 105792.

(10) ROBERT, J., et J. ALZIEU (2004). « Accumulateurs - Considérations théoriques », vol. 33, n° 0.

(11) CHIMIE, P., et M. DOUBLET (2009). « Batteries Li-ion - Conception théorique Batteries Li-ion », vol. 33, n° 0.

(12) GENEVI, M., F. MINISTRE et E. SUP (2013). « Stockage de l ' énergie », vol. 33, n° 0, p. 1-19.

(13) CRAS, F. Le, et D. BLOCH (2018). « De Volta aux accumulateurs Li-ion - Développement des De Volta aux accumulateurs Li-ion Développement des batteries au lithium », *Techniques de l'ingénieur*, vol. 33, n° 0.

(14) KUBOTA, K., M. DAHBI, T. HOSAKA, S. KUMAKURA et S. KOMABA (2018). « Towards K-Ion and Na-Ion Batteries as "Beyond Li-Ion" », *Chemical Record*, vol. 18, n° 4, p. 459-479.

(15) PROCHAZKA, P., D. CERVINKA, J. MARTIS, R. CIPIN et P. VOREL (2016). « Li-ion battery deep discharge degradation », dans *ECS Transactions*, p. 31-36.

(16) SANGUESA, J. A., V. TORRES-SANZ, P. GARRIDO, F. J. MARTINEZ et J. M. MARQUEZ-BARJA (15 mars 2021). « A Review on Electric Vehicles: Technologies and Challenges », *Smart Cities 2021, Vol. 4, Pages 372-404*, vol. 4, n° 1, p. 372-404.

(17) *Tesla's Musk hints of battery capacity jump ahead of industry event | Reuters*, <https://www.reuters.com/article/us-tesla-batteries-idUSKBN25L0MC> (consulté le 29 juillet 2021).

(18) THIERRY LEGRAND (2019). *France : stockage stationnaire de l'électricité, un marché enfin mature?*

(19) HACHE, E., M. SIMOËN et S. SECK GONDIA (2018). « Electrification du parc automobile mondial et criticité du lithium à l'horizon 2050 », n° December, p. 71.

(20) LARCHER, D., et J.-M. TARASCON (2015). « Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage », *Nature Chemistry*, vol. 7, n° 1, p. 19-29.

(21) *Trading economics - Lithium carbonate price*,.

(22) DELAMARCHE, M. (2017). *De surprenantes matières critiques*.

(23) LEFEBVRE, G., et D. TAVIGNOT (2020). *Le marché du lithium en 2020 : enjeux et paradoxesMineralInfo*,

p. 1-22.

(24) ZHANG, C., H. ZHAO et Y. LEI (2020). « Recent Research Progress of Anode Materials for Potassium-ion Batteries », *Energy and Environmental Materials*, vol. 3, n° 2, p. 105-120.

(25) HOSAKA, T., K. KUBOTA, A. S. HAMEED et S. KOMABA (2020). « Research Development on K-Ion Batteries », *Chemical Reviews*, vol. 120, n° 14, p. 6358-6466.

(26) YAN, Z., et M. N. OBROVAC (2020). « Quantifying the cost effectiveness of non-aqueous potassium-ion batteries », *Journal of Power Sources*, vol. 464, n° April, p. 228228.

(27) PARK, J., J. LEE, M. H. ALFARUQI, W. J. KWAK, J. KIM et J. Y. HWANG (2020). « Initial investigation and evaluation of potassium metal as an anode for rechargeable potassium batteries », *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 8, n° 33, p. 16718-16737.

(28) NIXON, D. E., et G. S. PARRY (1968). « Formation and structure of the potassium graphites », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 1, n° 3, p. 291-298.

(29) DRESSELHAUS, M. S., et G. DRESSELHAUS (1981). « Intercalation compounds of graphite », *Advances in Physics*, vol. 30, n° 2, p. 139-326.

(30) HONDA, K., et H. HAYASHI (1987). « Prussian Blue Containing Nafion Composite Film as Rechargeable Battery », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 134, n° 6, p. 1330-1334.

(31) LIU, D., Z. YANG, W. LI, S. QIU et Y. LUO (1 janvier 2010). « Electrochemical intercalation of potassium into graphite in KF melt », *Electrochimica Acta*, vol. 55, n° 3, p. 1013-1018.

(32) REN, X., et Y. WU (27 février 2013). « A Low-Overpotential Potassium–Oxygen Battery Based on Potassium Superoxide », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, n° 8, p. 2923-2926.

(33) LIU, Y., F. FAN, J. WANG, Y. LIU, H. CHEN, K. L. JUNGJOHANN, Y. XU, Y. ZHU, D. BIGIO, T. ZHU et C. WANG (11 juin 2014). « In Situ Transmission Electron Microscopy Study of Electrochemical Sodiation and Potassiation of Carbon Nanofibers », *Nano Letters*, vol. 14, n° 6, p. 3445-3452.

(34) ZHAO, Q., Y. HU, K. ZHANG et J. CHEN (2 septembre 2014). « Potassium–Sulfur Batteries: A New Member of Room-Temperature Rechargeable Metal–Sulfur Batteries », *Inorganic Chemistry*, vol. 53, n° 17, p. 9000-9005.

(35) JIAN, Z., W. LUO et X. JI (16 septembre 2015). « Carbon Electrodes for K-Ion Batteries », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, n° 36, p. 11566-11569.

(36) KOMABA, S., T. HASEGAWA, M. DAHBI et K. KUBOTA (1 novembre 2015). « Potassium intercalation into graphite to realize high-voltage/high-power potassium-ion batteries and potassium-ion capacitors », *Electrochemistry Communications*, vol. 60, p. 172-175.

(37) MIN, X., J. XIAO, M. FANG, A. WANG, Y. ZHAO et X. MIN (2021). « Potassium-ion batteries : outlook on present and future technologies », *Environmental Science*, p. 2186-2243.

(38) CHEN, Y., W. LUO, M. CARTER, L. ZHOU, J. DAI, K. FU, S. LACEY, T. LI, J. WAN, X. HAN, Y. BAO et L. HU (1 novembre 2015). « Organic electrode for non-aqueous potassium-ion batteries », *Nano Energy*, vol. 18, p. 205-211.

(39) FAN, L., R. MA, J. WANG, H. YANG et B. LU (1 décembre 2018). « An Ultrafast and Highly Stable Potassium–Organic Battery », *Advanced Materials*, vol. 30, n° 51, p. 1805486.

(40) JIAN, Z., Y. LIANG, I. A. R. PEREZ, Y. YAO et X. JI (1 octobre 2016). « Poly(anthraquinonyl sulfide) cathode for potassium-ion batteries », *Electrochemistry Communications*, vol. 71, p. 5-8.

(41) KUBOTA, K. (5 novembre 2020). « Electrochemistry and solid-state chemistry of layered oxides for Li-, Na-, and K-ion batteries », *Denki Kagaku*, vol. 88, n° 6, p. 507-514.

(42) KIM, H., J. C. KIM, S.-H. BO, T. SHI, D.-H. KWON et G. CEDER (1 septembre 2017). « K-Ion Batteries Based on a P2-Type K0.6CoO2 Cathode », *Advanced Energy Materials*, vol. 7, n° 17, p. 1700098.

(43) KIM, H., D.-H. SEO, A. URBAN, J. LEE, D.-H. KWON, S.-H. BO, T. SHI, J. K. PAPP, B. D. MCCLOSKEY et G. CEDER (25

septembre 2018). « Stoichiometric Layered Potassium Transition Metal Oxide for Rechargeable Potassium Batteries », *Chemistry of Materials*, vol. 30, n° 18, p. 6532-6539.

(44) NAVEEN, N., S. C. HAN, S. P. SINGH, D. AHN, K. S. SOHN et M. PYO (1 août 2019). « Highly stable P'3-K0.8CrO2 cathode with limited dimensional changes for potassium ion batteries », *Journal of Power Sources*, vol. 430, p. 137-144.

(45) JO, J. H., J.-Y. HWANG, J. CHOI, Y.-K. SUN et S.-T. MYUNG (20 novembre 2019). « Layered K0.28MnO2·0.15H2O as a Cathode Material for Potassium-Ion Intercalation », *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 11, n° 46, p. 43312-43319.

(46) LIN, B., X. ZHU, L. FANG, X. LIU, S. LI, T. ZHAI, L. XUE, Q. GUO, J. XU et H. XIA (1 juin 2019). « Birnessite Nanosheet Arrays with High K Content as a High-Capacity and Ultrastable Cathode for K-Ion Batteries », *Advanced Materials*, vol. 31, n° 24, p. 1900060.

(47) BIE, X., K. KUBOTA, T. HOSAKA, K. CHIHARA et S. KOMABA (28 février 2017). « A novel K-ion battery: hexacyanoferrate(II)/graphite cell », *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, n° 9, p. 4325-4330.

(48) HE, G., et L. F. NAZAR (12 mai 2017). « Crystallite Size Control of Prussian White Analogues for Nonaqueous Potassium-Ion Batteries », *ACS Energy Letters*, vol. 2, n° 5, p. 1122-1127.

(49) MASQUELIER, C., A. K. PADHI, K. S. NANJUNDASWAMY et J. B. GOODENOUGH (1 février 1998). « New Cathode Materials for Rechargeable Lithium Batteries: The 3-D Framework Structures Li3Fe2(XO4)3(X=P, As) », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 135, n° 2, p. 228-234.

(50) NANJUNDASWAMY, K. S., A. K. PADHI, J. B. GOODENOUGH, S. OKADA, H. OHTSUKA, H. ARAI et J. YAMAKI (1 novembre 1996). « Synthesis, redox potential evaluation and electrochemical characteristics of NASICON-related-3D framework compounds », *Solid State Ionics*, vol. 92, n° 1-2, p. 1-10.

(51) ŠLJUKIC, M., B. MATKOVIC, B. PRODIC et S. ŠCAVNICAR (10 août 1967). « Preparation and Crystallographic Data of Phosphates with Common Formula M1M~v (P04)3 (M 1 = Li, Na, K, Rb, Cs;M 1v= Zr, Hf) », *Croatica Chemica Acta*, vol. 39, n° 2, p. 145-148.

(52) HAGMAN, L.-O., P. KIERKEGAARD, P. KARVONEN, A. I. VIRTANEN et J. PAASIVIRTA (1968). « The Crystal Structure of NaM2IV(PO4)3; MeIV = Ge, Ti, Zr. », *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 22, p. 1822-1832.

(53) ZHANG, L., B. ZHANG, C. WANG, Y. DOU, Q. ZHANG, Y. LIU, H. GAO, M. AL-MAMUN, W. K. PANG, Z. GUO, S. X. DOU et H. K. LIU (1 juin 2019). « Constructing the best symmetric full K-ion battery with the NASICON-type K3V2(PO4)3 », *Nano Energy*, vol. 60, p. 432-439.

(54) ZHANG, R., J. HUANG, W. DENG, J. BAO, Y. PAN, S. HUANG et C. F. SUN (11 novembre 2019). « Safe, Low-Cost, Fast-Kinetics and Low-Strain Inorganic-Open-Framework Anode for Potassium-Ion Batteries », *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 58, n° 46, p. 16474-16479.

(55) SENTHILKUMAR, B., C. MURUGESAN, K. SADA et P. BARPANDA (2020). « Electrochemical insertion of potassium ions in Na4Fe3(PO4 )2P2O7 mixed phosphate », *Journal of Power Sources*, vol. 480, p. 228794.

(56) PADHI, A. K. (1 janvier 1997). « Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 144, n° 4, p. 1188-1194.

(57) MATHEW, V., S. KIM, J. KANG, J. GIM, J. SONG, J. P. BABOO, W. PARK, D. AHN, J. HAN, L. GU, Y. WANG, Y.-S. HU, Y.-K. SUN et J. KIM (2014). « Amorphous iron phosphate: potential host for various charge carrier ions », *NPG Asia Materials*, vol. 6, p. 138.

(58) MARX, N., L. CROGUENNEC, D. CARLIER, A. WATTIAUX, F. Le CRAS, E. SUARD et C. DELMAS (18 mai 2010). « The structure of tavorite LiFePO4(OH) from diffraction and GGA + U studies and its preliminary electrochemical characterization », *Dalton Transactions*, vol. 39, n° 21, p. 5108-5116.

(59) CHIHARA, K., A. KATOGI, K. KUBOTA et S. KOMABA (4 mai 2017). « KVPO4F and KVOPO4 toward 4 volt-class potassium-ion batteries », *Chemical Communications*, vol. 53, n° 37, p. 5208-5211.

(60) KIM, H., D. H. SEO, M. BIANCHINI, R. J. CLEMENT, H. KIM, J. C. KIM, Y. TIAN, T. SHI, W. S. YOON et G. CEDER (2018). « A New Strategy for High-Voltage Cathodes for K-Ion Batteries: Stoichiometric KVPO4F », *Advanced*

*Energy Materials*, vol. 8, n° 26, p. 1-12.

(61) FEDOTOV, S. S., A. S. SAMARIN, V. A. NIKITINA, D. A. AKSYONOV, S. A. SOKOLOV, A. ZHUGAYEVYCH, K. J. STEVENSON, N. R. KHASANOVA, A. M. ABAKUMOV et E. V. ANTIPOV (2018). « Reversible facile Rb+ and K+ ions de/insertion in a KTiOPO4-type RbVPO4F cathode material », *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, n° 29, p. 14420-14430.

(62) NIKITINA, V. A., S. S. FEDOTOV, S. YU. VASSILIEV, A. SH. SAMARIN, N. R. KHASANOVA et E. V. ANTIPOV (2017). « Transport and Kinetic Aspects of Alkali Metal Ions Intercalation into AVPO 4 F Framework », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, n° 1, p. A6373-A6380.

(63) WANG, M., H. ZHANG, J. CUI, S. YAO, X. SHEN, T. J. PARK et J. K. KIM (2021). « Recent advances in emerging nonaqueous K-ion batteries: from mechanistic insights to practical applications », *Energy Storage Materials*, vol. 39, n° April, p. 305-346.

(64) FAN, S. S., H. P. LIU, Q. LIU, C. S. MA et T. F. YI (1 juin 2020). « Comprehensive insights and perspectives into the recent progress of electrode materials for non-aqueous K-ion battery », *Journal of Materiomics*, vol. 6, n° 2, p. 431-454.

(65) ZHOU, J., et S. GUO (juillet 2021). « Carbon-based anode materials for potassium-ion batteries: From material, mechanism to performance », *SmartMat*, vol. 2, n° 2, p. 176-201.

(66) ZHANG, Q., J. MAO, W. K. PANG, T. ZHENG, V. SENCADAS, Y. CHEN, Y. LIU et Z. GUO (1 mai 2018). « Boosting the Potassium Storage Performance of Alloy-Based Anode Materials via Electrolyte Salt Chemistry », *Advanced Energy Materials*, vol. 8, n° 15, p. 1703288.

(67) HUANG, K., Z. XING, L. WANG, X. WU, W. ZHAO, X. QI, H. WANG et Z. JU (2 janvier 2018). « Direct synthesis of 3D hierarchically porous carbon/Sn composites via in situ generated NaCl crystals as templates for potassium-ion batteries anode », *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, n° 2, p. 434-442.

(68) JIA, B., Y. ZHAO, M. QIN, W. WANG, Z. LIU, C.-Y. LAO, Q. YU, Y. LIU, H. WU, Z. ZHANG et X. QU (2018). « Multirole organic-induced scalable synthesis of a mesoporous MoS 2-monolayer/carbon composite for high-performance lithium and potassium storage † »,.

(69) ZHANG, C., H. PAN, L. SUN, F. XU, Y. OUYANG et F. ROSEI (2021). « Progress and perspectives of 2D materials as anodes for potassium-ion batteries », *Energy Storage Materials*, vol. 38, p. 354-378.

(70) LI, Z., R. SUN, Z. QIN, X. LIU, C. WANG, H. FAN, Y. ZHANG et S. LU (2021). « Recent progress of nanostructured metal chalcogenides and their carbon-based hybrids for advanced potassium battery anodes », *Materials Chemistry Frontiers*, vol. 5, n° 12, p. 4401-4423.

(71) ZHANG, J., L. LAI, H. WANG, M. CHEN et Z. X. SHEN (2021). « Energy storage mechanisms of anode materials for potassium ion batteries », *Materials Today Energy*, vol. 21.

(72) HONG, Z., H. MALEKI, T. LUDWIG, Y. ZHEN, M. WILHELM, D. LEE, K.-H. KIM et S. MATHUR (2021). « New insights into carbon-based and MXene anodes for Na and K-ion storage: A review », *Journal of Energy Chemistry*, vol. 62, p. 660-691.

(73) AHMED, S. M., G. SUO, W. A. WANG, K. XI et S. B. IQBAL (2021). « Improvement in potassium ion batteries electrodes: Recent developments and efficient approaches », *Journal of Energy Chemistry*, vol. 62, p. 307-337.

(74) MA, G., K. HUANG, J.-S. MA, Z. JU, Z. XING et Q. ZHUANG (3 mai 2017). « Phosphorus and oxygen dual-doped graphene as superior anode material for room-temperature potassium-ion batteries », *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, n° 17, p. 7854-7861.

(75) LI, Y., C. YANG, F. ZHENG, X. OU, Q. PAN, Y. LIU et G. WANG (25 septembre 2018). « High pyridine N-doped porous carbon derived from metal–organic frameworks for boosting potassium-ion storage », *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, n° 37, p. 17959-17966.

(76) CHEN, M., W. WANG, X. LIANG, S. GONG, J. LIU, Q. WANG, S. GUO et H. YANG (1 juillet 2018). « Sulfur/Oxygen Codoped Porous Hard Carbon Microspheres for High-Performance Potassium-Ion Batteries », *Advanced*

*Energy Materials*, vol. 8, n° 19, p. 1800171.

(77) ZHANG, W., J. YIN, M. SUN, W. WANG, C. CHEN, M. ALTUNKAYA, A.-H. EMWAS, Y. HAN, U. SCHWINGENSCHLÖGL et H. N. ALSHAREEF (1 juin 2020). « Direct Pyrolysis of Supermolecules: An Ultrahigh Edge-Nitrogen Doping Strategy of Carbon Anodes for Potassium-Ion Batteries », *Advanced Materials*, vol. 32, n° 25, p. 2000732.

(78) ZHANG, W., Z. CAO, W. WANG, E. ALHAJJI, A.-H. EMWAS, P. M. F. J. COSTA, L. CAVALLO et H. N. ALSHAREEF (9 mars 2020). « A Site-Selective Doping Strategy of Carbon Anodes with Remarkable K-Ion Storage Capacity », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 59, n° 11, p. 4448-4455.

(79) LIU, Y., Y.-X. LU, Y.-S. XU, Q.-S. MENG, J.-C. GAO, Y.-G. SUN, Y.-S. HU, B.-B. CHANG, C.-T. LIU et A.-M. CAO (1 avril 2020). « Pitch-Derived Soft Carbon as Stable Anode Material for Potassium Ion Batteries », *Advanced Materials*, vol. 32, n° 17, p. 2000505.

(80) AMIN, R., P. R. KUMAR et I. BELHAROUAK (4 décembre 2020). « Carbon Nanotubes: Applications to Energy Storage Devices », *Carbon Nanotubes - Redefining the World of Electronics [Working Title]*.

(81) AZUMA, H., H. IMOTO, S. N. I. YAMADA et K. SEKAI (1 septembre 1999). « Advanced carbon anode materials for lithium ion cells », *Journal of Power Sources*, vol. 81-82, p. 1-7.

(82) LOEFFLER, N., D. BRESSER, S. PASSERINI et M. COPLEY (2015). « Secondary lithium-Ion battery anodes: From first commercial batteries to recent research activities », *Johnson Matthey Technology Review*, vol. 59, n° 1, p. 34-44.

(83) GANG WANG, MINGHAO YU et XINLIANG FENG (1 mars 2021). « Carbon materials for ion-intercalation involved rechargeable battery technologies », *Chemical Society Reviews*, vol. 50, n° 4, p. 2388-2443.

(84) WANG, F., Z. HU, L. MAO et J. MAO (29 février 2020). « Nano-silicon @ soft carbon embedded in graphene scaffold: High-performance 3D free-standing anode for lithium-ion batteries », *Journal of Power Sources*, vol. 450, p. 227692.

(85) BABU, B., P. SIMON et A. BALDUCCI (1 août 2020). « Fast Charging Materials for High Power Applications », *Advanced Energy Materials*, vol. 10, n° 29.

(86) KIM, Y. A., T. HAYASHI, M. ENDO et M. S. DRESSELHAUS (1 janvier 2013). « Carbon Nanofibers », *Springer Handbook of Nanomaterials*, p. 233-262.

(87) *Springer Handbook of Nanomaterials*,.

(88) GABAUDAN, V., L. MONCONDUIT, L. STIEVANO et R. BERTHELOT (2019). « Snapshot on negative electrode materials for potassium-ion batteries », *Frontiers in Energy Research*, vol. 7, n° MAY, p. 0-16.

(89) YU, Y., Y. LIU et X. YANG (1 juin 2016). « Carbon Nanofiber-Based Materials as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries », *Alkali-ion Batteries*.

(90) LI, W., M. LI, K. R. ADAIR, X. SUN et Y. YU (11 juillet 2017). « Carbon nanofiber-based nanostructures for lithium-ion and sodium-ion batteries », *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, n° 27, p. 13882-13906.

(91) PEDERSEN, H., B. ALLING, H. HÖGBERG et A. EKTARAWONG (25 juin 2019). « Thermodynamic stability of hexagonal and rhombohedral boron nitride under chemical vapor deposition conditions from van der Waals corrected first principles calculations », *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 37, n° 4, p. 040603.

(92) YAYA, A., B. AGYEI-TUFFOUR, D. DODOO-ARHIN, E. NYANKSON, E. ANNAN, D. S. KONADU, E. SINAYOBYE, E. A. BARYEH et C. P. EWELS (2012). « LAYERED NANOMATERIALS-A REVIEW », vol. 1, n° 2, p. 32-41.

(93) RADSAR, T., H. KHALESI et V. GHODS (26 mars 2021). « Graphene properties and applications in nanoelectronic », *Optical and Quantum Electronics 2021 53:4*, vol. 53, n° 4, p. 1-38.

(94) XU, J., Y. DOU, Z. WEI, J. MA, Y. DENG, Y. LI, H. LIU et S. DOU (1 octobre 2017). « Recent Progress in Graphite Intercalation Compounds for Rechargeable Metal (Li, Na, K, Al)-Ion Batteries », *Advanced Science*, vol. 4, n° 10, p. 1700146.

(95) BAK, P., et G. FORGACS (1 décembre 1985). « Nature of the staging transformation in graphite intercalation compounds », *Physical Review B*, vol. 32, n° 11, p. 7535.

(96) ZHOU, W., et P. H.-L. SIT (28 juillet 2020). « First-Principles Understanding of the Staging Propertiesof the Graphite Intercalation Compounds towards Dual-Ion Battery Applications », *ACS Omega*, vol. 5, n° 29, p. 18289.

(97) MISSYUL, A., I. BOLSHAKOV et R. SHPANCHENKO (1 septembre 2017). « XRD study of phase transformations in lithiated graphite anodes by Rietveld method », *Powder Diffraction*, vol. 32, n° S1, p. S56-S62.

(98) MISSYUL, A., I. BOLSHAKOV et R. SHPANCHENKO (1 septembre 2017). « XRD study of phase transformations in lithiated graphite anodes by Rietveld method », *Powder Diffraction*, vol. 32, n° S1, p. S56-S62.

(99) SALVATORE, M., G. CAROTENUTO, S. DE NICOLA, C. CAMERLINGO, V. AMBROGI et C. CARFAGNA (1 décembre 2017). « Synthesis and Characterization of Highly Intercalated Graphite Bisulfate », *Nanoscale Research Letters*, vol. 12, n° 1.

(100) WANG, Z., A. P. RATVIK, T. GRANDE et S. M. SELBACH (2015). « Diffusion of alkali metals in the first stage graphite intercalation compounds by vdW-DFT calculations », *RSC Advances*, vol. 5, n° 21, p. 15985-15992.

(101) TASAKI, K. (23 janvier 2014). « Density Functional Theory Study on Structural and Energetic Characteristics of Graphite Intercalation Compounds », *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, n° 3, p. 1443-1450.

(102) HEROLD, C., et P. LAGRANGE (1 avril 2003). « Composés d'intercalation du graphite : des binaires aux ternaires », *Comptes Rendus Chimie*, vol. 6, n° 4, p. 457-465.

(103) NIU, X., L. LI, J. QIU, J. YANG, J. HUANG, Z. WU, J. ZOU, C. JIANG, J. GAO et L. WANG (5 novembre 2019). « Salt-concentrated electrolytes for graphite anode in potassium ion battery », *Solid State Ionics*, vol. 341, p. 115050.

(104) HOSAKA, T., K. KUBOTA, H. KOJIMA et S. KOMABA (24 juillet 2018). « Highly concentrated electrolyte solutions for 4 V class potassium-ion batteries », *Chemical Communications*, vol. 54, n° 60, p. 8387-8390.

(105) SHA, M., L. LIU, H. ZHAO et Y. LEI (1 septembre 2020). « Anode materials for potassium-ion batteries: Current status and prospects », *Carbon Energy*, vol. 2, n° 3, p. 350-369.

(106) QIN, L., Y. LEI, H. WANG, J. DONG, Y. WU, D. ZHAI, F. KANG, Y. TAO et Q.-H. YANG (1 août 2019). « Capillary Encapsulation of Metallic Potassium in Aligned Carbon Nanotubes for Use as Stable Potassium Metal Anodes », *Advanced Energy Materials*, vol. 9, n° 29, p. 1901427.

(107) XUE, L., H. GAO, W. ZHOU, S. XIN, K. PARK, Y. LI et J. B. GOODENOUGH (1 novembre 2016). « Liquid K–Na Alloy Anode Enables Dendrite-Free Potassium Batteries », *Advanced Materials*, vol. 28, n° 43, p. 9608-9612.

(108) ZHANG, L., X. XIA, Y. ZHONG, D. XIE, S. LIU, X. WANG et J. TU (1 novembre 2018). « Exploring Self-Healing Liquid Na–K Alloy for Dendrite-Free Electrochemical Energy Storage », *Advanced Materials*, vol. 30, n° 46, p. 1804011.

(109) LI, X., J. LIU, C. CHEN, J. YANG, Z. XU, M. WU, Y. WANG et Z. KARIM (1 mars 2021). « Na-K liquid alloy: A review on wettability enhancement and ionic carrier selection mechanism », *Chinese Chemical Letters*, vol. 32, n° 3, p. 983-989.

(110) XUE, L., H. GAO, Y. LI et J. B. GOODENOUGH (7 mars 2018). « Cathode Dependence of Liquid-Alloy Na–K Anodes », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 140, n° 9, p. 3292-3298.

(111) KILPATRICK, M., L. L. B. JR. et C. D. M. JR. (2002). « Studies of Fast Reactions which Evolve Gases.The Reaction of Sodium–Potassium Alloy with Water in the Presence and Absence of Oxygen », *Journal of Physical Chemistry*, vol. 57, n° 4, p. 385-390.

(112) GRUBELNIK, A., V. R. MEYER, P. BÜTZER et U. W. SCHÖNENBERGER (2008). « Potassium Metal Is Explosive—Do Not Use It! », *Journal of Chemical Education*, vol. 85, n° 5, p. 634-635.

(113) LI, Y., X. HAN, X. FENG, Z. CHU, X. GAO, R. LI, J. DU, L. LU et M. OUYANG (1 janvier 2021). « Errors in the

reference electrode measurements in real lithium-ion batteries », *Journal of Power Sources*, vol. 481, p. 228933.

(114) LA MANTIA, F., C. D. WESSELLS, H. D. DESHAZER et Y. CUI (1 juin 2013). « Reliable reference electrodes for lithium-ion batteries », *Electrochemistry Communications*, vol. 31, p. 141-144.

(115) LEE, S. E., et M. H. TANG (25 septembre 2019). « Reliable Reference Electrodes for Nonaqueous Sodium-Ion Batteries », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 166, n° 14, p. A3260.

(116) HOSAKA, T., S. MURATSUBAKI, K. KUBOTA, H. ONUMA et S. KOMABA (2019). « Potassium Metal as Reliable Reference Electrodes of Nonaqueous Potassium Cells », *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 10, n° 12, p. 3296-3300.

(117) PHAM, T. A., K. E. KWEON, A. SAMANTA, V. LORDI et J. E. PASK (12 octobre 2017). « Solvation and Dynamics of Sodium and Potassium in Ethylene Carbonate from ab Initio Molecular Dynamics Simulations », *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, n° 40, p. 21913-21920.

(118) YAMADA, Y., C. H. CHIANG, K. SODEYAMA, J. WANG, Y. TATEYAMA et A. YAMADA (1 novembre 2015). « Corrosion Prevention Mechanism of Aluminum Metal in Superconcentrated Electrolytes », *ChemElectroChem*, vol. 2, n° 11, p. 1687-1694.

(119) ZHANG, S. S. (22 novembre 2006). « A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries », *Journal of Power Sources*, vol. 162, n° 2, p. 1379-1394.

(120) HAREGEWOIN, A. M., A. S. WOTANGO et B.-J. HWANG (8 juin 2016). « Electrolyte additives for lithium ion battery electrodes: progress and perspectives », *Energy & Environmental Science*, vol. 9, n° 6, p. 1955-1988.

(121) LIAO, J., Q. HU, Y. YU, H. WANG, Z. TANG, Z. WEN et C. CHEN (19 septembre 2017). « A potassium-rich iron hexacyanoferrate/dipotassium terephthalate@carbon nanotube composite used for K-ion full-cells with an optimized electrolyte », *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, n° 36, p. 19017-19024.

(122) PELED, E., et S. MENKIN (2017). « Review—SEI: Past, Present and Future », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, n° 7, p. A1703-A1719.

(123) WANG, H., D. ZHAI et F. KANG (16 décembre 2020). « Solid electrolyte interphase (SEI) in potassium ion batteries », *Energy & Environmental Science*, vol. 13, n° 12, p. 4583-4608.

(124) MADEC, L., V. GABAUDAN, G. GACHOT, L. STIEVANO, L. MONCONDUIT et H. MARTINEZ (2018). « Paving the Way for K-Ion Batteries: Role of Electrolyte Reactivity through the Example of Sb-Based Electrodes », *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 10, n° 40, p. 34116-34122.

(125) LI, Z., Y. CHEN, Z. JIAN, H. JIANG, J. J. RAZINK, W. F. STICKLE, J. C. NEUEFEIND et X. JI (24 juillet 2018). « Defective Hard Carbon Anode for Na-Ion Batteries », *Chemistry of Materials*, vol. 30, n° 14, p. 4536-4542.

(126) AN, S. J., J. LI, C. DANIEL, D. MOHANTY, S. NAGPURE et D. L. WOOD (1 août 2016). « The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling », *Carbon*, vol. 105, p. 52-76.

(127) EDSTRÖM, K., T. GUSTAFSSON et J. O. THOMAS (30 novembre 2004). « The cathode–electrolyte interface in the Li-ion battery », *Electrochimica Acta*, vol. 50, n° 2-3, p. 397-403.

(128) WANG, H., X. LI, F. LI, X. LIU, S. YANG et J. MA (1 janvier 2021). « Formation and modification of cathode electrolyte interphase: A mini review », *Electrochemistry Communications*, vol. 122, p. 106870.

(129) JULIEN, C. M., A. MAUGER, K. ZAGHIB et H. GROULT (25 mars 2014). « Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries », *Inorganics 2014, Vol. 2, Pages 132-154*, vol. 2, n° 1, p. 132-154.

(130) CHEN, X., H.-R. LI, X. SHEN et Q. ZHANG (17 décembre 2018). « The Origin of the Reduced Reductive Stability of Ion–Solvent Complexes on Alkali and Alkaline Earth Metal Anodes », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 57, n° 51, p. 16643-16647.

(131) ZHANG, J., Z. CAO, L. ZHOU, G. T. PARK, L. CAVALLO, L. WANG, H. N. ALSHAREEF, Y. K. SUN et J. MING (2020).

« Model-Based Design of Stable Electrolytes for Potassium Ion Batteries », *ACS Energy Letters*, vol. 5, n° 10, p. 3124-3131.

(132) KHETAN, A., H. PITSCH et V. VISWANATHAN (2018). « Effect of Dynamic Surface Polarization on the Oxidative Stability of Solvents in Nonaqueous Li-O 2 Batteries »,.

(133) KUMAR, N. ;, et D. J. SIEGEL (2016). « Interface-Induced Renormalization of Electrolyte Energy Levels in Magnesium Batteries », *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 7, p. 874-881.

(134) LI, Q., Z. CAO, W. WAHYUDI, G. LIU, G. T. PARK, L. CAVALLO, T. D. ANTHOPOULOS, L. WANG, Y. K. SUN, H. N. ALSHAREEF et J. MING (2021). « Unraveling the New Role of an Ethylene Carbonate Solvation Shell in Rechargeable Metal Ion Batteries », *ACS Energy Letters*, vol. 6, n° 1, p. 69-78.

(135) WINTER, M. (1 décembre 2009). « The Solid Electrolyte Interphase – The Most Important and the Least Understood Solid Electrolyte in Rechargeable Li Batteries », *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 223, n° 10-11, p. 1395-1406.

(136) LIU, W., P. LIU et D. MITLIN (1 novembre 2020). « Review of Emerging Concepts in SEI Analysis and Artificial SEI Membranes for Lithium, Sodium, and Potassium Metal Battery Anodes », *Advanced Energy Materials*, vol. 10, n° 43.

(137) KANG, D., M. XIAO et J. P. LEMMON (1 mars 2021). « Artificial Solid-Electrolyte Interphase for Lithium Metal Batteries », *Batteries & Supercaps*, vol. 4, n° 3, p. 445-455.

(138) LU, L. (2017). « Recent Advances in Energy Storage Materials and Devices. », p. 236.

(139) PELED, E. (1 décembre 1979). « The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 126, n° 12, p. 2047.

(140) FONG, R., U. Von SACKEN et J. R. DAHN (1 juillet 1990). « Studies of Lithium Intercalation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 137, n° 7, p. 2009.

(141) CAMPANA, F. P., H. BUQA, P. NOVAK, R. KÖTZ et H. SIEGENTHALER (1 octobre 2008). « In situ atomic force microscopy study of exfoliation phenomena on graphite basal planes », *Electrochemistry Communications*, vol. 10, n° 10, p. 1590-1593.

(142) AURBACH, D., H. TELLER et E. LEVI (13 août 2002). « Morphology/Behavior Relationship in Reversible Electrochemical Lithium Insertion into Graphitic Materials », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 149, n° 10, p. A1255.

(143) EIN-ELI, Y. (4 février 1999). « A New Perspective on the Formation and Structure of the Solid Electrolyte Interface at the Graphite Anode of Li - Ion Cells », *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 2, n° 5, p. 212.

(144) WANG, A., S. KADAM, H. LI, S. SHI et Y. QI (26 mars 2018). « Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries », *npj Computational Materials 2018 4:1*, vol. 4, n° 1, p. 1-26.

(145) WANG, H., et Y. TANG (29 avril 2020). « Artificial Solid Electrolyte Interphase Acting as "Armor" to Protect the Anode Materials for High-performance Lithium-ion Battery », *Chemical Research in Chinese Universities 2020 36:3*, vol. 36, n° 3, p. 402-409.

(146) ZHENG, J., Z. JU, B. ZHANG, J. NAI, T. LIU, Y. LIU, Q. XIE, W. ZHANG, Y. WANG et X. TAO (28 avril 2021). « Lithium ion diffusion mechanism on the inorganic components of the solid-electrolyte interphase », *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 9, n° 16, p. 10251-10259.

(147) FAN, L., S. CHEN, R. MA, J. WANG, L. WANG, Q. ZHANG, E. ZHANG, Z. LIU et B. LU (1 juillet 2018). « Ultrastable Potassium Storage Performance Realized by Highly Effective Solid Electrolyte Interphase Layer », *Small*, vol. 14, n° 30, p. 1801806.

(148) FAN, L., R. MA, Q. ZHANG, X. JIA et B. LU (29 juillet 2019). « Graphite Anode for a Potassium-Ion Battery with Unprecedented Performance », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 58, n° 31,

p. 10500-10505.

(149) WANG, H., H. WANG, S. CHEN, B. ZHANG, G. YANG, P. GAO, J. LIU, X. FAN, Y. HUANG, J. LIN et Z. SHEN (2019). « A depth-profiling study on the solid electrolyte interface: Bis(fluorosulfuryl)imide anion toward improved k+ storage », *ACS Applied Energy Materials*, vol. 2, n° 11, p. 7942-7951.

(150) ZHANG, W., W. K. PANG, V. SENCADAS et Z. GUO (2018). « Understanding High-Energy-Density Sn4P3 Anodes for Potassium-Ion Batteries », *Joule*, vol. 2, n° 8, p. 1534-1547.

(151) WANG, H., D. YU, X. WANG, Z. NIU, M. CHEN, L. CHENG, W. ZHOU et L. GUO (11 novembre 2019). « Electrolyte Chemistry Enables Simultaneous Stabilization of Potassium Metal and Alloying Anode for Potassium-Ion Batteries », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 58, n° 46, p. 16451-16455.

(152) XIE, J., X. LI, H. LAI, Z. ZHAO, J. LI, W. ZHANG, W. XIE, Y. LIU et W. MAI (7 octobre 2019). « A Robust Solid Electrolyte Interphase Layer Augments the Ion Storage Capacity of Bimetallic-Sulfide-Containing Potassium-Ion Batteries », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 58, n° 41, p. 14740-14747.

(153) PENG, Q., S. ZHANG, H. YANG, B. SHENG, R. XU, Q. WANG et Y. YU (2020). « Boosting Potassium Storage Performance of the Cu2S Anode via Morphology Engineering and Electrolyte Chemistry », *ACS Nano*, vol. 14, n° 5, p. 6024-6033.

(154) LIU, H., X.-B. CHENG, Z. JIN, R. ZHANG, G. WANG, L.-Q. CHEN, Q.-B. LIU, J.-Q. HUANG et Q. ZHANG (1 juillet 2019). « Recent advances in understanding dendrite growth on alkali metal anodes », *EnergyChem*, vol. 1, n° 1, p. 100003.

(155) LIU, X., D. REN, H. HSU, X. FENG, G.-L. XU, M. ZHUANG, H. GAO, L. LU, X. HAN, Z. CHU, J. LI, X. HE, K. AMINE et M. OUYANG (17 octobre 2018). « Thermal Runaway of Lithium-Ion Batteries without Internal Short Circuit », *Joule*, vol. 2, n° 10, p. 2047-2064.

(156) LEANZA, D., C. A. F. VAZ, G. MELINTE, X. MU, P. NOVAK et M. EL KAZZI (2019). « Revealing the Dual Surface Reactions on a HE-NCM Li-Ion Battery Cathode and Their Impact on the Surface Chemistry of the Counter Electrode », *ACS Applied Materials and Interfaces*.

(157) DEDRYVERE, R., D. FOIX, S. FRANGER, S. PATOUX, L. DANIEL et D. GONBEAU (24 juin 2010). « Electrode/Electrolyte Interface Reactivity in High-Voltage Spinel LiMn1.6Ni0.4O4/Li4Ti5O12 Lithium-Ion Battery », *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, n° 24, p. 10999-11008.

(158) SLOOP, S. E., J. B. KERR et K. KINOSHITA (1 juin 2003). « The role of Li-ion battery electrolyte reactivity in performance decline and self-discharge », *Journal of Power Sources*, vol. 119-121, p. 330-337.

(159) SPOTNITZ, R. (1 janvier 2003). « Simulation of capacity fade in lithium-ion batteries », *Journal of Power Sources*, vol. 113, n° 1, p. 72-80.

(160) HARRIS, O. C., S. E. LEE, C. LEES et M. TANG (27 mai 2020). « Review: mechanisms and consequences of chemical cross-talk in advanced Li-ion batteries », *Journal of Physics: Energy*, vol. 2, n° 3, p. 032002.

(161) BURNS, J. C., A. KASSAM, N. N. SINHA, L. E. DOWNIE, L. SOLNICKOVA, B. M. WAY et J. R. DAHN (2013). « Predicting and Extending the Lifetime of Li-Ion Batteries », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 160, n° 9, p. 1451-1456.

# Chapitre 2. Protocoles expérimentaux et analyses des composés de référence

## Introduction générale

Les batteries potassium-ion sont encore peu développées, il est donc nécessaire dans un premier temps de ne se focaliser que sur les composants fondamentaux : les matériaux d'électrodes et l'électrolyte. Les matériaux d'électrodes ont un impact direct sur la capacité de la cellule, et la qualité de la SEI (de l'anglais « Solid Electrolyte Interphase ») est directement liée au choix de l'électrolyte.

Ainsi, il s'agit de débuter les recherches en formulant et caractérisant les électrodes et électrolytes. Puis, l'assemblage de cellules et leur cyclage sont des étapes nécessaires pour comprendre le fonctionnement des matériaux et pour déterminer leurs performances intrinsèques en cyclages. Enfin, l'amélioration de la cellule passe par l'étude de l'impact de l'électrolyte et donc des phénomènes aux interfaces matériaux d'électrodes/électrolyte.
Les différentes études sont réalisées grâce à des caractérisations physico-chimiques (microscopie électronique à balayage, spectroscopie photoélectronique à rayonnement X, diffraction des rayons X, chromatographie en phase gaz) souvent couplées aux caractérisations électrochimiques.

Ce chapitre est dédié à la description du protocole expérimental relatif à la préparation des différents composants de la batterie K-ion ainsi qu'au principe de fonctionnement des différentes techniques d'analyses utilisées dans le cadre de ce travail. Les techniques d'analyses utilisées au sein du laboratoire sont détaillées, et celles effectuées en collaboration avec l'ICGM (UMR 5253 - CNRS/UM/ENSCM), l'ICMCB (UMR 5026 CNRS/Université de Bordeaux/Bordeaux INP), et le LRCS (UMR 7314 - CNRS/UPJV) sont précisées et décrites de façon synthétique. La figure 1 schématise les études réalisées avec les techniques de caractérisations employées.

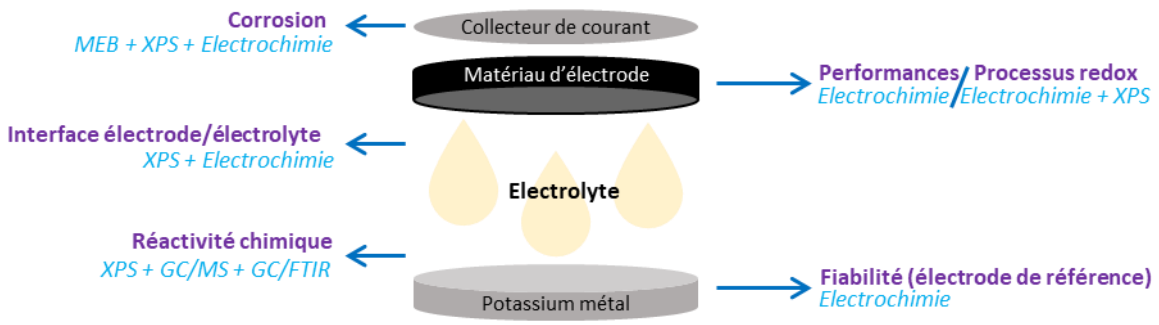



**Figure 1. Aperçu des études réalisées (violet) et des techniques de caractérisation utilisées (bleu).**

# I. Préparation des échantillons

## 1. Préparation des électrodes

En demi-cellule, l'électrode de référence consiste en un disque de potassium métal de diamètre 9 mm (étude d'un matériau de cathode) ou 11 mm (étude d'un matériau d'anode). Le potassium métal (99,95%, Alfa Aesar) est initialement reçu coulé dans une ampoule en verre, qui est elle-même stockée dans un flacon hermétique. Le tout est conservé dans une boîte à gants sous atmosphère argon dont les taux d'$H_2O$ et d'$O_2$ sont maintenus inférieurs à 5 ppm. Pour préparer l'électrode, un morceau de potassium métal est prélevé directement du contenant juste avant l'assemblage des cellules afin de limiter son temps d'exposition. Il est étalé grâce à un rouleau sur une surface plane, puis pastillé. Afin de ne pas le contaminer lors de sa préparation, toutes les surfaces en contact avec le potassium métal sont en latex ou en polytétrafluoroéthylène. L'électrode métallique ainsi préparée adhère facilement à l'espaceur (disque en acier inoxydable) sur lequel elle est déposée.

Les électrodes composites (cathodes) utilisées pour ces travaux de thèse ont été préparées selon le protocole suivant (figure 2) :

- Pesée des poudres : matériau actif (pour l'anode : carbone graphite SLP30, BET = 7,5 m²/g, Timcal. Pour la cathode : $KVPO_{4+x}F_{1-x}$, synthétisé par l'ICMCB) et polyfluorure de vinylidène en tant que liant (PVDF, Solef). Pour la formulation de la cathode, un noir de carbone comme additif conducteur (CB, Super P, BET=62 m²/g, Alfa Aesar) a été ajouté.
- Ajout du solvant : N-Methyl Pyrrolidone (NMP, biotech. ≥99,7%). Ratio massique solvant/matériaux : 28/72 pour l'anode, 32/68 pour la cathode.
- Mélange au broyeur à billes : broyeur *Pulverisette 7 premium line*, jarres de 20 mL en agate (volume utile de 1 mL) avec 10 billes de 10 mm de diamètre en agate.
  Obtention d'une encre homogène après 1h de mélange à 500 rpm.
- Dépôt de l'encre (enduction) sur une feuille d'aluminium (99,3%, 15 µm, S4R) selon la technique *Docteur Blade*. Différentes hauteurs ont été testées, entre 50 et 500 µm. Les différentes études de cette thèse préciseront le grammage des électrodes (qui correspond à la masse de matière active sèche présente sur chaque électrode par unité de surface).
- Séchage pendant 24 heures à température ambiante.
- Pastillage des électrodes : disques de 9,5 mm de diamètre.
- Séchage pendant 12h à 80°C sous vide dynamique.

Toutes les étapes ont été réalisées sous atmosphère inerte (argon).

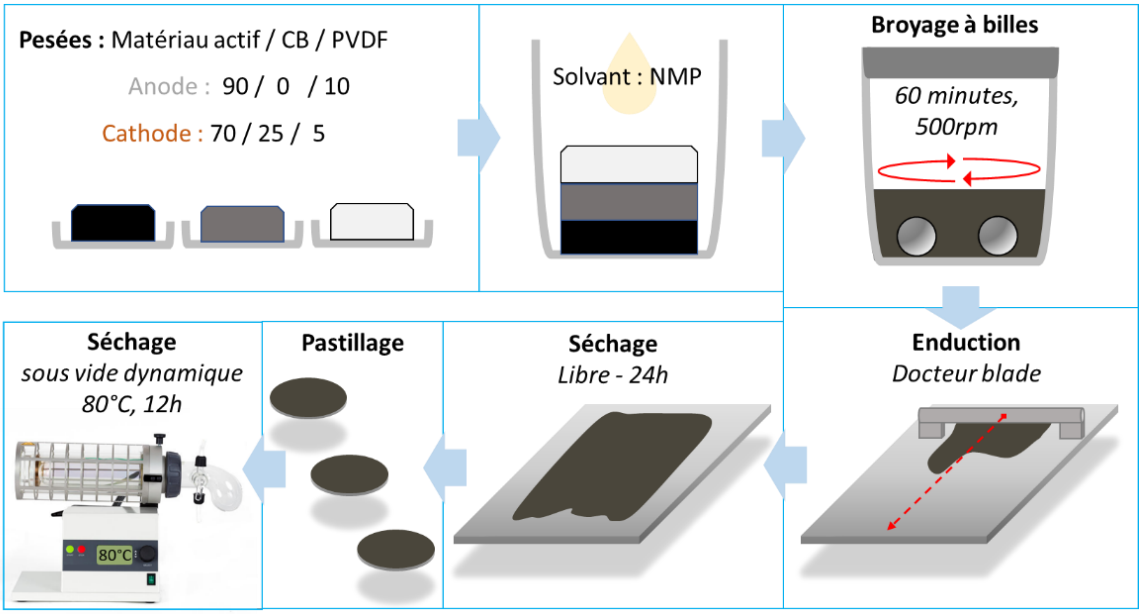



**Figure 2. Préparation des électrodes sous atmosphère argon.**

## 2. Préparation de l'électrolyte

Un mélange de deux solvants organiques aprotiques, le carbonate d'éthylène (EC, anhydrous, 99%, Sigma-Aldrich) et carbonate de diéthylène (DEC, anhydrous, ⩾99%, Sigma-Aldrich) en proportions 1/1 en volume, est préparé dans un environnement anhydre (boîte à gants sous argon). À cette solution sont ajoutés un ou plusieurs sels, utilisés tels que reçu du fournisseur ; il s'agit de l'hexafluorophosphate de potassium ($KPF_6$, ⩾99%, Merck), du bis(fluorosulfonyl)imide de potassium (KFSI, 99,9%, Solvionic) ou de l'hexafluorophosphate de lithium ($LiPF_6$, 99,99%, Merck), en fonction de l'étude. Le mélange est placé sous agitation magnétique pendant au moins une heure. Les concentrations notées « M » données dans ces travaux de thèse indiquent le nombre de moles de sel par litre de solvant.

## 3. Assemblage des cellules

Pour réaliser les mesures électrochimiques, plusieurs assemblages ont été utilisés (figure 3a-c) :

- La configuration demi-cellule : elle correspond à une électrode de travail faisant face à une pastille de potassium métal (référence et contre-électrode). Cette configuration permet de connaître le comportement d'une seule électrode.

- La configuration 3 électrodes : elle correspond à une cellule complète à deux électrodes dans laquelle est placée une électrode de référence en potassium métal. Cette configuration permet d'étudier le comportement de l'électrode positive et de l'électrode négative. La figure 3b donne un schéma simplifié de l'assemblage, et la figure 3c présente une photo du dispositif véritablement utilisé.

- La configuration cellule symétrique : elle correspond à deux électrodes identiques se faisant face. Dans ces travaux de thèse, les électrodes sont des pastilles de potassium afin d'étudier le comportement de ce métal.

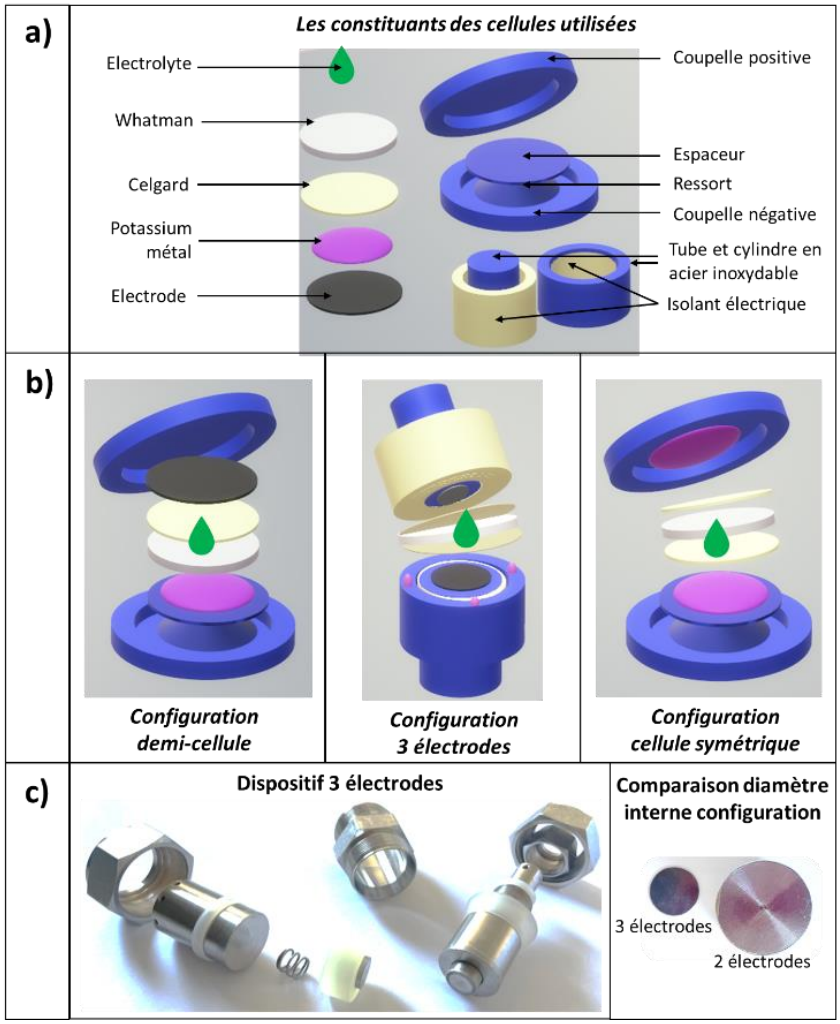



**Figure 3. Constituants et configurations des cellules utilisées au cours de ces travaux de thèse.**

Quelle que soit la configuration, une combinaison de deux séparateurs a été utilisée : un séparateur en fibres de verre (Whatman, GF/D) sur lequel l'électrolyte est déposé, et un séparateur de type Celgard (membrane tricouche : polyéthylène/polypropylène/polyéthylène) placé contre l'électrode de travail) qui évite que la surface de l'électrode de travail ne soit couverte de fibre de verre lors des analyses post-mortem.

L'assemblage des cellules a été principalement fait dans des piles boutons sauf pour la configuration 3 électrodes qui nécessite d'éloigner physiquement le plus possible le potassium métal afin d'éviter toute réaction parasite. Toutes les cellules ont été assemblées et scellées (à l'aide d'une sertisseuse électrique pour les piles boutons) sous atmosphère contrôlée.

Pour les piles boutons (CR 2032), les différents composants (coupelles, espaceur et ressort) sont en acier inoxydable chimiquement inerte aux potentiels étudiés : grade 304L pour les études à bas potentiel et grade 316L, plus résistant à la corrosion, pour les études à haut potentiel. L'espaceur et le ressort servent à assurer un contact physique entre les composants tout en les maintenant. Pour la cellule 3 électrodes, tous les composants métalliques sont en acier inoxydable grade 316L.

La quantité d'électrolyte a été fixée à 50 µL pour les études en piles boutons, et 130 µL pour les études en configuration 3 électrodes de part le diamètre bien plus important du dispositif expérimental (figure 3c).

### 4. Conditionnement des électrodes cyclées pour analyses post-mortem

Après cyclage, les cellules sont à nouveau introduites en boîte à gants afin de les désassembler (ouvre-pile électrique pour les piles boutons). Les électrodes sont prélevées et rincées deux fois avec 1 mL de DEC (trempages de 30 secondes environ) afin de solubiliser et évacuer les résidus de sel.

Après évaporation du solvant de rinçage, les électrodes sont stockées dans des piluliers hermétiques en boîte à gants. Elles n'en sont extraites que pour l'analyse de surface : placées sur un porte-échantillon adapté, elles sont alors déplacées à l'aide d'une valise de transfert (atmosphère argon) jusqu'à la chambre d'analyse ou une boîte à gants directement connectée au spectromètre. Ces précautions sont nécessaires de par la sensibilité (notamment vis-à-vis de l'eau et du dioxygène) des composants de la couche interfaciale étudiée, et de la faible profondeur d'analyse (~10 nm) des techniques utilisées.

## II. Mesures électrochimiques

De manière générale, un système électrochimique est caractérisé par un modèle à trois dimensions reliant le temps, le courant et le potentiel. De ces données sont déduites différentes grandeurs, dont la capacité largement utilisée pour l'étude des batteries. Afin de caractériser le système électrochimique, un galvanostat-potentiostat VMP3 Biologic a été utilisé. Les programmes appliqués ainsi que le traitement des données ont été réalisés sous le logiciel EC-Lab.

Toutes les mesures électrochimiques sont précédées d'un temps de « repos » durant lequel la cellule est laissée en circuit ouvert (OCV). Durant ce laps de temps, l'électrolyte va s'infiltrer dans les pores de l'électrode, ce qui est primordial pour assurer une bonne conduction des ions jusqu'à chaque grain de matériau actif. Toutefois, la durée de l'OCV a été fixée à une heure afin de limiter la réactivité chimique du potassium métal avec l'électrolyte au cours du temps. Bien que cela n'ait pas été testé dans ces travaux de thèse, on peut noter qu'une durée plus courte (15 à 30 minutes) devrait aussi être suffisante pour assurer la bonne mouillabilité des électrodes. L'OCV a été appliqué quel que soit le système afin d'assurer une bonne comparaison des résultats.

### 1. Cyclages galvanostatiques

Un cyclage galvanostatique consiste à suivre l'évolution du potentiel aux bornes de la batterie alors qu'un courant constant (positif ou négatif) est appliqué. Dans ces travaux de thèse, généralement, un régime C/5 (insertion ou extraction d'une mole de potassium par mole de matériau actif en 5 heures) a été appliqué pour l'étude des matériaux de cathode, et 25 $mA.g^{-1}$ pour l'étude des matériaux d'anode (soit C/9 pour du graphite) : ces régimes lents garantissent que la SEI soit formée dans les meilleures conditions, c'est-à-dire proche de l'équilibre. La polarisation du courant est inversée lorsque le potentiel atteint une valeur définie au préalable. Cette valeur est appelée *borne de potentiel*, et est précisée pour chaque étude.

Concernant les cycles de « plating/stripping » du potassium effectués pour l'étude du potassium métal, plusieurs courants différents ont été testés successivement, du plus faible au plus élevé. À noter qu'il serait intéressant cependant d'appliquer des courants successifs du plus élevé au plus faible, car la forte réactivité du potassium métal pourrait induire des résultats différents.

### 2. Voltammétrie cyclique et corrosion

Les mesures de voltammétrie cyclique consistent à suivre l'évolution du flux de courant résultant de l'oxydation ou de la réduction d'espèces présentes, lorsque le potentiel de l'électrode varie linéairement. La vitesse de balayage utilisée dans ces travaux de thèse est de 0,5 mV/s, et les bornes du potentiel sont comprises entre 3,5 et 5,0 V. Le balayage cyclique permet donc de mesurer les courants anodique (oxydation), de sorte qu'il est possible de déduire le domaine de potentiel pour lequel le collecteur de courant n'est pas corrodé. L'étude se fait en configuration demi-cellule, avec un collecteur de courant en tant qu'électrode de travail. Pour que les études soient comparables, le courant mesuré (en mA) a été rapporté à la surface de l'électrode ($cm^2$).

## III. Analyses des gaz

Pour connaître les gaz produits lors de la réactivité chimique du potassium métal avec différents électrolytes (chapitre 3.II), des analyses par chromatographie en phase gaz couplée à de la spectroscopie de masse (MS) ou de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont été réalisées par le LRCS. Les gaz ont été prélevés grâce à une seringue à travers le septum fermant hermétiquement le pilulier contenant les réactifs. Les piluliers ont été conservés dans une boîte à gants sous atmosphère argon, donc ce gaz était nécessairement présent lors des analyses. La présence du pic de l'argon masque un éventuel pic du monoxyde de carbone sur les spectres de masse mais pas sur les spectres FTIR. Les échantillons ont été transférés dans un injecteur chauffé à 200°C, puis transportés par un gaz vecteur (hélium) jusqu'aux colonnes effectuant la séparation chromatographique. L'identification des produits élués se fait en s'appuyant sur une bibliothèque en phase gaz d'*Aldrich* (spectres FTIR), et sur une bibliothèque du *National Institutes of Standards* (spectres MS).

## IV. Analyses de diffraction des rayons X sur poudre (DRX) et spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X (XANES)

Dans ces travaux de thèse, les structures cristallines des matériaux ont pu être décrites à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX), et des informations complémentaires ont été obtenues par la spectrométrie d'absorption des rayons X (XAS). En effet, les méthodes de diffraction sur poudre sont

limitées à l'étude de la structure moyenne, alors que les études par XAS permettent d'accéder à l'environnement local de l'atome observé.

L'objectif des analyses DRX est d'identifier les phases cristallines des matériaux actifs d'électrode. Les phases cristallines peuvent être déduites à partir de la position des raies du diffractogramme par comparaison avec des diffractogrammes de référence, permettant alors aussi de définir le groupe d'espace. L'affinement des profils de raie de diffraction permet d'obtenir les paramètres de mailles expérimentaux des échantillons, et donc son volume de maille. Les différences de volume de maille lorsque cette dernière est complètement potassiée ou dépotassiée peuvent ainsi être calculées.
Les analyses DRX ont été réalisées par l'ICGM (matériaux d'électrode négative) ou l'ICMCB (matériaux d'électrode positive).
Pour l'électrode positive, l'ICMCB a aussi déterminé le degré d'oxydation moyen du matériau en effectuant le calcul des valences de liaisons. Cette méthode[1] considère que la longueur d'une liaison ($R_{exp}$, obtenue grâce à la DRX) est uniquement fonction de la valence (degré d'oxydation) des atomes :
$BVS = \sum_{R_{exp}=1}^{6} e^{\frac{R_0 - R_{exp}}{b}}$ avec b=0,37 Å, $R_0(V^{IV}\text{-}O)$=1,78 Å, $R_0(V^{III}\text{-}O)$=1,75 Å, et $R_0(V^{III}\text{-}F)$=1,70 Å.

L'objectif des analyses XAS est aussi d'apporter des connaissances sur la structure électronique de valence (degré d'oxydation) d'un atome cible. Dans ces travaux de thèse, l'atome cible est l'atome du matériau actif de l'électrode positive dont le degré d'oxydation varie au cours du cyclage : pour $KVPO_4F_xO_{1-x}$ il s'agit donc du vanadium. Les connaissances sur la structure électronique de valence du vanadium sont issues de l'étude de la région nommée XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) du spectre XAS, c'est-à-dire l'étude du pré-seuil, seuil et jusqu'à 50 eV après le seuil. De la position du seuil (comparée à des matériaux de référence) est déduit le degré d'oxydation moyen. De la forme du pré-seuil est déduit le peuplement électronique des orbitales, c'est-à-dire le degré d'oxydation : plusieurs degrés d'oxydation du vanadium peuvent être constatés pour un même matériau, indiquant dans ce cas la multivalence du vanadium.
Les analyses ont été réalisées par l'ICMCB en collaboration avec le Synchrotron SOLEIL.

## V. Microscopie électronique à balayage

Contrairement au microscope optique, le microscope électronique n'utilise pas des photons mais des électrons. En effet, le microscope électronique à balayage bombarde des électrons sur la surface d'un

échantillon ; le faisceau d'électrons est focalisé grâce à des lentilles électromagnétiques. Ce très fin faisceau parcourt ainsi la surface de l'échantillon par lignes successives, point par point (« balayage »). Lorsque ce faisceau pénètre dans l'échantillon solide (la profondeur d'analyse typique est de 1-3 µm), il subit un certain nombre d'interactions provoquant la formation d'électrons secondaires caractérisés par une plus faible énergie. Ce sont ces électrons qui, une fois détectés, permettent de reconstruire la typographie de l'échantillon, créant ainsi une image.[2]

Les images ont été réalisées par l'ICMCB (étude de la taille des particules du matériau actif d'électrode positive) ou l'IPREM (étude de la corrosion du collecteur de courant en aluminium). À l'IPREM, les analyses effectuées ont été réalisées avec un spectromètre Auger JEOL JAMP 9500F (JEOL Ltd) fonctionnant sous ultra-vide ($P < 2.10^{-7}$ Pa) et équipé d'un détecteur d'électrons secondaires qui permet l'acquisition d'images en microscopie électronique à balayage. Les échantillons, des collecteurs de courant en aluminium, étaient maintenus sur le porte échantillon par un système de ressort, sans qu'aucune colle ne soit utilisée.

## VI. La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X

### 1. Principe de fonctionnement

Les travaux de recherche à l'Université de Uppsala (Suède) au cours du 20e siècle ont permis que la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS, de l'anglais « X-Ray Photoelectron Spectroscopy », parfois aussi appelée ESCA pour « Electron Spectroscopy for Chemical Analysis ») voit le jour, notamment grâce à la contribution de Manne Siegbahn et de son fils Kai Siegbahn respectivement co-Lauréats du prix Nobel de physique de 1924 (pour la découverte) et 1981 (pour le développement).[3,4] Cette technique étant largement utilisée lors de ces travaux de thèse pour caractériser l'interface électrode/électrolyte mais aussi les matériaux d'électrode en eux-mêmes, elle est présentée plus en détails dans les paragraphes suivants.

Le principe de l'XPS est basé sur l'exploitation de l'effet photoélectrique : l'irradiation d'un solide par des photons (rayons X) d'une énergie appropriée (hv) entraîne l'éjection d'électrons de cœur ou de valence. Les photoélectrons ainsi émis ont une énergie cinétique spécifique ($E_c$). Ils sont alors collectés et analysés, c'est-à-dire dénombrés en fonction de leur énergie cinétique. Pour interpréter les résultats, on peut s'appuyer sur un schéma à trois étapes[5,6] :

1. Absorption du photon par l'électron. Un photon d'énergie hv est absorbé par un électron d'énergie $E_i(N)$ inférieure au niveau de Fermi (ce dernier étant le plus haut niveau d'énergie occupé au zéro absolu de température).

2. Propagation de l'électron vers la surface. Durant son parcours, les autres électrons du solide peuvent interagir avec cet électron, perturbant ainsi sa propagation. On distingue 3 possibilités (figure 4a) : (i) aucune interaction, le photoélectron conserve son énergie $E_c$. La distance alors parcourue avant arrivée à la surface est appelée *libre parcours moyen élastique*. Elle est de l'ordre de $10^{-9}$-$10^{-10}$ mètres[7] ; (ii) le photoélectron subit un ou plusieurs choc(s) inélatisque(s), son énergie cinétique diminue. La distance parcourue entre deux chocs inélastiques est appelée *libre parcours moyen inélastique* (IMFP, de l'anglais « inelastic mean free path », noté λ). Malgré ces chocs, il parvient à la surface du matériau ; (iii) le photoélectron est absorbé par le matériau. Cette absorption est liée à un ou plusieurs choc(s) inélastique(s), et/ou parce que la trajectoire du photoélectron n'est pas dirigée vers la surface. Les différents types de parcours du photoélectron sont représentés sur la figure 4a.[7,8] La figure 4b indique la probabilité qu'un électron émis arrive en surface, en fonction de son libre parcours moyen inélastique.

3. Traversée de la surface, participation au courant photoélectrique puis collecte et analyse. Le photoélectron, s'il n'a pas été absorbé par le solide, va s'en extraire et traverser le vide jusqu'à arriver au spectromètre possédant une fonction d'appareil appelée "travail de sortie du spectromètre". Si le photoélectron collecté n'a subi aucun choc inélastique alors il contribuera à la présence d'un pic sur le spectre XPS ; sinon, le photoélectron est appelé « électron secondaire » et contribue au fond continu du spectre XPS (figure 4c).

La valeur de l'IMFP discutée précédemment peut être estimée notamment grâce à l'équation de la deuxième méthode[9] de Tanuma, Powell, Penn (TPP-2M) :

$$\lambda = \frac{E}{E_p^2\left(\left(-0{,}10 + 0{,}944\left(E_p^2 + E_g^2\right)^{-0{,}5} + 0{,}069\rho^{0{,}1}\right).\ln(0{,}191\rho^{-0{,}5}.E) - \left(\frac{1{,}97 - 0{,}91(N_v\rho/\mathrm{M})}{E}\right) + \left(\frac{53{,}4 - 20{,}8(N_v\rho/\mathrm{M})}{E^2}\right)\right)}$$

$$\text{où} \quad E_p = 28{,}8(N_v\rho/\mathrm{M})^{1/2}$$

Avec λ le libre parcours moyen inélastique en Å, E l'énergie cinétique, $N_v$ le nombre d'électrons de valence par molécule ou maille cristalline, ρ la densité du solide en $g.cm^{-3}$, M la masse molaire de la

molécule ou de la maille cristalline et $E_g$ l'énergie de la bande interdite en eV. La connaissance de la valeur de l'IMFP, quoique approchée, est généralement utilisée comme première approximation pour définir la profondeur d'étude lors d'une analyse XPS (comme schématisé sur la figure 4b).[9–11]

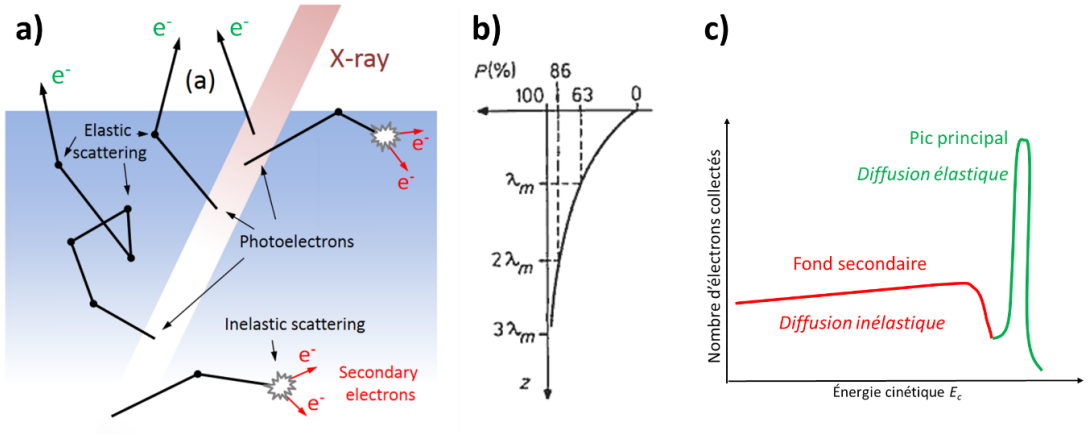



**Figure 4. a) Les différents processus observés après photoémission d'un électron, b) probabilité qu'un photoélectron arrive en surface en fonction de son libre parcours moyen inélastique c) schématisation d'un spectre XPS différenciant les photoélectrons issus d'une diffusion inélastique de ceux issus d'une diffusion élastique. Adapté des références [6] et [7].**

### 2. Analyse de l'environnement chimique et du degré d'oxydation

Le principe de conservation de l'énergie permet d'écrire une égalité entre les différentes énergies mises en jeu lors d'une analyse XPS (figure 5) :

$$E_L = h\nu - E_c - \varphi_s$$

Avec hν l'énergie du photon absorbé par l'électron provenant d'un système neutre non excité (c'est-à-dire possédant toujours ses N électrons, $E_i(N)$ ), $E_c$ l'énergie cinétique du photoélectron détecté et $\varphi_s$ le travail de sortie du spectromètre.

Pour les échantillons conducteurs, le niveau de Fermi du spectromètre et celui de l'échantillons sont calibrés au même niveau. De plus, l'étalonnage de l'appareil permet de s'affranchir de la grandeur $\varphi_s$, de sorte que l'équation précédente peut être simplifiée :

$$E_L = h\nu - E_c$$

Pour que l'énergie hv du photon soit connue avec précision, la spectrométrie de photoélectrons est pratiquée avec une source de lumière monochromatique. Dans ces travaux de thèse, la radiation de la raie Kα de l'aluminium (1486,6 eV) a été utilisée pour irradier l'échantillon.

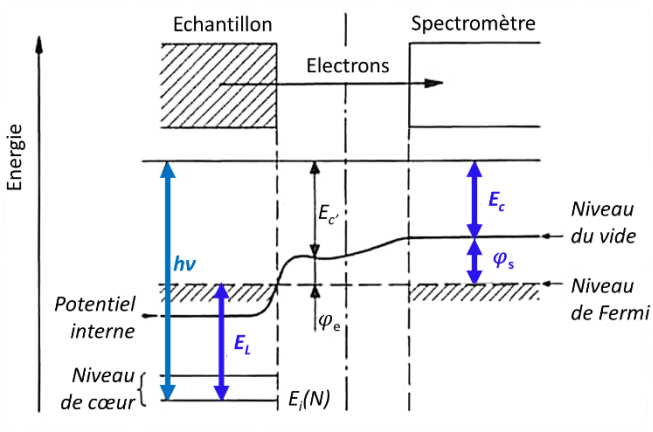



**Figure 5. Principe de mesure des énergies de liaison par spectroscopie photoélectronique (cas d'un matériau conducteur électronique). Adapté de la référence [5].**

Ainsi, l'énergie de liaison d'un électron sur un niveau de cœur dépend théoriquement uniquement de la nature de l'élément. Néanmoins, l'atome n'est en réalité pas isolé : la sensibilité de l'électron vis-à-vis de son environnement chimique et donc de la liaison chimique dans laquelle il est impliqué modifie son énergie de liaison. Si l'atome considéré est moins électronégatif, les électrons impliqués dans la liaison covalente vont se diriger vers l'autre atome, ce qui va diminuer la répulsion entre les électrons de l'atome considéré et rapprocher les électrons de cœur du noyau. L'énergie de liaison des électrons de cœur de l'atome considéré augmente donc (figure 6). De même, l'oxydation d'un atome implique la perte d'au moins un électron ce qui induit une répulsion moins intense entre les électrons, et donc le rapprochement des électrons de cœur vers le noyau. L'énergie de liaison est donc augmentée. Les phénomènes inverses ont lieu si l'atome considéré est plus électronégatif, ou encore s'il est réduit.
Ces phénomènes sont appelés *effets d'états initiaux*, car le raisonnement s'appuie sur l'état de l'atome avant photoémission.

De plus, le fait que l'atome soit sujet à des interactions photoélectroniques implique d'autres phénomènes (appelés *effets d'états finaux*) qui lui sont intrinsèques et qui vont aussi modifier l'énergie de liaison. On retiendra trois contributions, liées à (i) la relaxation post-photoémission. Lorsque

l'électron de cœur est éjecté, les orbitales périphériques se contractent autour du trou créé. La charge positive tend donc à être écrantée, ce qui implique une diminution de l'énergie de l'état final de l'atome, et donc une diminution de l'énergie de liaison ; (ii) l'accumulation de charges positives au fur et à mesure de l'analyse (échantillon isolant ou semi-conducteur). L'éjection des photoélectrons entraînent la formation de charges positives non compensées. L'échantillon se charge alors positivement. Un potentiel de surface apparaît et ralentit les électrons, augmentant l'énergie de liaison. L'utilisation d'un canon à électrons permet de compenser les charges positives créées, donc de diminuer voire supprimer cet effet de charge ; (iii) la variation de l'énergie de Fermi (échantillon isolant ou semi-conducteur). Il n'y a pas d'électrons libres (ou de trous) dans un composé isolant. Son niveau de Fermi ne peut donc pas être calibré au même niveau que celui du spectromètre. La référence n'est donc plus le niveau de Fermi mais le niveau du vide. L'énergie de liaison dépend alors du travail de sortie du spectromètre $\varphi_s$. Néanmoins, le fait de basculer sur cette nouvelle référence modifie l'énergie de liaison de façon identique pour tous les électrons de cœur sondés au sein d'un même matériau.

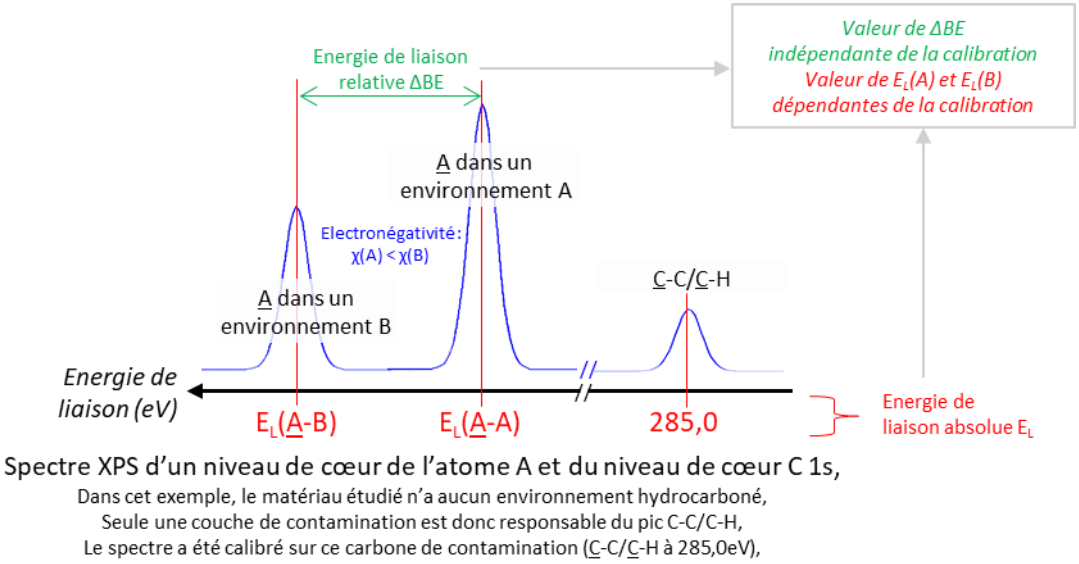



**Figure 6. Schématisation des énergies de liaison absolues et relatives et impact de l'électronégativité sur l'énergie de liaison.**

En pratique, on ne prend généralement en compte que la variation d'énergie de liaison liée à l'environnement chimique et au degré d'oxydation. Une analyse XPS de composés de référence dont la composition chimique est connue permet de créer une base de données faisant correspondre une certaine énergie de liaison à un certain environnement chimique (figure 6, en rouge). Cependant, il

faut nécessairement avoir calibré le spectre : pour cela, il est préférable de trouver un composé commun à tous les matériaux qui seront étudiés. La calibration du spectre se fait quasi-systématiquement en utilisant la méthode proposée par Siegbahn *et al*,[12] c'est-à-dire en fixant à 285,0 eV le pic relatif à de la pollution hydrocarbonée (C-C/C-H) principalement issue de l'exposition à l'air. Cependant, on note que la pollution carbonée est une couche se différenciant du matériau étudié, la position de son pic C-C/C-H peut être découplée du niveau de Fermi du spectromètre ce qui peut engendrer un décalage en énergie.[13–15] D'autre part, le pic associé à un environnement C-C/C-H n'est pas toujours uniquement issu de la présence de la pollution carbonée. La présence de carbone C-C/C-H provenant de molécules de la SEI par exemple, va également avoir un environnement chimique similaire. Cela peut compliquer la calibration et ainsi faire varier l'énergie de liaison absolue. Pour contourner le problème, l'utilisation des énergies de liaison relatives peut être envisagée dans certains cas (figure 6, en vert). Cet aspect est important et sera discuté dans la partie IV. 4 de ce chapitre, présentée sous la forme d'un article intitulé « Toward reliable XPS analysis of solid electrolyte interphase in K-ion batteries » publié dans le journal à comité de lecture *ACS Applied Energy Materials*.

Les symboles de la notation « C 1s » de la figure 6 représentent : le symbole chimique de l'atome (ici « C » pour l'atome de carbone), le nombre quantique principale (ici, n=1) identifiant la couche électronique et correspondant au niveau d'énergie de l'électron dans l'atome, l'orbitale sondée (ici, s). En dernier, il peut aussi être ajouté en indice le moment angulaire total afin de préciser quelle composante est représentée dans le cas d'un doublet dû à un couplage spin-orbite, comme explicité dans la section ci-après.

### 3. Le couplage spin-orbite et les processus multiélectroniques

Les interactions entre le moment cinétique intrinsèque (spin S, avec S= ±1/2) et le moment orbital (L, avec L =0, 1, 2 ou 3 pour les orbitales s, p, d et f, respectivement) de l'électron sont appelées couplage spin-orbite. Ce couplage a pour conséquence l'éclatement des pics des niveaux électroniques dont le moment orbital est non nul, ce qui se traduit sur le spectre XPS par la présence d'un doublet de pics. Les deux composantes du doublet sont espacées d'une certaine énergie de liaison, qui est une constante caractéristique de l'atome considéré. L'intensité des pics est normalement donnée par la règle de multiplicité 2J+1, sachant que le moment angulaire total J d'un électron sur une couche donnée est défini par la relation J = L+S. Si on prend l'exemple de la couche 2p du potassium, on a L=1

et S=±1/2, donc J=2 ou J=4 : la composante K $2p_{1/2}$ est théoriquement deux fois moins intense que la composante K $2p_{3/2}$.

D'autres pics peuvent apparaître sur un spectre XPS : (i) les pics Auger. Au lieu d'être dissipée sous forme radiative, l'énergie libérée par le déplacement d'un électron d'une couche supérieure vers un trou (créé lors de l'éjection d'un photoélectron) est communiquée à un autre électron, provoquant ainsi son éjection. Si cet électron est détecté, il participe à la formation des pics Auger sur le spectre XPS. (ii) les pics liés aux structures à multiplet de spin. Suite à la photoionisation, il peut y avoir un couplage entre l'électron de cœur non apparié et ceux de valence non-appariés (composés paramagnétiques). Ce couplage induit des états finaux différents, qui peuvent donner lieu à des pics distincts. (iii) les pics satellites. En réponse aux lacunes créées lors de la photoionisation, des effets de relaxation se traduisant par l'excitation d'électrons de valence faiblement liés peuvent avoir lieu : ces électrons de valence peuvent être envoyés sur des niveaux inoccupés. Ainsi, pour un photoélectron émis ayant une certaine énergie cinétique, un autre électron ayant une énergie cinétique plus faible (et donc une énergie de liaison plus grande) est aussi déplacé. Il peut y avoir un ou plusieurs pics satellites pour un même pic principal.

### 4. Le spectre XPS et son traitement

Lors de l'étude d'un matériau par XPS, il est préférable d'enregistrer en premier un spectre général (large gamme d'énergie, faible résolution). On pourra ainsi distinguer sur le spectre général obtenu deux régions : la bande de valence ($E_L$< 30 eV) et les pics des niveaux de cœur ($E_L$ > 30 eV). Les pics de niveaux de cœur, bien que mal résolus sur ce spectre général, permettent de déterminer quels atomes sont présents en surface, de sorte que des spectres haute résolution peuvent ensuite être enregistrés pour les gammes d'énergie correspondantes. La meilleure résolution permet normalement d'obtenir des informations sur l'environnement chimique des atomes et sur les degrés d'oxydation. On peut aussi enregistrer des spectres de valence haute résolution, car ils correspondent à une visualisation expérimentale de la densité des états électroniques occupés du solide et sont ainsi souvent désignés comme une « empreinte digitale » d'un matériau.[16,17] Dans le cas de l'étude de matériaux potassiés, cette bande de valence n'est malheureusement pas exploitable car les pics des niveaux 3 s et 3 p sont bien plus intenses que les pics des autres éléments, comme indiqué par la suite pour les analyses des composés de référence, partie IV. 4.

Le traitement des spectres XPS issus des différents matériaux présentés dans ce manuscrit est le suivant :

- Calibration de la raie C 1s du carbone de contamination (C-C/C-H fixé à 285,0 eV), à l'exception des spectres V 2p et O 1s des composés $K_xVPO_yF_z$. Ces spectres sont calibrés sur la composante principale de l'oxygène O 1s (530,0 eV, qui est la calibration utilisée dans la littérature pour ce type de matériaux) afin de comparer directement les énergies de liaison des différents degrés d'oxydation du vanadium avec la littérature.[18,19]

- Modélisation du fond continu à l'aide d'une ligne de base linéaire (bases du pic alignées) ou de type Shirley (bases du pic décalées), comme schématisé sur la figure 7.[20]

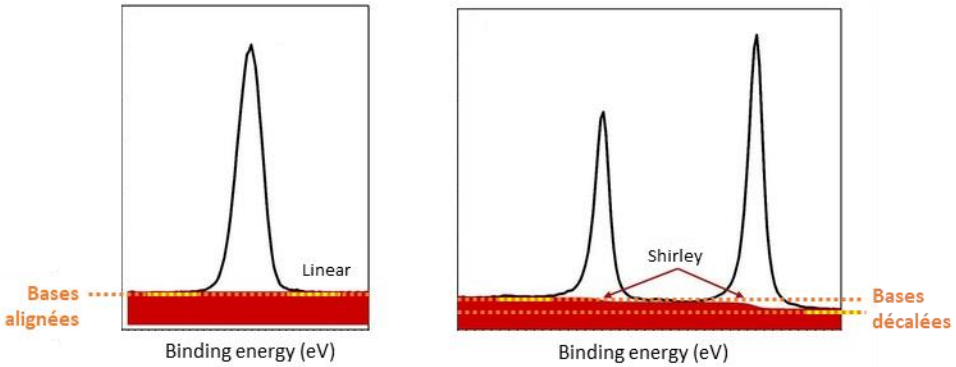



**Figure 7. Les différentes lignes de bases utilisées. Adapté de la référence [19].**

- Désommation des pics de cœur grâce au logiciel CasaXPS, en s'appuyant principalement sur des analyses XPS de composés de référence effectuées préalablement dans le cadre de ces travaux de thèse mais aussi de résultats issus de la littérature. Les composantes issues de la désommation des pics symétriques correspondent au produit d'une fonction gaussienne (70 %) et d'une fonction lorentzienne (30%).

- Pour les pics de cœur, les pourcentages atomiques (at.%) relatifs à chaque composante ont été calculés en utilisant les aires corrigées ($A_i^{corrigée}$) de chaque composante :

$$at.\%_i = \frac{A_i^{corrigée}}{\sum_i A_i^{corrigée}} \times 100 \qquad \text{avec} \qquad A_i^{corrigée} = \frac{A_i^{brute}}{RSF \times T \times MFP}$$

avec T la fonction de transmission du spectromètre (qui réunit le facteur de transmission de l'analyseur et l'efficacité du détecteur, dont les valeurs sont données par le fabricant du spectromètre), MFP le libre parcours moyen, et RSF le facteur de sensibilité atomique (de

l'anglais « Relative Sensivity Factors ») qui dépend de la section efficace (probabilité qu'a le photon incident de provoquer l'éjection de l'électron). Les valeurs des RSF et des MFP utilisées pour ces travaux de thèses s'appuient sur des bases de données semi-empiriques fournies par le fabriquant du spectromètre.

### 5. Paramètres d'acquisition XPS utilisés dans ces travaux de thèse

Les analyses XPS ont été effectuées à partir d'un spectromètre Escalab 250 Xi (Thermo Fisher, figure 8). La chambre d'analyse sous ultra-vide (de l'ordre de $10^{-9}$ mbar) de ce spectromètre est connectée à une chambre intermédiaire elle aussi sous ultra-vide (de l'ordre de $10^{-7}$ mbar). Cette dernière est directement connectée à une boite à gants sous atmosphère protectrice (argon) dont les taux d'$O_2$ et de $H_2O$ sont maintenus inférieurs à 1 ppm.

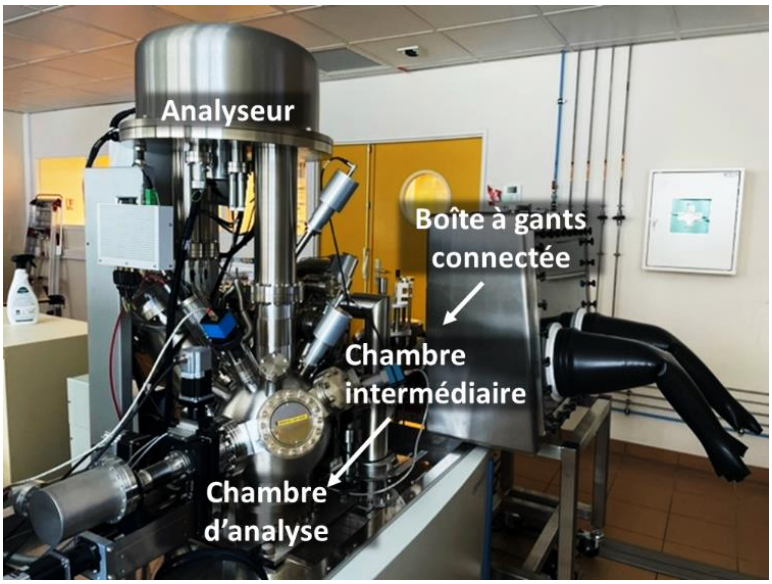



**Figure 8. Photo de l'appareil Thermo Fischer Escalab 250 Xi.**

La source de rayons X utilisée est une source d'aluminium Kα. La zone d'analyse correspond à la surface d'une ellipse de 650 µm de grand diamètre. Un analyseur hémisphérique collecte les photoélectrons. En fonction du type d'échantillon, ce dernier est maintenu au porte-échantillon grâce à du ruban adhésif double-face ou à des pinces métalliques. Afin d'éviter d'éventuels effets de charge, un canon à électrons lents « flood gun » compensant les charges résiduelles positives en surface a été utilisé. Les paramètres du « flood gun » ont été préalablement ajustés en utilisant des matériaux de référence

connus. Pour chaque série d'échantillons similaires, des paramètres différents ont aussi été testés pour vérifier si une autre combinaison ne serait pas plus adaptée.

Les spectres de cœur ont été enregistrés avec un pas de 0,15 eV dont la durée a été fixée à 500 ms, et une passe-énergie de 20 eV (contre 1,0 eV / 300 ms / 20 eV pour les spectres généraux). À noter que la largeur à mi-hauteur des pics est la même pour un pas de 0,10 eV que pour un pas de 0,15 eV ; un pas de 0,15 eV a été privilégié car permettant des acquisitions plus rapides tout en limitant de possibles dégradations sous le faisceau des rayons X. Afin de déterminer si les échantillons se dégradent sous le faisceau de rayons X, des tests préliminaires constitués d'itérations rapides (pas de 0,15 eV d'une durée de 50 ms chacun) ont été réalisés. Une dégradation est constatée à travers l'augmentation/diminution d'un pic du spectre au cours des itérations, et/ou un décalage en énergie de liaison (figure 9).

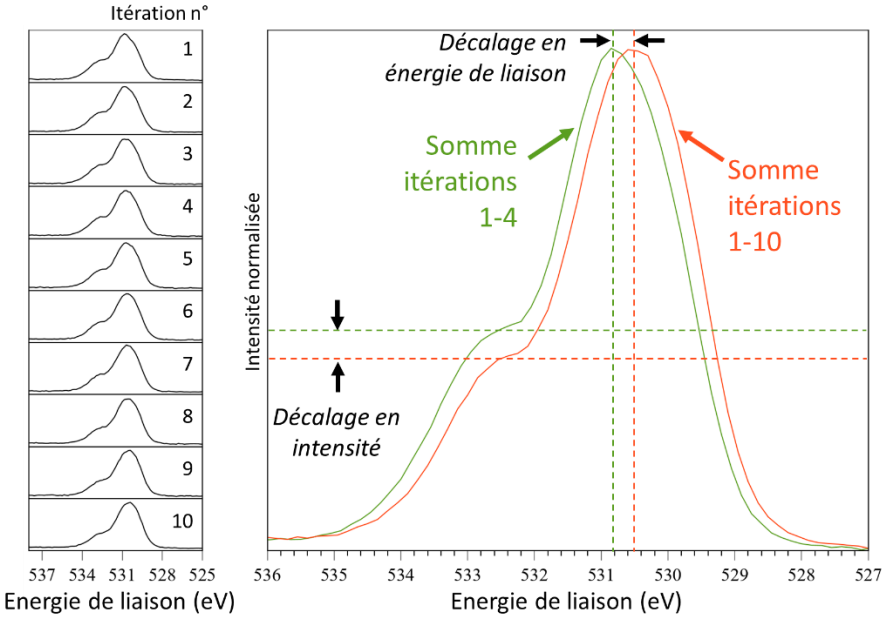



**Figure 9. Spectres XPS de cœur O 1s obtenus par itération avec deux exemples de sommes.**

Pour l'enregistrement des spectres haute résolution, c'est-à-dire ayant un rapport signal sur bruit d'environ 10 000 coups pour le pic de plus grande intensité, des zones d'analyses différentes (jusqu'alors non irradiées) ont été choisies, et les niveaux d'énergies des pics subissant une dégradation ont été analysés prioritairement. Dans tous les cas, plusieurs itérations consécutives sont généralement nécessaires pour obtenir un spectre final suffisamment résolu. Il est possible de comparer les spectres obtenus à chaque itération, et donc de ne sommer que les spectres précédant une éventuelle dégradation. Pour la reproductibilité, trois zones ont été analysées par échantillon.

## 6. Études XPS des matériaux de référence

L'étude de la composition chimique des matériaux d'électrode et de composés potassiés de références fréquemment citées dans la littérature doit être réalisée afin d'éviter toute erreur d'interprétation. En procédant ainsi, après cyclage des électrodes, la distinction entre matériaux d'électrode et composés de la SEI est facilitée mais aussi plus fiable, car les énergies de liaison absolues et relatives de chaque environnement chimique sont connues. Dans un premier temps, les analyses des poudres utilisées dans la formulation d'électrodes composites ont donc été effectuées, après broyage sous atmosphère contrôlée dans un mortier en agate afin que la surface à analyser soit la plus homogène possible.

### a. PVDF

Le poly(fluorure de vinylidène) est un polymère fluoré de formule $[-CH_2-CF_2-]_n$ utilisé comme liant pour les électrodes composites. Seuls les éléments carbone, fluor et oxygène (contamination non expliquée, <5 at.%) sont détectés. Le spectre C 1s présente trois composantes minoritaires (figure 10) dont l'une est associée à une contamination hydrocarbonée et les deux autres à une faible contamination oxygénée, et deux composantes majoritaires situées à 286,1 ±0,1eV et 290,6 ±0,1eV correspondant aux environnements $CF_2$-$\underline{\mathbf{C}}H_2$ et $\underline{\mathbf{C}}F_2$-$CH_2$, respectivement. Le spectre F 1s présente une seule composante, située à 687,6 ±0,1eV. Les ratios des pourcentages atomiques (at.%, figure 10) issus de l'analyse quantitative confirment ces attributions : $\frac{\text{at.\%}(\mathbf{CH_2})}{\text{at.\%}(\mathbf{CF_2})}$ = 1,1 et $\frac{\text{at.\%}(\mathbf{CF_2})}{\text{at.\%}(\mathbf{CF_2})}$ = 2,1. À noter que l'écart entre les pics (C 1s) $\underline{\mathbf{C}}H_2$ et $\underline{\mathbf{C}}F_2$ est de 4,5 ±0,1eV, et celui entre $\underline{\mathbf{C}}F_2$ (C 1s) et $C\underline{\mathbf{F}}_2$ (F 1s) et de 397,0 ±0,1eV.

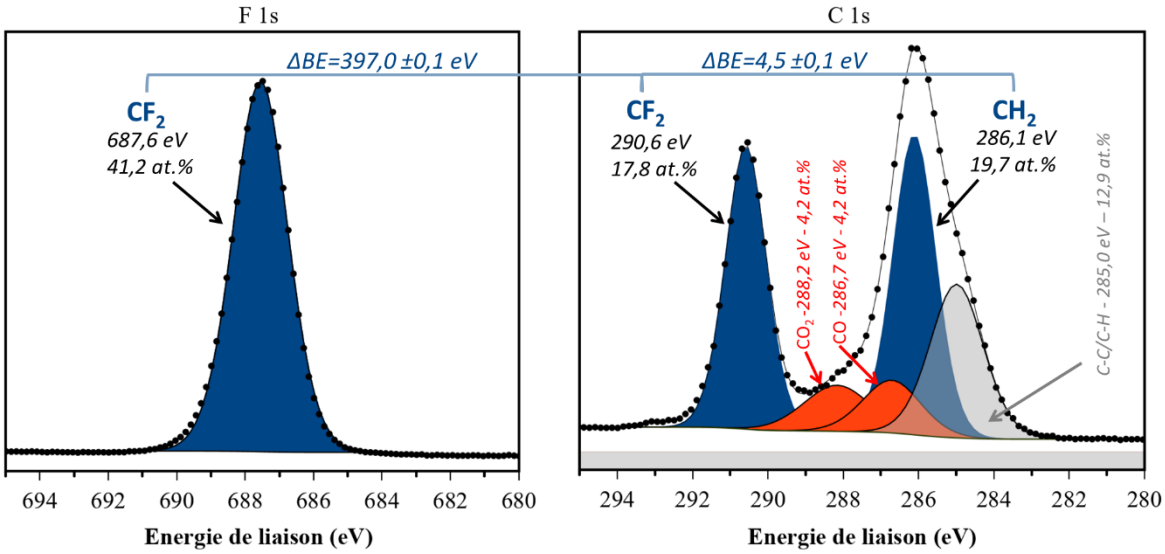



**Figure 10. Spectres XPS de cœur F 1s et C 1s de la poudre de PVDF et quantifications associées (at. %).**

### b. Noir de carbone

Le spectre XPS C1s révèle une composante majoritaire très fine à 283,8 ±0,1eV et une composante secondaire très large à 290,4 ±0,1eV (largeur à mi-hauteur de 0,7 eV et 4 eV environ, respectivement), représentées en jaune sur la figure 11. Elles correspondent aux atomes de carbone graphitique (hybridés $sp^2$) et au pic satellite dû à la transition π-π*, respectivement.[21,22] Le ratio entre ces deux composantes est $\frac{\text{at.\%}(\pi-\pi*)}{\text{at.\%}(C=C)}$ = 0,1. L'asymétrie de la composante majoritaire a pour origine la relaxation électronique consécutive à la création du trou de cœur (souvent appelée effet à N corps),[23–25] et la faible largeur à mi-hauteur est celle attendue pour un environnement ordonné[26–28]. La présence de groupements $CO_x$ (pics C 1s à 286,4 ±0,1eV et 287,8 ±0,1eV) et hydrocarbonés (pic à 285,0 eV) à la surface des fibres est aussi observée.

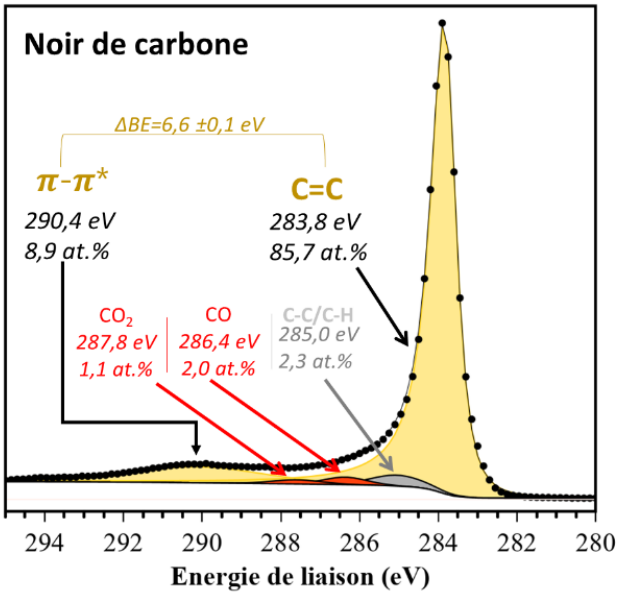



**Figure 11. Spectres XPS de cœur C 1s du noir de carbone et quantifications associées (at.%).**

### c. Carbone graphite

Concernant la poudre de carbone graphite, seuls les éléments carbone et oxygène sont détectés par XPS. À noter que la quantité en oxygène est faible (at.% ⩽5). À l'instar du spectre du noir de carbone, le spectre XPS C 1s du graphite (figure 12) révèle deux composantes situées à 283,8 ±0,1eV et à 290,4 ±0,1eV, caractéristiques du carbone hybridé $sp^2$ (C=C) et du pic satellite relatif à la transition

π-π*. Le ratio entre ces deux composantes est $\frac{\text{at.\%}(\pi-\pi*)}{\text{at.\%}(C=C)}$ = 0,1. La présence de groupements $CO_x$ (pics C 1s à 286,3 ±0,1eV et 287,8 ±0,1eV) est observée, et la composante localisée à 285,0 eV caractéristique d'un environnement C-C/C-H peut tout aussi bien provenir de la surface plus amorphe des carbones que d'une contamination au vu de la faible proportion (at.% <5).

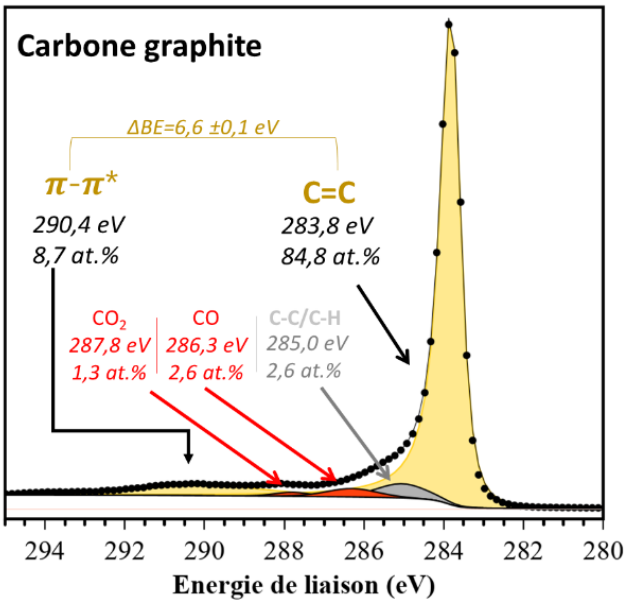



**Figure 12. Spectres XPS de cœur C 1s du carbone graphite et quantifications associées (at. %)**

### d. Matériaux de formule $KVPO_4F_xO_{1-x}$

Les matériaux actifs d'électrodes positives utilisés dans ces travaux de thèse ont pour formule générale $KVPO_4F_xO_{1-x}$. Ils ont été synthétisés par l'ICMCB (synthèse détaillée dans le chapitre 4.II). La figure 13 présente les spectres C 1s, K 2p, P 2p, F 1s, O 1s et V 2p des poudres de $KVPO_4F$ (avec ou sans « coating » carboné), $KVPO_4F_{0,75}O_{0,25}$ , $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$ , $KVPO_4F_{0,25}O_{0,75}$ et $KVOPO_4$. Seules ces orbitales sont considérées car les éléments détectés sont en accord avec la composition chimique. Les régions K 2p et C 1s, tout comme les régions V 2p et O 1s, sont très proches en énergie et sont donc enregistrées sur un même spectre afin d'éviter toute erreur notamment dans le choix des lignes de base. Les intensités des spectres de la figure 13 ont été maximisées afin de faciliter la visualisation des composantes secondaires, et l'analyse quantitative est présentée dans le tableau 1.

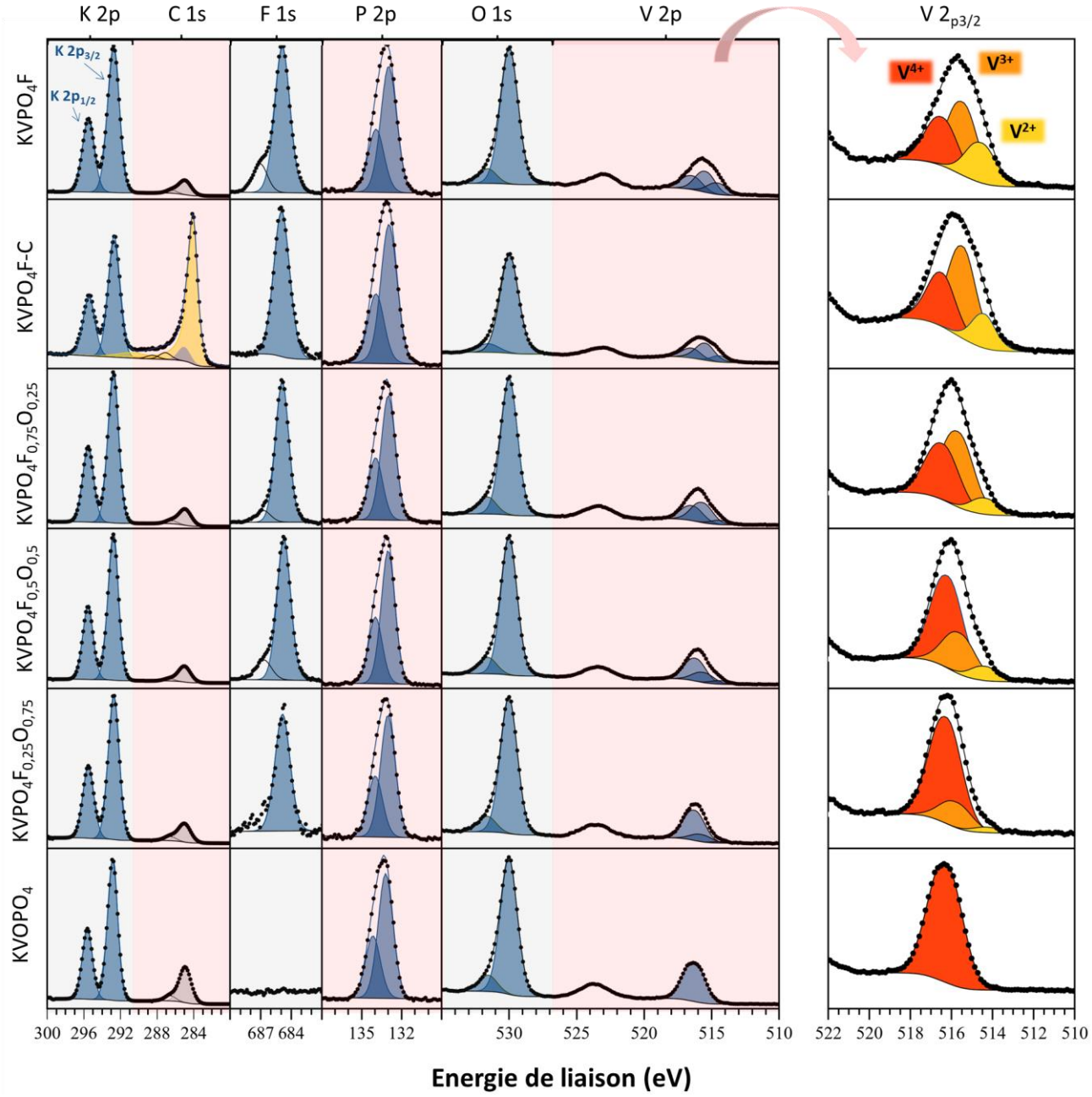



**Figure 13. Spectres XPS K 2p - C 1s, F 1s, P 2p et O 1s - V 2p des poudres de $KVPO_4F$, $KVPO_4F$-C, $KVPO_4F_{0,75}O_{0,25}$ , $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$ , $KVPO_4F_{0,25}O_{0,75}$ et $KVOPO_4$. Tous les spectres ont été calibrés sur le carbone à 285,0 eV, à l'exception de O 1s et V 2p qui sont calibrés sur la composante majoritaire de l'oxygène à 530,0 eV.**

**Tableau 1. Analyse quantitative des spectres XPS de la poudre de $KVPO_4F$, $KVPO_4F$-C, $KVPO_4F_{0,75}O_{0,25}$, $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$, $KVPO_4F_{0,25}O_{0,75}$ et $KVOPO_4$. *spectres calibrés de sorte que la composante majoritaire soit située à 530,0 eV (contre 530,9 ±0,1eV pour une calibration sur le carbone à 285,0 eV).**

| | $KVPO_4F$ | | $KVPO_4F$-C | | $KVPO_4F_{0,75}O_{0,25}$ | | $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$ | | $KVPO_4F_{0,25}O_{0,75}$ | | $KVOPO_4$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Orbitale | Energie de liaison (eV) | At. % | Energie de liaison (eV) | At. % | Energie de liaison (eV) | At. % | Energie de liaison (eV) | At. % | Energie de liaison (eV) | At. % | Energie de liaison (eV) | At. % |
| P 2p | 133,0-133,9 | 15,2 | 133,2-134,2 | 8,3 | 133,0-134,0 | 15,5 | 133,0-134,0 | 14,4 | 133,0-134,0 | 16,5 | 133,2-134,2 | 14,4 |
| C 1s | | | 284,3 | 36,6 | | | | | | | | |
| | 285,0 | 4,6 | 285,0 | 3,5 | 285,0 | 5,8 | 285,0 | 5,9 | 285,0 | 6,6 | 285,0 | 10,2 |
| | 286,4 | 0,9 | 287,1 | 1,7 | 286,5 | 1,1 | 286,7 | 0,7 | 286,6 | 1,4 | 286,6 | 1,4 |
| K 2p | 292,8-295,5 | 15,0 | 292,9-295,6 | 10,4 | 292,8-295,5 | 15,4 | 292,8-295,6 | 14,7 | 292,7-295,5 | 14,7 | 292,9-295,6 | 11,1 |
| V $2p_{3/2}$* | 514,4 | 1,4 | 514,4 | 0,9 | 514,4 | 0,7 | 514,4 | 0,6 | 514,3 | 0,3 | | |
| | 515,7 | 5,0 | 515,7 | 1,7 | 515,7 | 3,8 | 515,6 | 2,1 | 515,7 | 1,4 | | |
| | 516,5 | 1,0 | 516,4 | 1,1 | 516,4 | 2,9 | 516,2 | 4,6 | 516,3 | 5,9 | 516,3 | 8,3 |
| O 1s* | 530,0 | 42,1 | 530,0 | 23,5 | 530,0 | 45,0 | 530,0 | 47,5 | 530,0 | 46,6 | 530,0 | 48,6 |
| | 531,6 | 4,7 | 531,6 | 2,4 | 531,6 | 5,8 | 531,6 | 6,0 | 531,6 | 5,5 | 531,5 | 6,0 |
| F 1s | 684,9 | 8,5 | 685,1 | 5,4 | 684,9 | 3,6 | 684,7 | 3,0 | 684,8 | 1,1 | | |
| | 687,1 | 1,6 | | | 686,7 | 0,3 | 686,7 | 0,5 | 687,3 | 0,0 | | |

Pour les matériaux sans « coating » carboné, concernant les spectres K 2p, C 1s, F 1s et P 2p, les composantes majoritaires sont un doublet à 295,5-292,7 ±0,1eV caractéristique des contributions $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ du potassium, un pic à 684,9 ±0,1eV relatif au fluor et un doublet à 134,1-133,1 ±0,1eV issu d'un environnement phosphate, comme attendues pour ces matériaux. Le « coating » carboné induit deux composantes supplémentaires pour $KVPO_4F$-C, une composante majoritaire à 284,3 ±0,1eV (environnement C=C) et une composante secondaire à 290,8 ±0,1eV (transition π- π*). À noter que l'importante quantité de carbone C=C (36,6 at.%) n'est pas représentative de la proportion de carbone réellement présente dans le matériau, car le « coating » carboné enveloppe les particules de $KVPO_4F$, et les photoélectrons des atomes les plus en surface (donc ici, le carbone) atteignent plus facilement le détecteur. Des analyses complémentaires du « coating » (microscopie électronique à balayage et analyses thermogravimétrique) ont été réalisées par l'ICMCB et sont données dans le chapitre 4. Enfin, les composantes situées autour de 687 eV (F 1s), de 286,6 eV et de 285,0 eV (C 1s) indiquent la présence d'une contamination de surface issue de la préparation des poudres. À noter que dans le cas de $KPO_4F$-C, la présence de carbone **C**O peut aussi provenir de la surface du « coating » carboné.

Concernant les spectres V 2p et O 1s, il est rappelé qu'ils ont été calibrés sur la composante principale de l'oxygène à 530,0 eV, correspondant à un décalage de -0,9 ±0,1eV par rapport à la calibration sur le carbone à 285,0 eV. La composante minoritaire O 1s à 531,5 ±0,1eV correspond aux oxygènes d'extrême surface. Quel que soit le matériau, pour le vanadium 2p, seule la composante $2p_{3/2}$ a été désommée car comme reporté dans la littérature, la composante $2p_{1/2}$ est plus large et moins intense (effet Coster–Kronig).[29–31] La présence de plusieurs composantes entre 514,3 et 517,2 eV révèle la présence de plusieurs degrés d'oxydation au sein d'un même matériau. Pour chaque matériau, le degré d'oxydation moyen est calculé en se basant sur la proportion relative de chacune des composantes V $2p_{3/2}$ du spectre XPS. Les résultats sont cohérents avec ceux issus des analyses DRX et XANES réalisées par l'ICMCB et résumés dans le tableau 2.

**Tableau 2. Degrés d'oxydation moyens déduits des analyses XPS, DRX et XANES des matériaux $KVPO_4F_xO_{1-x}$. *Réalisés par l'ICMCB.**

| | Degrés d'oxydation moyens issus des analyses | | |
|---|---|---|---|
| Matériau | XPS | DRX* | XANES* |
| $KVPO_4F$ | 3,1 | 3,1 | 3,0 |
| $KVPO_4F$-C | 3,1 | 3,1 | - |
| $KVPO_4F_{0,75}O_{0,25}$ | 3,3 | 3,3 | 3,3 |
| $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$ | 3,5 | 3,5 | 3,5 |
| $KVPO_4F_{0,25}O_{0,75}$ | 3,7 | 3,7 | 3,7 |
| $KVOPO_4$ | 4,0 | 4,0 | 4,0 |

### e. Électrodes positives à base de $KVPO_4F_xO_{1-x}$

Les électrodes positives utilisées sont constituées d'un liant (PVDF), d'un additif carboné (noir de carbone) et du matériau actif, à savoir du $KVPO_4F$, avec ou sans « coating » carboné, ou du $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$. La figure 14 présente les spectres XPS K 2p, C 1s, O 1s, V 2p, F 1s et P 2p du $KVPO_4F$ avec ou sans « coating », et du $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$. Les intensités de la figure 14 ont été maximisées afin de faciliter la visualisation de toutes les composantes. Pour les trois électrodes, les énergies de liaison absolues obtenues (tableau 3) et les degrés d'oxydation moyens du vanadium sont ceux attendus d'après les spectres de référence des poudres discutés précédemment. À noter que les énergies de liaison relatives sont nécessairement celles attendues car les énergies de liaison des composantes d'un même spectre sont contraintes les unes par rapport aux autres. D'autre part, les ratios des pourcentages atomiques sont toujours conservés, à savoir $\frac{\text{at.\%}(\mathbf{C}H_2)}{\text{at.\%}(\mathbf{C}F_2)}$ = 1,1 et $\frac{\text{at.\%}(\mathbf{C}F_2)}{\text{at.\%}(C\mathbf{F_2})}$ = 2,1 pour le

PVDF ; et $\frac{\text{at.\%}(\pi-\pi*)}{\text{at.\%}(C=C)}$ = 0,1 pour la contribution graphitique (tableau 3). Ces ratios doivent être imposés pour chaque analyse XPS (notamment pour les électrodes cyclées), afin de ne pas confondre la contribution d'un constituant de l'électrode avec celle d'une contribution de la SEI qui pourrait apparaître à une même énergie de liaison.

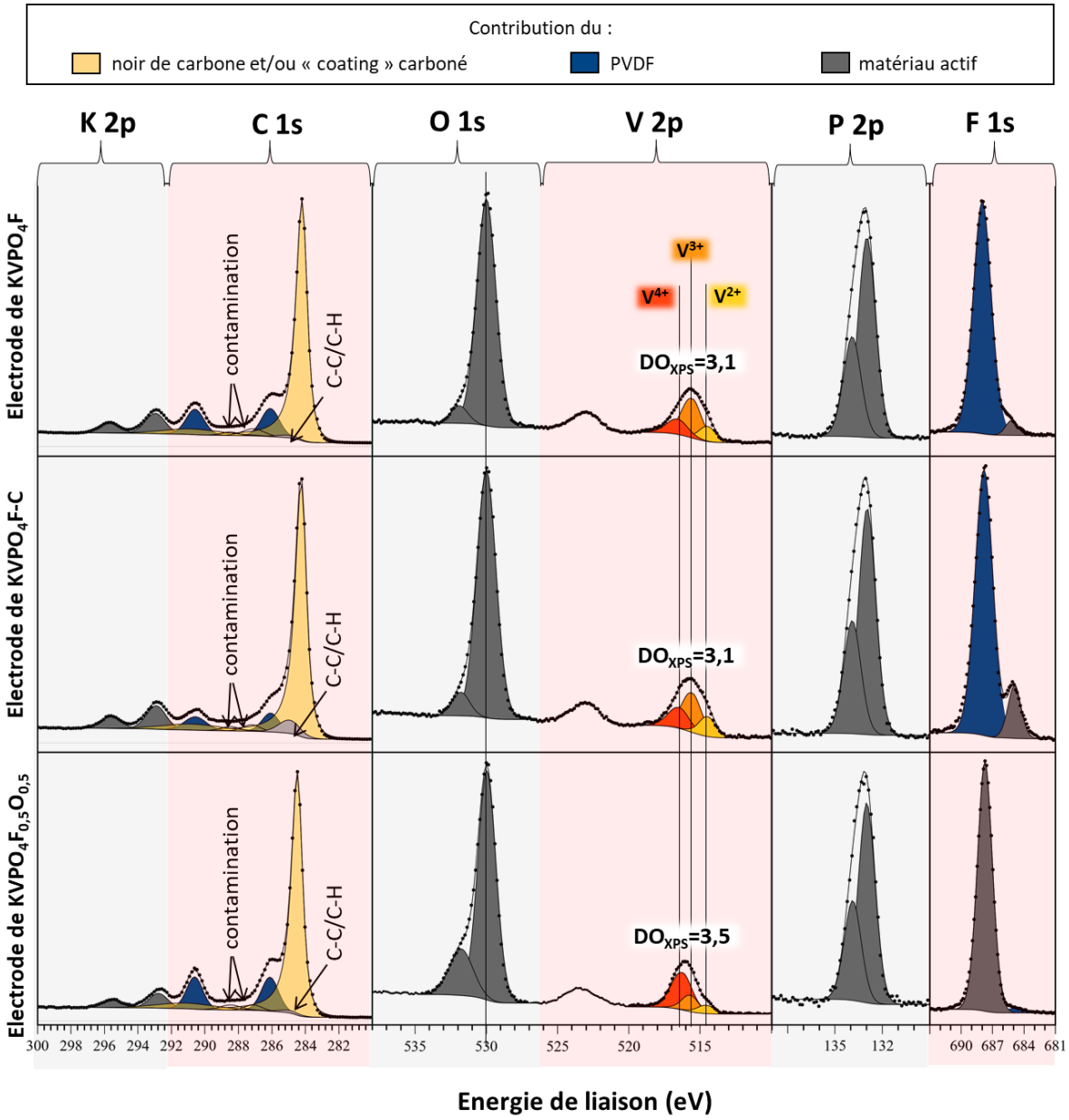



**Figure 14. Spectres XPS K 2p-C 1s, F 1s, P 2p et O 1s – V 2p des électrodes $KVPO_4F$ et $KVPO_4F$-C. Tous les spectres ont été calibrés sur le carbone à 285,0 eV, à l'exception de O 1s et V 2p qui sont calibrés sur la composante majoritaire de l'oxygène à 530,0 eV.**

**Tableau 3. Analyse quantitative des spectres XPS des électrodes non cyclées de $KVPO_4F$, $KVPO_4F$-C et $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$. *spectres calibrés à 530,0 eV sur la composante O 1s principale.**

| | **$KVPO_4F$** | | **$KVPO_4F$-C** | | **$KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$** | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Orbitale | Energie de liaison (eV) | At. % | Energie de liaison (eV) | At. % | Energie de liaison (eV) | At. % | Attribution |
| P 2p | 133,0-134,0 | 1,7 | 133,0-134,0 | 1,8 | 133,0-134,0 | 1,1 | $KVPO_4F_xO_{1-x}$ |
| C 1s | 284,2 | 49,6 | 284,2 | 56,0 | 284,5 | 50,0 | C=C (noir de carbone et/ou « coating » carboné) |
| | 285,0 | 0,7 | 285,0 | 4,4 | 285,0 | 1,0 | C-C, C-H |
| | 286,1 | 7,1 | 286,1 | 4,8 | 286,1 | 8,2 | $CH_2$ (PVDF) |
| | 287,1 | 2,1 | 287,2 | 1,7 | 287,1 | 1,3 | |
| | 288,5 | 1,0 | 288,5 | 1,2 | 288,5 | 1,5 | |
| | 290,6 | 6,5 | 290,6 | 4,3 | 290,6 | 7,4 | $CF_2$ (PVDF) |
| | 290,8 | 4,7 | 290,8 | 5,3 | 291,1 | 4,8 | $\pi$-$\pi$* |
| K 2p | 293,0-295,7 | 2,1 | 292,9-295,6 | 2,6 | 292,8-295,5 | 1,5 | |
| V $2p_{3/2}$* | 514,4 | 0,1 | 514,4 | 0,2 | 514,4 | 0,1 | |
| | 515,6 | 0,4 | 515,6 | 0,5 | 515,6 | 0,2 | $KVPO_4F_xO_{1-x}$ |
| | 516,5 | 0,2 | 516,4 | 0,3 | 516,4 | 0,3 | |
| O 1s* | 530,0 | 5,4 | 530,0 | 6,3 | 530,2 | 4,4 | $KVPO_4F_xO_{1-x}$ |
| | 531,9 | 0,4 | 531,8 | 0,5 | 532,2 | 0,8 | |
| F 1s | 685,2 | 0,7 | 684,9 | 1,3 | 685,0 | 0,4 | $KVPO_4F_xO_{1-x}$ |
| | 688,0 | 17,3 | 687,8 | 9,2 | 687,7 | 17,4 | $CF_2$ (PVDF) |

### f. Électrodes négatives à base de graphite

Concernant les électrodes de graphite, le spectre C 1s de la figure 15 confirme la présence de carbone graphitique avec une composante majoritaire à 284,1 ±0,1eV (environnement C=C) et son satellite ayant une énergie de liaison décalée de +6,6 ±0,1eV, ainsi que la présence de PVDF avec les composantes localisées à 286,0 ±0,1eV et 290,5 ±0,1eV correspondant à un environnement **C**$H_2$-$CF_2$ et $CH_2$-**C**$F_2$, respectivement. Les ratios des pourcentages atomiques sont ceux attendus, à savoir $\frac{\text{at.\%}(\mathbf{CH_2})}{\text{at.\%}(\mathbf{CF_2})}$ = 1,1 et $\frac{\text{at.\%}(\mathbf{CF_2})}{\text{at.\%}(\mathbf{CF_2})}$ = 2,1 pour le PVDF. Comme attendu[32,33], le ratio entre la composante majoritaire du graphite (environnement C=C) et la composante du satellite (transition π- π*) et le même que celui de la poudre de graphite analysée précédemment, à savoir $\frac{\text{at.\%}(\pi-\pi*)}{\text{at.\%}(\text{C=C})}$ = 0,1 (figure 15).

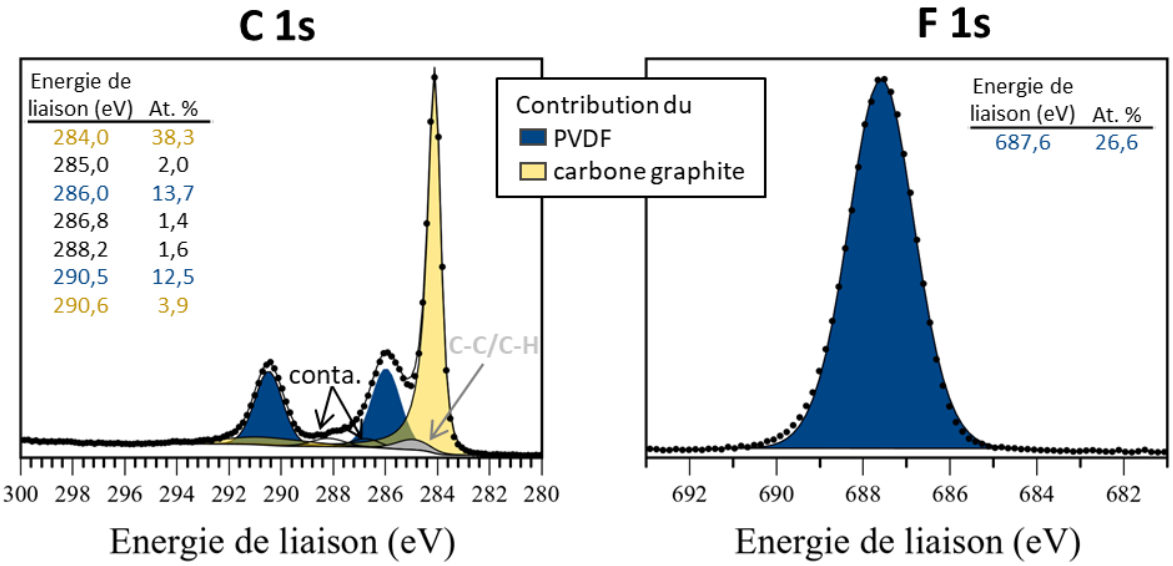



**Figure 15. Spectres XPS C 1s et F 1s d'une électrode de graphite non cyclée et quantifications associées (at. %)**

### g. Électrodes négatives autosupportées en fibres de carbone

Les électrodes en fibres de carbone autosupportées (CNFs) ont été synthétisées et fournies par l'ICGM (synthèse détaillée en annexe II). Le spectre XPS C 1s de la figure 16 indique la présence de carbone hybridé $sp^2$ correspondant à du carbone graphitique, grâce aux pics à 283,8 ±0,1eV (pic majoritaire) et 290,4 ±0,1eV (pic secondaire). Le pic secondaire est un pic satellite dû à la transition π-π*.[21,22]

Le pic situé à 285,0 eV correspond au carbone hybridé $sp^3$, mais sa faible quantité (at.% <3, figure 16) indique que le carbone graphitique est principalement présent. Des analyses complémentaires réalisées par l'ICGM (DRX et Raman, annexe II) ont permis de confirmer que les fibres contiennent bien une phase structurée. Enfin, le spectre C 1s présente deux autres composantes minoritaires (en rouge sur la figure 16) associées à la présence de liaisons $CO_x$ à la surface des fibres.

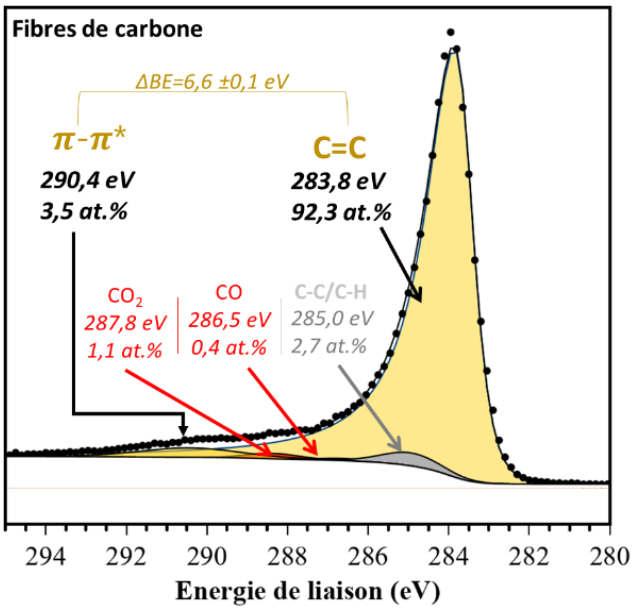



**Figure 16. Spectre XPS de cœur C 1s d'une électrode de CNFs et quantifications associées (at.%).**

### h. Composés de référence pour l'étude de la SEI

#### i. Introduction

L'étude de l'interface électrode-électrolyte grâce à l'XPS consiste à analyser les résidus solides présents en surface, issus de la dégradation du sel et du/des solvant(s). Il s'agit donc de désommer les différents spectres et d'attribuer à chaque composante un environnement donné en s'appuyant sur l'énergie de liaison, absolue ou relative.

Cependant, aucune base de données exhaustive n'est disponible pour les composés à base de potassium les plus couramment cités pour la SEI, les énergies de liaison absolues sont donc généralement déduites des composés équivalents lithium ou sodium. Or, le potassium est moins électronégatif que les autres alcalins cités (0,98 pour Li, 0,93 pour Na et 0,82 pour K), et bien moins électronégatif que le carbone (2,55), l'oxygène (3,44) et le fluor (3,98) par exemple, pour ne citer que les principaux éléments retrouvés dans la SEI comme nous avons pu le voir dans le chapitre 1.[34] Ainsi, la différence d'électronégativité $\chi_X$-$\chi_M$, avec X=C, O ou F et M=Li, Na ou K est invariablement plus importante dans le cas du potassium : la densité électronique d'une liaison X-M devrait donc en théorie être plus importante au niveau de l'atome X et augmenter selon Li<Na<K. En ne se référant qu'à un effet d'état initial, un photoélectron quittant l'atome X lié à un atome de potassium devrait subir une plus faible force de Coulomb (attractive) que s'il avait été lié à du sodium ou du lithium. Il devrait donc

arriver au détecteur avec une énergie cinétique plus élevée, c'est-à-dire une énergie de liaison plus faible. C'est notamment le cas pour la composante C 1s du carbonate de potassium, comparé au carbonate de sodium ou carbonate de lithium : l'énergie de liaison est de 288,5 eV pour $K_2CO_3$, 289,3 eV pour $Na_2CO_3$ est de 290,1 eV pour $Li_2CO_3$.[35] Le pic C 1s de $K_2CO_3$ a donc la même énergie de liaison que le pic C 1s de $RCO_2Li$ (288,5 ±0,2eV selon les études[36–39]).

Les énergies de liaison absolues ne peuvent donc pas forcément être déduites des composés équivalents lithium ou sodium, et de telles déductions peuvent même complètement fausser l'interprétation d'un spectre dont l'analyse quantitative puisque le ratio $\frac{\mathbf{at.\%(CO_2)}}{\mathbf{at.\%(CO_2)}}$ = 2 au lieu de $\frac{\mathbf{at.\%(CO_3)}}{\mathbf{at.\%(CO_3)}}$ = 3. Ces erreurs seraient évitées si les attributions étaient faites grâce à une base de données spécifique aux composés de la SEI contenant du potassium. Cette base de données fait ainsi l'objet de la publication suivante, publiée dans le journal à comité de lecture *ACS Applied Energy Materials*.

### ii. Publication « Toward reliable XPS analysis of solid electrolyte interphase in K-ion batteries »

ACS APPLIED ENERGY MATERIALS

www.acsaem.org Article

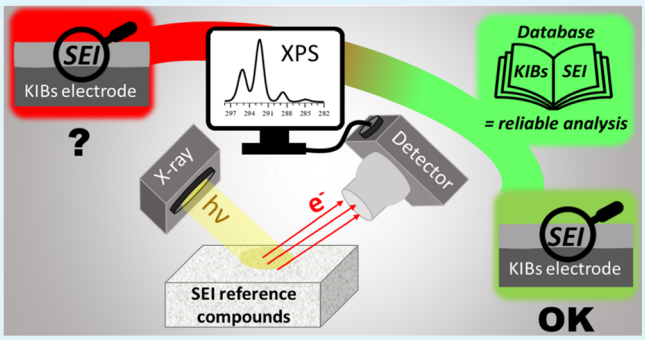
# XPS Analysis of K-based Reference Compounds to Allow Reliable Studies of Solid Electrolyte Interphase in K-ion Batteries

Laure Caracciolo, Lénaïc Madec,* and Hervé Martinez*

Cite This: https://doi.org/10.1021/acsaem.1c02400 Read Online

ACCESS | Metrics & More | Article Recommendations | Supporting Information

**ABSTRACT:** As for Li- and Na-ion batteries, the electrolyte reactivity (*i.e.*, the salt and solvent decomposition) also plays a crucial role in the electrochemical performance of K-ion batteries (KIBs). However, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis of a solid electrolyte interphase (SEI) in KIBs remains based on Li-ion and Na-ion literature so far. This may lead to incorrect interpretations of the results considering that the first ionization potential difference between the alkali metals is expected to significantly change the binding energy values observed by XPS for a given M-based (M = Li, Na, or K) compound. Therefore, this work aims at providing XPS characterization of numerous commercial K-based reference compounds, including some that were still missing in the literature. In particular, absolute and relative binding energy values are given and compared to corresponding Li and Na counterparts. This work will thus help researchers to get reliable XPS analysis of the SEI in KIBs.




**KEYWORDS:** *K-ion batteries, solid electrolyte interphase, XPS, K-based reference compounds, binding energy values*

## ■ INTRODUCTION

K-ion batteries appear as a promising alternative for large-scale energy storage systems for which abundant and low-cost raw materials are required. Indeed, with the lowest (i) redox couple potential, (ii) Lewis acidity, and (iii) desolvation energy among alkali metals in nonaqueous carbonate electrolytes, potassium can enable high-voltage and high-power KIBs.[1−3] Recent studies, focused on negative and positive electrode materials, showed that promising electrochemical performance can be obtained with graphite that reversibly intercalates $K^+$ into $KC_8$ and Prussian blue analogue or phosphate materials such as $KVPO_4F$.[4−9]

However, studies on the SEI remain rare so far, even though electrolyte formulation and SEI formation were clearly found critical to KIBs' successful operation.[2] SEI formation is the result of electrolyte salt(s) and solvent(s) degradation at the electrodes surface during cycling and/or storage. For instance, in half-cells, K metal leads to the formation of electrolyte degradation species that migrate to the working electrode surface (called cross-talk or interaction[10] between an electrode), which makes SEI's half-cell studies not reliable.[11,12] Thus, full-cell studies are mandatory to get reliable SEI analysis in KIBs.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis is probably the most frequently used technique to obtain the chemical SEI composition. It is performed by core-level binding energy assignment based on the literature reference compound database. However, despite numerous studies on Li-[3,10] and Na-based[12,14] reference compounds, data on corresponding K-based counterparts are still missing in the literature. Thus, the first ionization potential difference between alkali metals is expected to significantly change the binding energy values observed by XPS for a given M-based (M = Li, Na, or K) compounds. In other words, as the first ionization potential decreases from Li to K, a higher delocalization of valence electron density (*i.e.*, screening effect increase) is expected from a M atom to an O or F atom for a M−F or M−O chemical bond, as illustrated in Figure 5. Therefore, SEI study in KIBs based on Li- and Na-based reference compounds can not be reliable. Moreover, it is well known that binding energy values for reference compounds depend on the calibration method used. Generally, it is based on the C−C and C−H carbon peak at 285.0 eV, attributed to contamination. However, both calibration (that may differ between studies) and differential charging effects (due to insulating sample properties) may lead to different binding energy values between studies. As an alternative, valence band spectra (0−35 eV) can be used as a fingerprint to identify a specific compound as proposed in Li- and Na-based SEI.[13−15] However, this approach is not appropriate for SEI containing numerous compounds and/or

**Received:** August 11, 2021
**Accepted:** September 16, 2021

ACS Publications © XXXX American Chemical Society

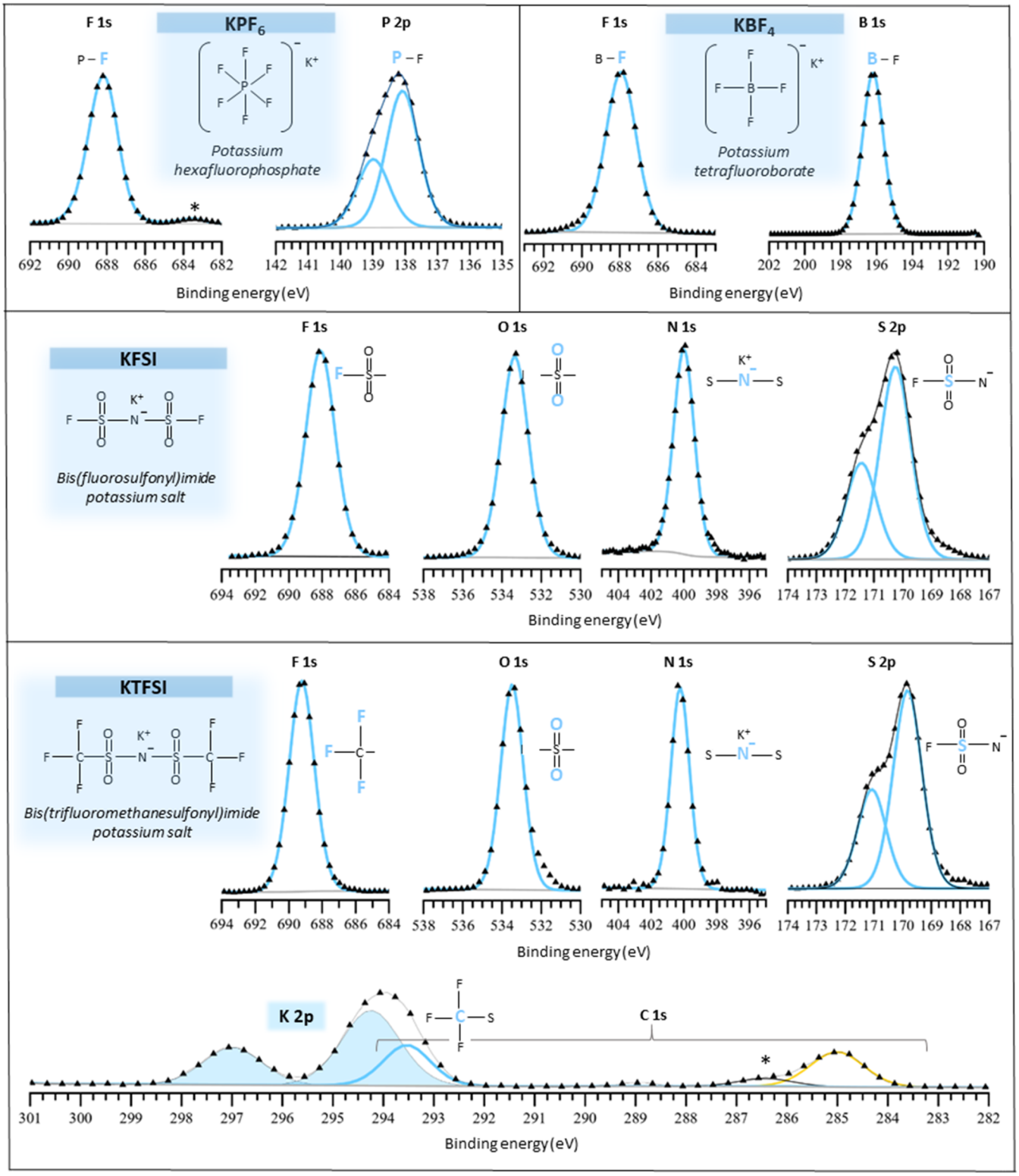



**Figure 1.** XPS core-level spectra for the $KPF_6$ (top left), $KBF_4$ (top right), KFSI (middle), and KTFSI (bottom) electrolyte salts. Abscissa corresponds to the binding energy (eV). Intensities were maximized. An asterisk indicates that these peaks are attributed to impurities (KF for $KPF_6$ and oxygenated species for KTFSI). See Table S2 for more details.

for SEI containing an element for which the effective photoionization cross-sections are much higher than those of the other characteristic elements, resulting in high-intensity peak(s) in the valence band region, such as potassium (*i.e.*, with orbitals 3s and 3p at 34 and 18 eV, respectively).[12,16,17]

To tackle the issues raised above, this work aims at providing absolute and relative binding energy values of commercial K-based reference compounds to allow reliable XPS analysis of the SEI in KIBs. A comparison with corresponding Li and Na counterparts is also provided for better clarity.


https://doi.org/10.1021/acsaem.1c02400
ACS Appl. Energy Mater. XXXX, XXX, XXX−XXX

## EXPERIMENTAL SECTION

The list of the reference powder samples analyzed in this study is reported in Table S1 with the supplier name and purity grade. As-received reference powders were ground in an agate mortar for 3 min under an Ar atmosphere, deposited on an XPS sample holder adapted for powder analysis (no tape was used), and then transferred in a sealed box to an Ar-filled glove box connected to a spectrometer. Note that no $Ar^+$ etching was used to clean the sample surface as it can lead to sample degradation. For instance, MF and $M_2O$ formation were observed (not shown) for $MPF_6$ and ROM samples (M = Li, Na, or K), respectively. XPS analysis was performed using an Escalab 250 Xi, with a monochromatized Al K$\alpha$ radiation ($h\nu$ = 1486.6 eV). The standard charge compensation mode was the same for each sample. Core spectra were recorded with a 0.15 eV step, a constant 20 eV pass energy, and short-time iteration to follow any possible sample degradation. The reproducibility was confirmed by performing three measurements for each sample, leading to binding energy values with an average deviation of ±0.1 eV for all samples. Using CasaXPS software, the binding energy scale was calibrated from C−C and C−H peaks at 285.0 eV. Except for −CHx containing compounds, this peak originates from carbon contamination, which was relatively low (<5%) due to the caution taken during sample preparation. Depending on the spectra shape, a linear or a nonlinear Shirley-type background was used. Overall, 70% Gaussian−30% Lorentzian Voigt peak shapes and full width at half-maximum constraint ranges were selected to optimize areas and peak positions. XPS quantification was performed using the relative sensitivity factor provided with the Escalab machine, and quantification values were consistent with the stoichiometry of each compound (Table S2).

## RESULTS AND DISCUSSION

**Electrolyte Salt Reference Compounds.** Figure 1 shows XPS core spectra obtained for commonly used electrolyte salts, $KPF_6$, $KBF_4$, KFSI, and KTFSI. Note that as expected for these K-based electrolyte salts and in agreement with Li- and Na-based counterparts (Figure S1), no alkali environment impact (*i.e.*, binding energy shift) was observed on the B 1s, N 1s, and P 2p peaks due to the delocalized charge of the anions.[18]

F 1s XPS core spectra of $KPF_6$ showed a peak at 688.2 ± 0.1 eV attributed to $-F_6$ groups, while the corresponding P 2p peak was observed at 138.1 ± 0.1 eV. $KBF_4$ XPS core spectra showed a F 1s peak at 688.0 ± 0.1 eV and a B 1s peak at 196.2 ± 0.1 eV, in agreement with the literature.[19] S 2p XPS core spectra of KFSI showed a peak at 170.3 ± 0.1 eV, attributed to a $NSO_2F$ environment, while the corresponding N 1s, O 1s, and F 1s peaks were observed at 400.0 ± 0.1, 533.4 ± 0.1, and 688.1 ± 0.1 eV, respectively. For KTFSI, the O 1s, N 1s, and S 2p XPS core spectra showed peaks, attributed to a $NSO_2$ environment, at 533.4 ± 0.1, 400.2 ± 0.1, and 169.8 ± 0.1 eV, respectively. The F 1s XPS core spectra showed a major peak at 689.2 ± 0.1 eV, attributed to $-CF_3$ from KTFSI. The corresponding C 1s peak from $-CF_3$ was observed at 293.5 ± 0.1 eV. Note that for KTFSI, the K $2p_{3/2}$ peak from the K 2p doublet (blue-filled components in Figure 1) appears at 294.2 eV so that it is only 0.7 eV separated from the $-CF_3$ carbon peak. It was, therefore, essential to first fit the K 2p orbital by adjusting the area ratio ($Area_{2p\ 1/2} = 0.5 \times Area_{2p\ 3/2}$), imposing equal full width at half-maximum (FWHM) band doublet spacing ($\Delta BE_{2p\ (1/2-3/2)}$ = 2.75 eV). Second, an unconstrained C 1s component was added. Note also that for the analysis of this reference compound, a single linear background for both K 2p and C 1s regions was used, but for a multicompound sample (*i.e.*, for SEI analysis), it may be necessary to use a specific background for each region. To confirm the baseline accuracy, one could additionally fit the K 2s orbital and check that K 2p and K 2s regions lead to equal atomic percentages.

Finally, iteration monitoring during XPS core spectra acquisition showed that $KPF_6$, $KBF_4$, and KTFSI compounds were stable under an X-ray beam, while KFSI compounds suffered damages. As reported in the literature, the weak S−F bonds[20] are broken under the X-ray beam, which leads to new S 2p and F 1s components at lower binding energy, whose intensity increased over iterations. The XPS core spectra for KFSI in Figure 1 were obtained at the beginning of the salt degradation so that degradation product peaks were negligible. In the case of SEI analysis of cycled electrodes, which often requires long-time analysis, it could thus be impossible to identify SEI's compounds from X-ray beam-degraded products. Therefore, for SEI analysis, it is recommended to perform (i) quick degradation tests using few short-time iterative scans to identify the core levels affected by possible X-ray beam degradation (*i.e.*, evolving peaks over iteration), (ii) full analysis on at least two different "fresh" areas (for reproducibility) still using short-time iterations, and (iii) sum the first nonevolving iteration scans for each beam-sensitive core level.

**SEI's Reference Compounds.** Products from salt and solvent degradation (*i.e.*, SEI compounds) are typically inorganic compounds such as MF, $M_2CO_3$, or MOH and organic compounds such as ROM, $RCO_2M$, or $ROCO_2M$, with M being Li, Na, or K and R being an alkyl chain. The formation of these compounds depends on experimental storage/cycling conditions, which are not discussed in this study.

*Inorganic Compounds.* Figure 2 shows the F 1s XPS core spectra of MF compounds. Based on the initial state effect in relation to the ionic charge, a binding energy shift was observed between KF, NaF, and LiF with peaks located at 684.2, 684.8, and 685.1 ± 0.1 eV, respectively. Figure 3 shows the C 1s and O 1s XPS core spectra of $M_2CO_3$ compounds. In the O 1s core spectra, a peak was observed at 530.4, 531.1, and 531.8 ± 0.1 eV, attributed to $-CO_3$ groups for $K_2CO_3$, $Na_2CO_3$, and $Li_2CO_3$, respectively. The corresponding C 1s peak was observed at 288.6, 289.4, and 290.1 ± 0.1 eV. The shift toward low binding energies for C 1s and O 1s, as the alkali's atomic number increases, has already been reported in the literature[21] and is further discussed in Figure 5.

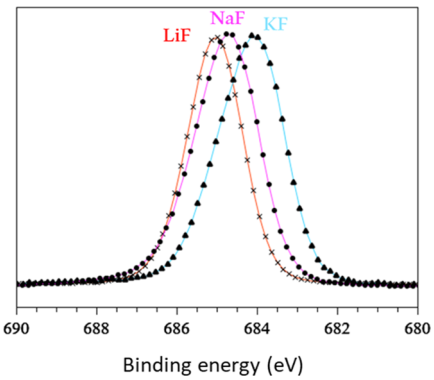



**Figure 2.** F 1s XPS core spectra of lithium fluoride (red cross), sodium fluoride (pink point), and potassium fluoride (blue triangle). Intensities were maximized for better comparison.

Figure 4 shows the O 1s XPS core spectra of MOH compounds. For NaOH and LiOH, peaks were observed at 529.8 ± 0.1 and 531.1 ± 0.1 eV, as also reported in the literature.[12,22] For KOH, the O 1s peak was observed at 529.4 ±


https://doi.org/10.1021/acsaem.1c02400
ACS Appl. Energy Mater. XXXX, XXX, XXX−XXX

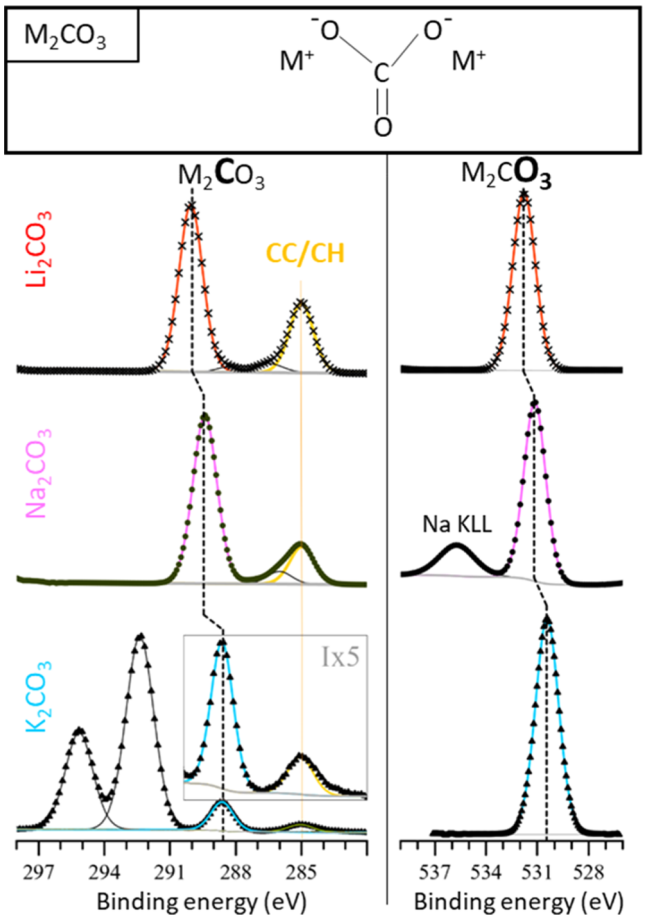



**Figure 3.** C 1s (left) and O 1s (right) XPS core spectra of $Li_2CO_3$ (red cross), $Na_2CO_3$ (pink point), and $K_2CO_3$ (blue triangle). Intensities were maximized for better comparison.

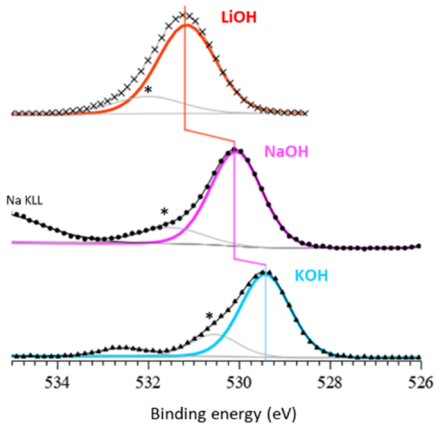



**Figure 4.** O 1s XPS core-level spectra of LiOH (red cross), NaOH (pink point), and KOH (blue triangle). Intensities were maximized for better comparison. An asterisk indicates that these peaks are attributed to $M_2CO_3$ impurities.

0.1 eV. Note that characteristic peaks of $M_2CO_3$ were identified at 288.7−530.5 ± 0.1, 289.7−531.4 ± 0.1, and 289.9−532.0 ± 0.1 eV for M being K, Na, and Li, respectively. This is explained by impurities formed by the reactive surface of such a MOH compound when stored under air (*i.e.*, commercially). This was confirmed by exposing a KOH pellet prepared from the KOH powder (initially ground in a mortar) to air for 1 week, for which a much higher amount of $K_2CO_3$ was observed (Figure S2). Nevertheless, the presence of $K_2CO_3$ confirms that the binding energy values for KOH are correctly estimated to be ±0.1 eV.

Figure 5 shows a schematic representation of the first ionization potential ($IP_1$) effect on the binding energy value

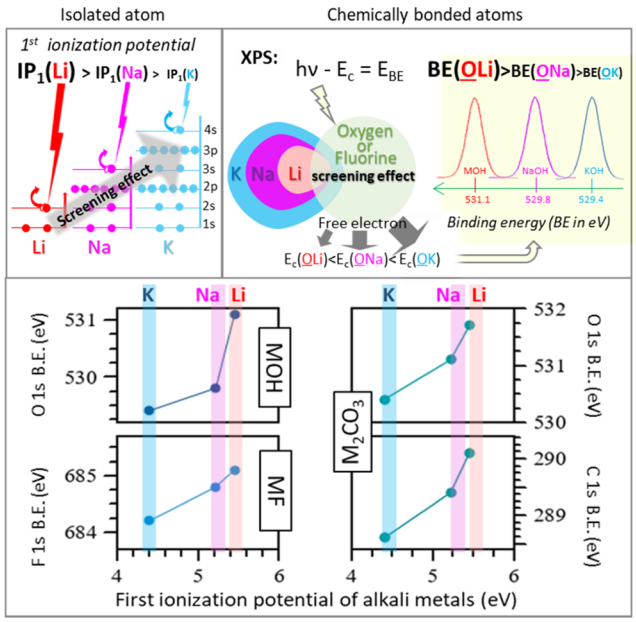



**Figure 5.** Schematic representation of the first ionization potential effect on the binding energy value for the alkali metals (top) as well as binding energy (eV) evolution of MF, MOH, and $M_2CO_3$ XPS components as a function of the first ionization potential of alkali metals (bottom). The binding energy value range is ±0.1 eV for all components.

for the alkali metals (top) as well as the binding energy evolution of MF, MOH, and $M_2CO_3$ XPS components as a function of the first ionization potential ($IP_1$) of the alkali metals (bottom). For all samples, XPS binding energies decreased when decreasing $IP_1$ (*i.e.*, from Li to K) due to increasing delocalization of valence electron density (*i.e.*, screening effect increases) from a M atom to a F atom for MF, to an O atom for MOH, and to an O atom for $M_2CO_3$, as illustrated on top of Figure 5. In the case of the $M_2CO_3$ compounds, this is associated with an additional delocalization along the M → O bonds (*i.e.*, it increases the negative charge of O that shifts the electron density to the carbon). Thus, the $M_2CO_3$ carbon binding energy is also shifted to much lower binding energy values from $Li_2CO_3$ (290.1 ± 0.1 eV) to $K_2CO_3$ (288.6 ± 0.1 eV), in agreement with the literature.[21] Note that the C atom of $K_2CO_3$ was thus observed at the same binding energy of typical $RCO_2Li$ compounds,[23,24] which clearly highlights the need for K-based reference compounds to enable reliable XPS analysis of the SEI in KIBs.

*Organic Compounds.* Figure 6 shows the K 2p−C 1s and O 1s XPS core spectra of $CH_3OCO_2K$, $CH_3CH_2CO_2K$, $K_2C_2O_4$, $CH_3CH_2OK$, and $CH_3OK$ compounds. For $CH_3OCO_2K$, the C 1s core spectrum showed two peaks with equal areas at 286.3 ± 0.1 and 289.4 ± 0.1 eV, attributed to the carbon in a $CH_3O-$ and $-OCO_2K$ environment, respectively. The corresponding O 1s spectrum showed two components with a 1/2 ratio at 532.9 ± 0.1 and 531.1 ± 0.1 eV, attributed to the oxygen in $CH_3O-$ and $-CO_2K$, respectively. For information, the $CH_3OCO_2Li$ counterpart showed components at 286.8 ± 0.1 eV ($CH_3O-$), 290.1 ± 0.1 eV ($-OCO_2K$), 533.3 ± 0.1 eV


https://doi.org/10.1021/acsaem.1c02400
ACS Appl. Energy Mater. XXXX, XXX, XXX−XXX

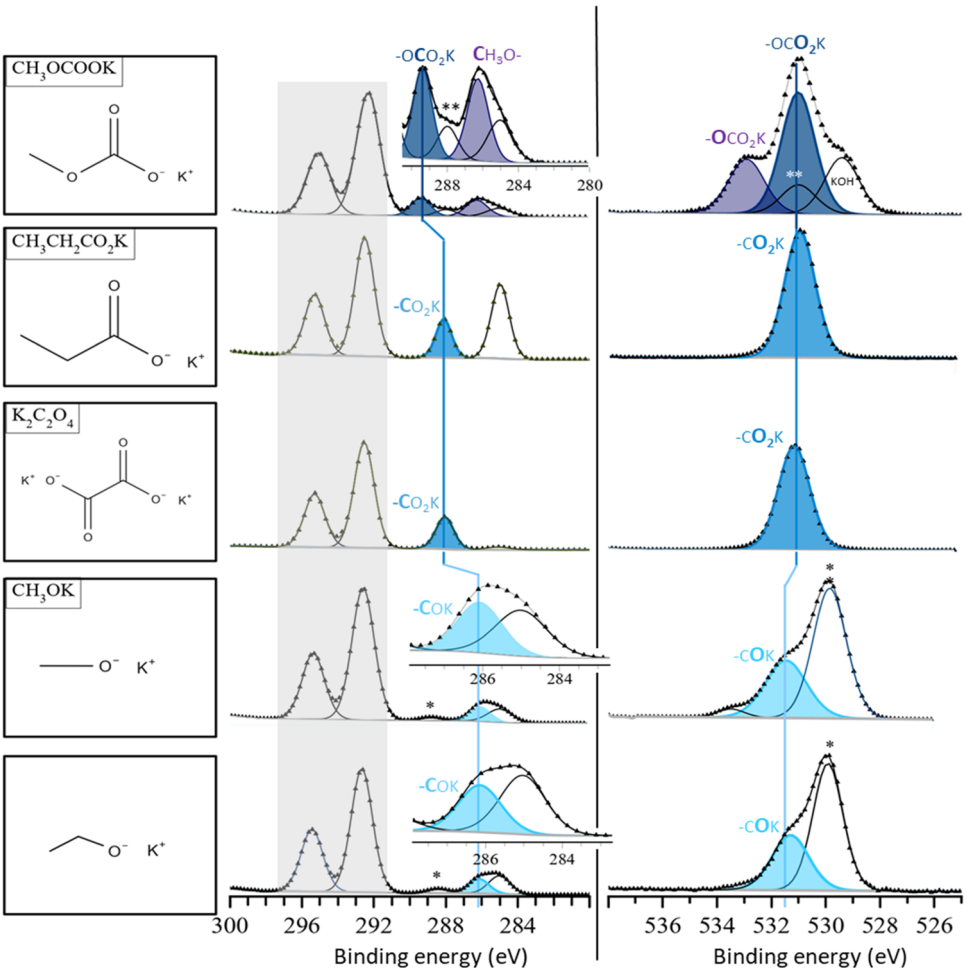



**Figure 6.** K 2p−C 1s (left) and O 1s (right) XPS core-level spectra for $CH_3OCO_2K$, $CH_3CH_2CO_2K$, $K_2C_2O_4$, $CH_3CH_2OK$, and $CH_3OK$ compounds. For $CH_3CH_2OK$ and $CH_3OK$, $K_2CO_3$ was also observed (*) as it is used as a stabilizer. For $CH_3OCO_2K$, $-CO_2K$ impurities were observed (**) in addition to KOH.

($CH_3O-$), and 531.8 ± 0.1 eV ($-CO_2Li$).[13,23,24] Therefore, the K compound leads to lower binding energy (−0.5 eV on average) compared to the Li one, highlighting the effect of the lower ionization potential of K. Note that additional peaks (marked by an * in Figure 6) were observed at 288.0 ± 0.1 and 531.1 ± 0.1 eV (this latter is based on XPS quantification), attributed to $-CO_2K$ compound impurities such as $K_2C_2O_4$ or $RCO_2K$. The peak at 529.4 ± 0.1 eV is attributed to KOH impurities. Both $K_2C_2O_4$/$RCO_2K$ and KOH impurities are due to the absence of purification after the synthesis process of this compound. However, the growth of these additional peaks during acquisition while the $CH_3OCO_2K$ peaks decreased suggests that these impurities are also degradation products under the action of an X-ray beam (Figure S3).

The C 1s XPS core spectra of $CH_3CH_2CO_2K$ and $K_2C_2O_4$ show one peak at 288.1 ± 0.1 eV, attributed to a carbon in a $-CO_2K$ environment, while the corresponding O 1s peak was observed at 531.1 ± 0.1 eV. Note that no binding energy difference was thus observed between oxygen in a $-CO_2K$ environment ($CH_3CH_2CO_2K$/$K_2C_2O_4$) and oxygen in a $-OCO_2K$ environment ($CH_3OCO_2K$). The C 1s XPS core spectra of $CH_3OK$ and $CH_3CH_2OK$ show one peak at 286.1 ± 0.1 eV, attributed to carbon in a −COK environment, while the corresponding O 1s peak was observed at 531.3 ± 0.1 eV. Note that for both $CH_3OK$ and $CH_3CH_2OK$, the presence of $K_2CO_3$ was observed as it is used as a stabilizer for these commercial compounds. Also, note the presence of KOH impurities. Note that a slight O 1s binding energy difference (about 0.4 eV) was observed between the −COK and $-CO_2K$/$-OCO_2K$ environments. It is thus proposed that for SEI analysis, a single O 1s component (with a larger FWHM) could be used to represent these different environments. Finally, note that for $CH_3CH_2CO_2K$ and $CH_3CH_2OK$, the $CH_x$ environment was observed at 285.0 ± 0.1 eV in good correlation with the expected atomic percentage (see Table S2).

As previously mentioned, for XPS analysis of SEI in KIB, one should not rely on the LiB literature for peak assignment. Moreover, to avoid the calibration method issue and/or the charging effect between studies, the relative binding energies or ΔBE, *i.e.*, the binding energy difference between core-level components (Table S3) can be used in addition to the absolute binding energies (Table S2) so that more reliable SEI analysis can be obtained. Figure 7 thus summarizes the relative (red-written labels) and absolute (values read on axes) binding energies for the KIB electrolyte salts (in yellow) and the K-based reference compounds (organic in blue and inorganic in orange), as obtained in this work. Commonly used electrode additives (binders and carbon black) have also been reported for information (gray color), based on previous work.[23,25−29]


https://doi.org/10.1021/acsaem.1c02400
ACS Appl. Energy Mater. XXXX, XXX, XXX−XXX

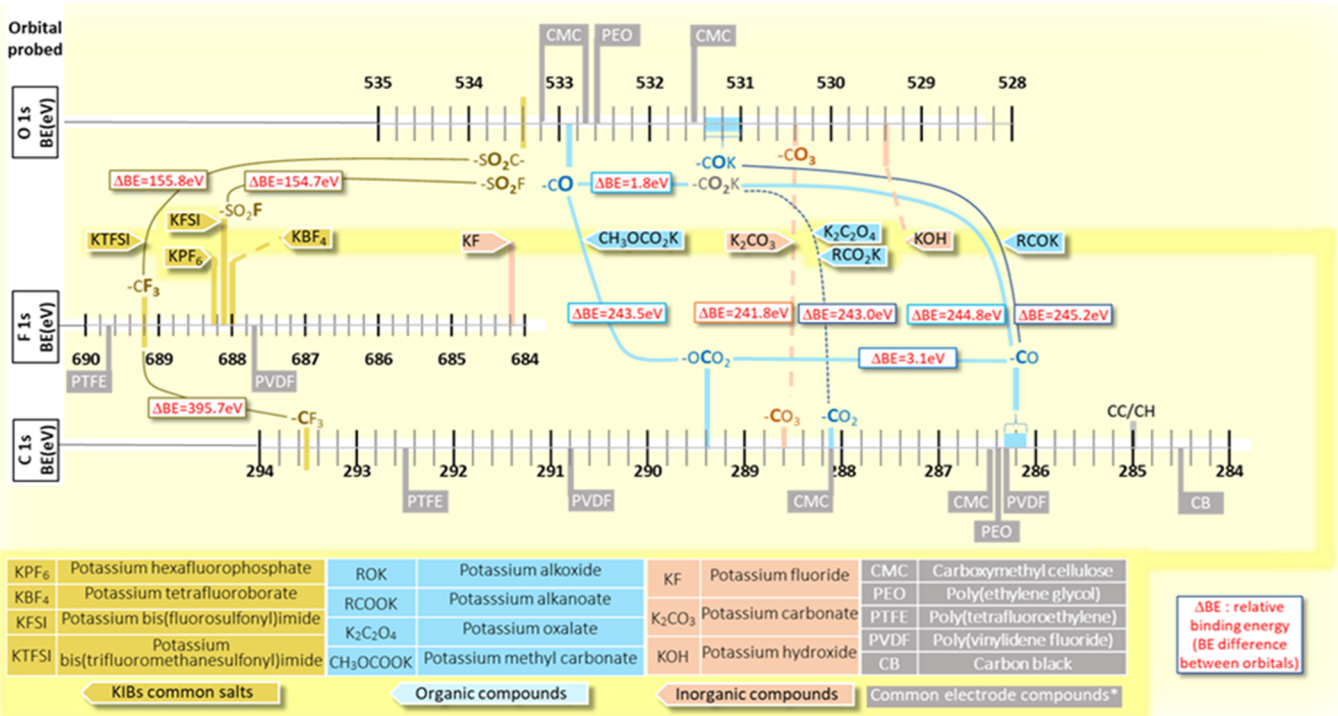



**Figure 7.** O 1s (top axis), F 1s (middle axis), and C 1s (bottom axis) absolute binding energies (eVs) of KIB electrolyte salts (in yellow color), K-based reference compounds (organic in blue color and inorganic in orange color), and commonly used electrode additives (binders and carbon black in gray color, as reported in the literature). For KIB SEI's compounds and KIB common salts, relative binding energies between represented orbitals are also given in red-written labels.

## CONCLUSIONS

K-ion battery (KIB) performance is governed by the electrolyte reactivity, *i.e.*, by the SEI formation from the salt and solvent degradation during storage/cycling. XPS analysis of the SEI is thus of great importance but remains based on Li-ion and Na-ion literature so far. Therefore, the present work provides a rather complete XPS database of commercial K-based reference compounds. The effect of the much lower first ionization potential of K compared to Na and Li was clearly observed for the inorganic compounds $M_2CO_3$, MF, and MOH (M = Li, Na, or K). For instance, the C 1s peak of $K_2CO_3$ was observed at 288.6 ± 0.1 eV compared to 289.4 and 290.1 ± 0.1 eV for $Na_2CO_3$ and $Li_2CO_3$, respectively. Note that such an extremely low binding energy value for the C 1s peak of $K_2CO_3$ is typical of the C 1s peak for $RCO_2Li$ compounds. The analysis of organic K-based compounds such as ROCOOK, $RCO_2K$, and ROK is also provided for the first time. This work also provides relative binding energy values, ΔBE, *i.e.*, the binding energy difference between core-level components in addition to the absolute binding energies to further help analyzing SEI. Overall, this work will thus help researchers to get reliable SEI interpretation in KIBs, which should lead to a better understanding/improvement of KIB cell performance and lifetime.

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsaem.1c02400.

Tables including the supplier name and the purity grade of the reference powder samples analyzed in this work; binding energy and experimental/theoretical atomic percentage for the M-based reference compounds (M = K or Li); relative binding energies ΔBE for M-based reference compounds; and XPS core-level spectra figures including M-based salts, $K_2CO_3$-KOH sample, and $CH_3OCO_2K$ XPS core spectra evolution under the X-ray beam (PDF)

## AUTHOR INFORMATION


### Corresponding Authors

**Lénaïc Madec** − *Universite de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, Institut des Sciences Analytiques et de Physicochimie pour l'Environnement et les Matériaux/CNRS, UMR5254, 64000 Pau, France; Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), CNRS FR3459, 80039 Amiens, France;* orcid.org/0000-0002-7681-1681; Email: lenaic.madec@univ-pau.fr

**Hervé Martinez** − *Universite de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, Institut des Sciences Analytiques et de Physicochimie pour l'Environnement et les Matériaux/CNRS, UMR5254, 64000 Pau, France; Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), CNRS FR3459, 80039 Amiens, France;* Email: herve.martinez@univ-pau.fr

### Author

**Laure Caracciolo** − *Universite de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, Institut des Sciences Analytiques et de Physicochimie pour l'Environnement et les Matériaux/CNRS, UMR5254, 64000 Pau, France*

Complete contact information is available at: https://pubs.acs.org/10.1021/acsaem.1c02400

### Author Contributions

All authors have given approval to the final version of the manuscript.

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ ACKNOWLEDGMENTS

The project leading to this publication has received funding from the Excellence Initiative of Université de Pau et des Pays de l'Adour – I-Site E2S UPPA, a French "Investissements d'Avenir" program.

## ■ REFERENCES

(1) Zou, X.; Xiong, P.; Zhao, J.; Hu, J.; Liu, Z.; Xu, Y. Recent Research Progress in Non-Aqueous Potassium-Ion Batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 26495−26506.

(2) Wang, H.; Zhai, D.; Kang, F. Solid Electrolyte Interphase (SEI) in Potassium Ion Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13*, 4583−4608.

(3) Hosaka, T.; Kubota, K.; Hameed, A. S.; Komaba, S. Research Development on K-Ion Batteries. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 6358−6466.

(4) Wang, B.; Peng, Y.; Yuan, F.; Liu, Q.; Sun, L.; Zhang, P.; Wang, Q.; Li, Z.; Wu, Y. A. A Comprehensive Review of Carbons Anode for Potassium-Ion Battery: Fast Kinetic, Structure Stability and Electrochemical. *J. Power Sources* **2021**, *484*, No. 229244.

(5) Wu, Y.; Zhao, H.; Wu, Z.; Yue, L.; Liang, J.; Liu, Q.; Luo, Y.; Gao, S.; Lu, S.; Chen, G.; Shi, X.; Zhong, B.; Guo, X.; Sun, X. Rational Design of Carbon Materials as Anodes for Potassium-Ion Batteries. *Energy Storage Mater.* **2021**, *34*, 483−507.

(6) Wu, Z.; Zou, J.; Chen, S.; Niu, X.; Liu, J.; Wang, L. Potassium-Ion Battery Cathodes: Past, Present, and Prospects. *J. Power Sources* **2021**, *484*, No. 229307.

(7) Liao, J.; Hu, Q.; He, X.; Mu, J.; Wang, J.; Chen, C. A Long Lifespan Potassium-Ion Full Battery Based on KVPO4F Cathode and VPO4 Anode. *J. Power Sources* **2020**, *451*, No. 227739.

(8) Kim, H.; Tian, Y.; Ceder, G. Origin of Capacity Degradation of High-Voltage KVPO 4 F Cathode. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167*, No. 110555.

(9) Caracciolo, L.; Madec, L.; Petit, E.; Gabaudan, V.; Carlier, D.; Croguennec, L.; Martinez, H. Electrochemical Redox Processes Involved in Carbon-Coated KVPO 4 F for High Voltage K-Ion Batteries Revealed by XPS Analysis. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167*, No. 130527.

(10) Madec, L.; Ellis, L. D. Exploring Interactions between Electrodes in Li[Ni x Mn y Co 1-Xy]O 2 /Graphite Cells through Electrode/Electrolyte Interfaces Analysis. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A3718−A3726.

(11) Madec, L.; Gabaudan, V.; Gachot, G.; Stievano, L.; Monconduit, L.; Martinez, H. Paving the Way for K-Ion Batteries: Role of Electrolyte Reactivity through the Example of Sb-Based Electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 34116−34122.

(12) Wooda, K. N.; Teetera, G. XPS on Li Battery Related Compounds: Analysis of Inorganic Sei Phases and a Methodology for Charge Correction. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1*, 4493−4504.

(13) Dedryvère, R.; Gireaud, L.; Grugeon, S.; Laruelle, S.; Tarascon, J. M.; Gonbeau, D. Characterization of Lithium Alkyl Carbonates by X-Ray Photoelectron Spectroscopy: Experimental and Theoretical Study. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15868−15875.

(14) Fingerle, M.; Späth, T.; Schulz, N.; Hausbrand, R. Adsorption of Ethylene Carbonate on Lithium Cobalt Oxide Thin Films: A Synchrotron-Based Spectroscopic Study of the Surface Chemistry. *Chem. Phys.* **2017**, *498−499*, 19−24.

(15) Leroy, S.; Martinez, H.; Dedryvère, R.; Lemordant, D.; Gonbeau, D. Influence of the Lithium Salt Nature over the Surface Film Formation on a Graphite Electrode in Li-Ion Batteries: An XPS Study. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 4895−4905.

(16) Greczynski, G.; Hultman, L. X-Ray Photoelectron Spectroscopy: Towards Reliable Binding Energy Referencing. *Prog. Mater. Sci.* **2020**, *107*, No. 100591.

(17) Engelhard, M. H.; Baer, D. R.; Herrera-Gomez, A.; Sherwood, P. M. A. Introductory Guide to Backgrounds in XPS Spectra and Their Impact on Determining Peak Intensities. *J. Vac. Sci. Technol., A* **2020**, *38*, No. 063203.

(18) Hosaka, T.; Kubota, K.; Hameed, A. S.; Komaba, S. Research Development on K-Ion Batteries. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 6358−6466.

(19) Il'Inchik, E. A. Standards for X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Boron Compounds. *J. Appl. Spectrosc.* **2008**, *75*, 883−891.

(20) Shkrob, I. A.; Marin, T. W.; Zhu, Y.; Abraham, D. P. Why Bis(Fluorosulfonyl)Imide Is a "Magic Anion" for Electrochemistry. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 19661−19671.

(21) Shchukarev, A. V.; Korolkov, D. V. XPS Study of Group IA Carbonates. *Open Chem.* **2004**, *2*, 347−362.

(22) Dupin, J. C.; Gonbeau, D.; Vinatier, P.; Levasseur, A. Systematic XPS Studies of Metal Oxides, Hydroxides and Peroxides. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 1319−1324.

(23) Gieu, J.-B.; Courrèges, C.; Ouatani, L.; El Tessier, C.; Martinez, H. Influence of Vinylene Carbonate Additive on the Li 4 Ti 5 O 12 Electrode/Electrolyte Interface for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A1314−A1320.

(24) Gieu, J. B.; Courrèges, C.; El Ouatani, L.; Tessier, C.; Martinez, H. Temperature Effects on Li4Ti5O12 Electrode/Electrolyte Interfaces at the First Cycle: A X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Scanning Auger Microscopy Study. *J. Power Sources* **2016**, *318*, 291−301.

(25) Girardeaux, C.; Pireaux, J.-J. Analysis of Poly(Tetrafluoroethylene) (PTFE) by XPS. *Surf. Sci. Spectra* **1996**, *4*, 138−141.

(26) Chang, L. S.; Wu, H. C.; Lin, Y. C.; Su, C. Y.; Pan, J. P. XPS Study on the STOBA Coverage on Li(Ni0.4Co0.2Mn0.4)O2 Oxide in Pristine Electrodes. *Surf. Interface Anal.* **2017**, *49*, 1017−1022.

(27) Zhang, F.; Dou, J.; Zhang, H. Mixed Membranes Comprising Carboxymethyl Cellulose (as Capping Agent and Gas Barrier Matrix) and Nanoporous ZIF-L Nanosheets for Gas Separation Applications. *Polymers* **2018**, *10*, No. 1340.

(28) Gieu, J. B.; Winkler, V.; Courrèges, C.; El Ouatani, L.; Tessier, C.; Martinez, H. New Insights into the Characterization of the Electrode/Electrolyte Interfaces within LiMn2O4/Li4Ti5O12 Cells, by X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Scanning Auger Microscopy and Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 15315−15325.

(29) Louette, P.; Bodino, F.; Pireaux, J.-J. Poly(Ethylene Oxide) (PEO) XPS Reference Core Level and Energy Loss Spectra. *Surf. Sci. Spectra* **2005**, *12*, 59−63.



https://doi.org/10.1021/acsaem.1c02400
ACS Appl. Energy Mater. XXXX, XXX, XXX−XXX

# SUPPORTING INFORMATION

## XPS analysis of K-based reference compounds to allow reliable studies of solid electrolyte interphase in K-ion batteries.

Laure Caracciolo,[a] Lénaïc Madec,[a,b,*] Hervé Martinez[a,b,*]

[a] Universite de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, Institut des Sciences Analytiques et de Physicochimie pour l'Environnement et les Matériaux/CNRS, UMR5254, 64000, Pau, France

[b] Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), CNRS FR3459, 33 Rue Saint Leu, 80039 Amiens Cedex, France

* Corresponding authors: lenaic.madec@univ-pau.fr, herve.martinez@univ-pau.fr

**Table S1.** Supplier name and purity grade of the reference powder samples analyzed in this work. The $CH_3OCOOK$ compounds was obtained by stirring $CH_3OK$ (Alfa aesar, ≥90%) in dimethyl carbonate (Merck, anhydrous, ≥99%) with a 1:1 mol ratio for 12h. The obtained precipitate was simply dried under vacuum at room temperature for 6h with no further purification.

| Compound | | Supplier | Purity |
|---|---|---|---|
| Potassium hexafluorophosphate | $KPF_6$ | Merck | ≥99% |
| Sodium hexafluorophosphate | $NaPF_6$ | Sigma Aldrich | 98% |
| Lithium hexafluorophosphate | $LiPF_6$ | Merck | ≥99.99% |
| Potassium tetrafluoroborate | KBF4 | Merck | 99.99% |
| Sodium tetrafluoroborate | NaBF4 | Merck | ≥98.0% |
| Lithium tetrafluoroborate | LiBF4 | Merck | 99.99% |
| Potassium bis(fluorosulfonyl)imide | KFSI | Solvionic | 99.9 % |
| Sodium bis(fluorosulfonyl)imide | NaFSI | Solvionic | 99.7% |
| Lithium bis(fluorosulfonyl)imide | LiFSI | TCI | >98.0% |
| Potassium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide | KTFSI | Sigma aldrich | 97 % |
| Sodium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide | NaTFSI | Solvionic | 99.5% |
| Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide | LiTFSI | Solvionic | 99.9 % |
| Potassium fluoride | KF | Acros organics | 99% |
| Sodium fluoride | NaF | Alfa Aesar | >99% |
| Lithium fluoride | LiF | Merck | >99.98% |
| Potassium carbonate | $K_2CO_3$ | Merck | ≥ 99.0 % |
| Sodium carbonate | $Na_2CO_3$ | Alfa aesar | >98.0% |
| Lithium carbonate | $Li_2CO_3$ | Merck | ≥99% |
| Potassium hydroxide | KOH | VWR prolabo | ≥85% |
| Sodium hydroxide | NaOH | VWR prolabo | ≥98.5% |
| Lithium hydroxide | LiOH | Merck | 98% |
| Potassium methoxide | $CH_3OK$ | Alfa Aesar | ≥90% |
| Potassium ethoxide | $CH_3CH_2OK$ | Alfa Aesar | 95% |
| Potasssium acetate | $CH_3CH_2COOK$ | Merck | ≥99% |
| Potassium oxalate | $K_2C_2O_4 . H_2O$ | Merck | ≥98.5% |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Potassium methyl carbonate | $CH_3OCOOK$ | Homemade synthesis | |

**Table S2** Binding energy (eV) and experimental/theoretical atomic percentage (At.%) for the Li-, Na- and K-based commercial reference compounds. Note that At.% for carbon contamination (CC/CH and -CO) were neglected here but are <5% for all compounds. Note also that for $MPF_6$, $MBF_4$ and MTFSI compounds (M = K, Li or Na), impurities (MF) accounts for about 5/9/20%, 0/0/21% and 0/0/5%, respectively. For $NaPF_6$, $-PO_x$ environment was detected and accounts for 8 %. $K_2CO_3$ impurities were detected for MOH (M = K, Li or Na), $CH_3OK$, $CH_3CH_2OK$ and $CH_3OCOOK$ compounds and account for about 20 %. KOH (about 20 %) was also detected for $CH_3OCOOK$.

| | K 2p or Na 1s or Li 1s | | C 1s | | O 1s | | F 1s | | P 2p | | N 1s | | S 2p | | B 1s | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Compound** | BE | At.% exp/theo | BE | At.% exp/theo | BE | At.% exp/theo | BE | At.% exp/theo | BE | At.% exp/theo | BE | At.% exp/theo | BE | At.% exp/theo | BE | At.% exp/theo |
| **$KPF_6$** | 295.0 | 13/12.5 | | | | | 688.2 | 74/75 | 138.1 | 13/12.5 | | | | | | |
| **$NaPF_6$** | 1073.2 | 15/12.5 | | | | | 688.1 | 73/75 | 138.2 | 12/12.5 | | | | | | |
| **$LiPF_6$** | 58.4 | 15/12.5 | | | | | 688.1 | 72/75 | 138.3 | 13/12.5 | | | | | | |
| **KBF4** | 294.5 | 19/20 | | | | | 688.0 | 64/60 | | | | | | | 196.2 | 18/20 |
| **NaBF4** | 1073.2 | 18/20 | | | | | 688.0 | 65/60 | | | | | | | 196.2 | 17/20 |
| **LiBF4** | 57.7 | 20/20 | | | | | 688.0 | 64/60 | | | | | | | 196.2 | 16/20 |
| **KFSI** | 293.7 | 14/10 | | | 533.4 | 37/40 | 688.1 | 19/20 | | | 400.0 | 10/10 | 170.3 | 20/20 | | |
| **NaFSI** | 1072.3 | 10/10 | | | 533.3 | 40/40 | 688.2 | 24/20 | | | 400.1 | 6/10 | 170.4 | 20/20 | | |
| **LiFSI** | 56.8 | 15/10 | | | 533.3 | 38/40 | 688.0 | 18/20 | | | 400.0 | 10/10 | 170.3 | 19/20 | | |
| **KTFSI** | 294.2 | 8/6 | 293.5 | 11/12.5 | 533.4 | 23/25 | 689.2 | 39/37.5 | | | 400.2 | 6/6 | 169.8 | 13/12.5 | | |
| **NaTFSI** | 1072.7 | 8/6 | 293.5 | 11/12.5 | 533.5 | 23/25 | 689.2 | 38/37.5 | | | 400.2 | 6/6 | 169.9 | 13/12.5 | | |
| **LiTFSI** | 57.0 | 10/6 | 293.5 | 11/12.5 | 533.5 | 23/25 | 689.2 | 37/40 | | | 400.3 | 6/6 | 170.0 | 13/12.5 | | |
| **KF** | 293.7 | 54/50 | | | | | 684.2 | 46/50 | | | | | | | | |
| **NaF** | 1071.2 | 50/50 | | | | | 684.8 | 50/50 | | | | | | | | |
| **LiF** | 56.2 | 53/50 | | | | | 685.1 | 47/50 | | | | | | | | |
| **$K_2CO_3$** | 292.4 | 38/33 | 288.6 | 14/17 | 530.4 | 44/50 | | | | | | | | | | |
| **$Na_2CO_3$** | 1071.0 | 36/33 | 289.4 | 17/17 | 531.1 | 47/50 | | | | | | | | | | |
| **$Li_2CO_3$** | 55.3 | 37/33 | 290.1 | 16/17 | 531.8 | 47/50 | | | | | | | | | | |
| **KOH** | 292.1 | 55/50 | | | 529.4 | 45/50 | | | | | | | | | | |
| **NaOH** | 1070.1 | 58/50 | | | 529.8 | 42/50 | | | | | | | | | | |
| **LiOH** | 54.8 | 55/50 | | | 531.1 | 45/50 | | | | | | | | | | |
| **$CH_3OK$** | 292.6 | 38/33 | 286.1 | 31/33 | 531.4 | 31/33 | | | | | | | | | | |
| **$CH_3CH_2OK$** | 292.7 | 25/25 | 285.0<br>286.1 | 31/25<br>22/25 | 531.3 | 22/25 | | | | | | | | | | |
| **$CH_3CH_2COOK$** | 292.5 | 17/17 | 285.0<br>288.1 | 35/33<br>16/17 | 531.0 | 32/33 | | | | | | | | | | |
| **$K_2C_2O_4$** | 292.5 | 30/25 | 288.1 | 24/25 | 531.2 | 46/45 | | | | | | | | | | |
| **$CH_3OCOOK$** | 292.1 | 17/17 | 286.3<br>289.4 | 17/17<br>17/17 | 531.1<br>532.9 | 33/33<br>17/17 | | | | | | | | | | |

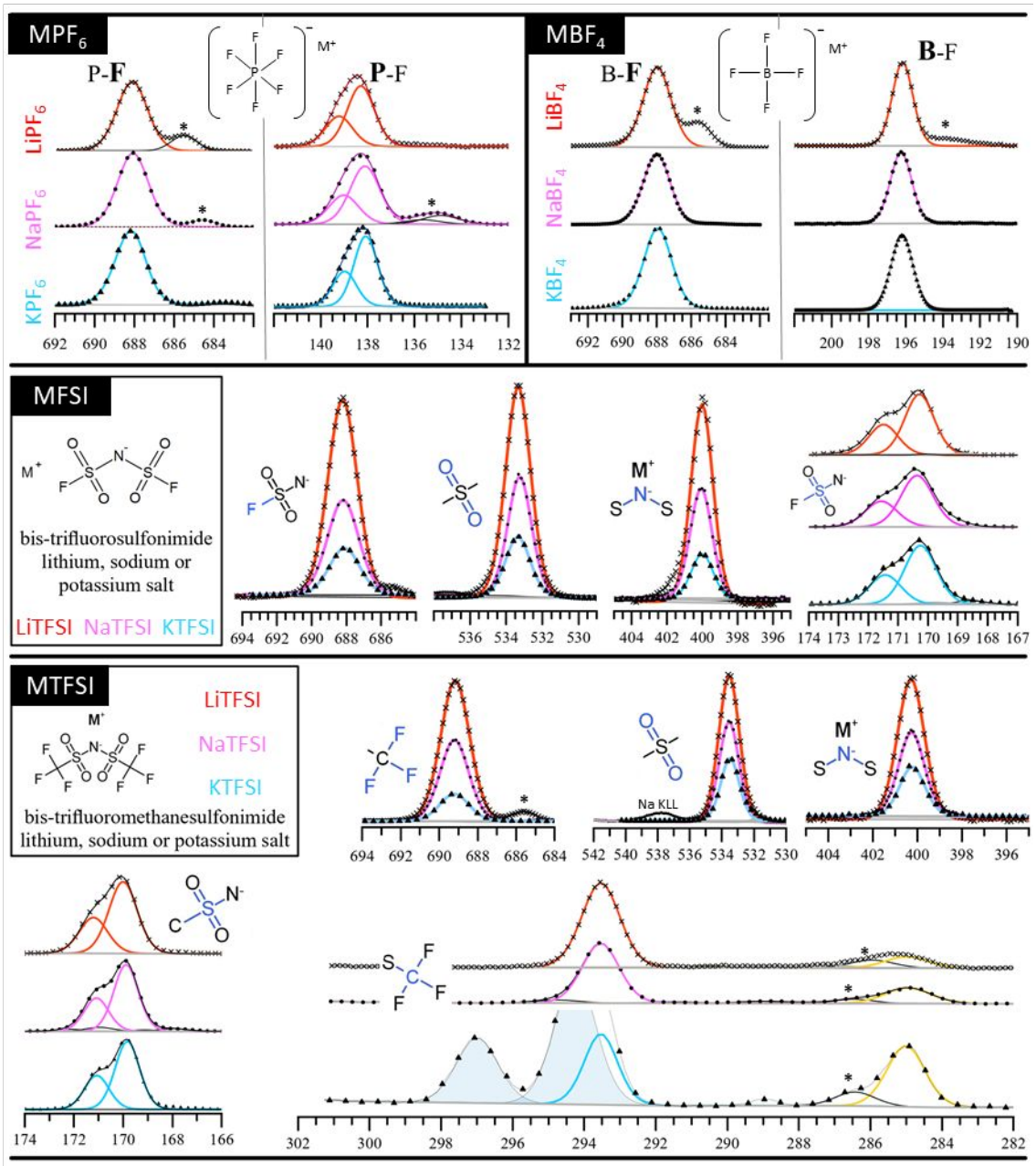



**Fig. S1** XPS core level spectra for the lithium (red-cross), sodium (pink-point), and potassium (blue-triangle) electrolyte salts $MPF_6$ (top left), $KBF_4$ (top right), KFSI (middle) and KTFSI (bottom). Abscissa correspond to the binding energy (eV). Intensity were adjusted for better comparison. *These peaks are attributed to impurities (MF for $MPF_6$, $MBF_4$ and MTFSI as well as $K_2CO_3$ for MTFSI and -$PO_x$ environment for $NaPF_6$.

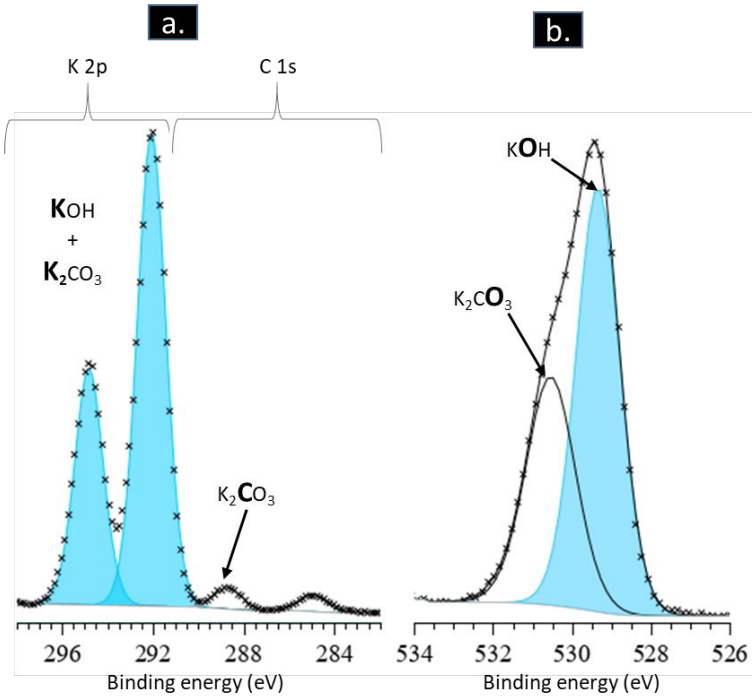



**Fig. S2** a) K 2p-C 1s and b) O 1s XPS core level spectra of a $K_2CO_3$-KOH sample. This sample was prepared by aging a KOH pellet (KOH powder grinded in a mortar then compressed) for 1 week under air so that $K_2CO_3$ was formed at its reactive surface.

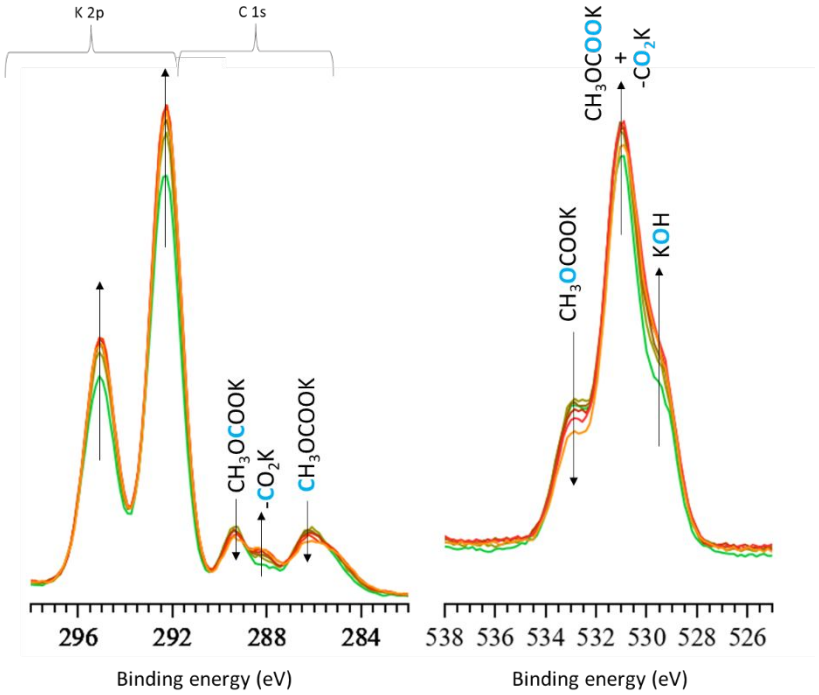



**Fig. S3** Evolution of the K 2p-C 1s (left) and O 1s (right) XPS core spectra of the $CH_3OCO_2K$ compound under the X-ray beam (from green to orange). Up and down arrows indicate an increase or decrease in component intensity, respectively. $K_2C_2O_4$/$RCO_2K$ (-$CO_2K$ components) and KOH impurities increased during acquisition.

**Table S3** Relative binding energies ΔBE (in eV) for Li-, Na- and K-based commercial reference compounds. Each value give the binding energy difference between the relevant core level components. Pink and red corresponds to sodium and lithium reference compounds, respectively. *Li, Na, K, B, P and S are abbreviations for Li 1s, Na 1s, K $2p^{3/2}$, B 1s, P $2p^{3/2}$ and S $2p^{3/2}$. **For clarity, only C-$O_x$ components are reported. Data of this table are summarized in **Fig. 7**.

| compound | C1s ⟷ ΔBE ⟷ O1s | ⟷ ΔBE ⟷ Li/Na/K* | ⟷ ΔBE ⟷ F1s | ⟷ ΔBE ⟷ B/P/S* | ⟷ ΔBE ⟷ N1s |
|---|---|---|---|---|---|
| $KPF_6$ | | | 393.2 | 550.1 | |
| $NaPF_6$ | | | 385.1 | 549.9 | |
| $LiPF_6$ | | | 629.7 | 549.8 | |
| KBF4 | | | 393.5 | 491.8 | |
| NaBF4 | | | 385.2 | 491.8 | |
| LiBF4 | | | 630.3 | 491.8 | |
| KFSI | | 239.7 | 394.4 | 517.8 | 229.7 |
| NaFSI | | 539.0 | 384.1 | 517.8 | 229.7 |
| LiFSI | | 476.5 | 631.2 | 517.7 | 229.7 |
| KTFSI | 239.9 | 239.2 | 395.0 | 519.4 | 230.4 |
| NaTFSI | 240.0 | 539.2 | 383.5 | 519.3 | 230.3 |
| LiTFSI | 240.0 | 476.5 | 632.2 | 519.2 | 230.3 |
| $K_2CO_3$ | 241.8 | 238.0 | | | |
| $Na_2CO_3$ | 241.7 | 539.9 | | | |
| $Li_2CO_3$ | 241.7 | 476.5 | | | |
| $CH_3OK$ | 245.3 | 238.8 | | | |
| $CH_3CH_2OK$** | 245.2 | 238.6 | | | |
| $CH_3CH_2COOK$** | 242.9 | 238.5 | | | |
| $K_2C_2O_4$ | 243.1 | 238.7 | | | |
| $CH_3OCOOK$** | 243.5 | 240.8 | | | |

### iii. Conclusions

Une étude XPS a été menée afin de connaître l'impact de l'alcalin (Li, Na et K) sur les énergies de liaison absolues et relatives de différents sels de lithium, sodium et potassium couramment utilisés pour les batteries M-ions. De plus, différents composés organiques de la SEI fréquemment cités dans la littérature ont aussi été analysés dans le cas du potassium, ce qui est une avancée par rapport à la littérature. Les résultats ne montrent pas d'impact significatif de l'alcalin concernant les énergies de liaison pour les sels, mais un impact important sur les valeurs des énergies de liaison absolues dans le cas des espèces chimiques composant la SEI. Pour s'affranchir de toute erreur de calibration, les travaux de cette thèse suggèrent de s'appuyer sur les énergies de liaison relatives.

## Conclusions générales

Les différents aspects des protocoles expérimentaux et du traitement des données sur lesquels reposent ces travaux de thèse ont été exposés dans ce chapitre, ainsi que les bases nécessaires à la compréhension et à l'interprétation des données expérimentales obtenues par XPS. Des études XPS détaillées de chaque composant de chaque électrode et des électrodes en elles-mêmes ont été réalisées, ainsi qu'une étude complète sur des sels fréquemment utilisés et des composés attendus de la SEI. Ces références sont indispensables pour éviter toute erreur d'interprétation lors de l'étude des électrodes cyclées.

## Bibliographie


(1) BROWN, I. D. (9 décembre 2009). « Recent Developments in the Methods and Applications of the Bond Valence Model », *Chemical Reviews*, vol. 109, n° 12, p. 6858-6919.

(2) RUSTE, J. (10 mars 2013). « Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement », *Ref : TIP630WEB - « Techniques d'analyse »*.

(3) *Manne Siegbahn - Biographical - NobelPrize.org*, <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1924/siegbahn/biographical/> (consulté le 3 août 2021).

(4) *Kai M. Siegbahn - Facts*, <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1981/siegbahn/facts/> (consulté le 3 août 2021).

(5) HOFMANN, S. (2013). « Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science », vol. 49.

(6) HOLLINGER, G. (1986). « Spectroscopies dephotoélectrons: XPS ouESCA et UPS », *Techniques de l'ingénieur*.

(7) DUC, T. M. (1998). « Analyse de surface par ESCA - Principe et instrumentation », *undefined*.

(8) KOSTKO, O., M. I. JACOBS, B. XU, K. R. WILSON et M. AHMED « Velocity map imaging of inelastic and elastic low energy electron scattering in organic nanoparticles »,.

(9) TANUMA, S., C. J. POWELL et D. R. PENN (mars 2003). « Calculation of electron inelastic mean free paths (IMFPs) VII. Reliability of the TPP-2M IMFP predictive equation », *Surface and Interface Analysis*, vol. 35, n° 3, p. 268-275.

(10) TANUMA, S., C. J. POWELL et D. R. PENN (1 mars 1994). « Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50–2000 eV range », *Surface and Interface Analysis*, vol. 21, n° 3, p. 165-176.

(11) JABLONSKI, A., et C. J. POWELL (1999). « Relationships between electron inelastic mean free paths, effective attenuation lengths, and mean escape depths », *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 100, p. 137-160.

(12) SIEGBAHN, K. 1918-2007 (1967). *ESCA: atomic, molecular and solid state structure studies by means of electron spectroscopy; pres. to the Royal Society of Sciences of Uppsala, Dec. 3rd, 1965*, Almqvist & Wiksell, « Nova acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis ».

(13) KINOSHITASHUICHI, OHTATOSHIAKI et KURODAHARUO (19 avril 2006). « Comments on the Energy Calibration in X-Ray Photoelectron Spectroscopy », *http://dx.doi.org/10.1246/bcsj.49.1149*, vol. 49, n° 4, p. 1149-1150.

(14) GRECZYNSKI, D. G., et P. L. HULTMAN (20 juin 2017). « C 1s Peak of Adventitious Carbon Aligns to the Vacuum Level: Dire Consequences for Material's Bonding Assignment by Photoelectron Spectroscopy », *Chemphyschem*, vol. 18, n° 12, p. 1507.

(15) CROS, A. (1992). « Charging effects in X-ray photoelectron spectroscopy », *Journal of EZectron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 59, p. 1-14.

(16) DEDRYVERE, R., L. GIREAUD, S. GRUGEON, S. LARUELLE, J. M. TARASCON et D. GONBEAU (2005). « Characterization of lithium alkyl carbonates by X-ray photoelectron spectroscopy: Experimental and theoretical study », *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, n° 33, p. 15868-15875.

(17) CASTRO, L., R. DEDRYVERE, M. EL KHALIFI, P. E. LIPPENS, J. BREGER, C. TESSIER et D. GONBEAU (21 octobre 2010). « The spin-polarized electronic structure of LiFePO4 and FePO 4 evidenced by in-lab XPS », *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, n° 41, p. 17995-18000.

(18) HRYHA, E., E. RUTQVIST et L. NYBORG (2012). « Stoichiometric vanadium oxides studied by XPS », *Surface and Interface Analysis*, vol. 44, n° 8, p. 1022-1025.

(19) SILVERSMIT, G., D. DEPLA, H. POELMAN, G. B. MARIN et R. DE GRYSE (2004). « Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V5+ to V0+) », *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 135, n° 2-3, p. 167-175.

(20) JESUS HORTIGÜELA, M., et G. OTERO IRURUETA (2019). *X-ray Photoelectron Spectroscopy A surface characterization technique*, UA Editora Univers….

(21) MÜLLER, J.-O., D. S. SU, U. WILD et R. SCHLÖGL (23 juillet 2007). « Bulk and surface structural investigations of diesel engine soot and carbon black », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, n° 30, p. 4018-4025.

(22) CHENG, W., L.-T. WENG, Y. LI, A. LAU, C. K. CHAN et C.-M. CHAN (2013). « Surface Chemical Composition of Size-Fractionated Urban Walkway Aerosols Determined by X-Ray Photoelectron Spectroscopy », *Aerosol Science and Technology*, vol. 47, n° 10, p. 1118-1124.

(23) O'CONNOR, C. R., M. A. Van SPRONSEN, M. KARATOK, J. BOSCOBOINIK, C. M. FRIEND et M. M. MONTEMORE (20 mai 2021). « Predicting X-ray Photoelectron Peak Shapes: the Effect of Electronic Structure », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 125, n° 19, p. 10685-10692.

(24) DONIACH, S., et M. SUNJIC (1970). « Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals », *JPhC*, vol. 3, n° 2, p. 285-291.

(25) NOZIÈRES, P., et C. T. DE DOMINICIS (15 février 1969). « Singularities in the X-Ray Absorption and Emission of Metals. III. One-Body Theory Exact Solution », *Physical Review*, vol. 178, n° 3, p. 1097.

(26) FUJIMOTO, A., Y. YAMADA, M. KOINUMA et S. SATO (21 juin 2016). « Origins of sp3C peaks in C1s X-ray Photoelectron Spectra of Carbon Materials », *Analytical Chemistry*, vol. 88, n° 12, p. 6110-6114.

(27) JACKSON, S. T., et R. G. NUZZO (1 octobre 1995). « Determining hybridization differences for amorphous carbon from the XPS C 1s envelope », *Applied Surface Science*, vol. 90, n° 2, p. 195-203.

(28) CAMINITI, R., C. M. ROCA, D. BELTRAN-PORTER et A. ROSSI (1 juin 1988). « Amorphous Complexes MM(EDTA)(H2O)4 · 2H2O. LAXS and XPS Investigation of the Local Structure », *Zeitschrift fur Naturforschung - Section A Journal of Physical Sciences*, vol. 43, n° 6, p. 591-596.

(29) KASPERKIEWICZ, J., J. A. KOVACICH et D. LICHTMAN (1 janvier 1983). « XPS studies of vanadium and vanadium oxides », *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 32, n° 2, p. 123-132.

(30) HRYHA, E., E. RUTQVIST et L. NYBORG (1 août 2012). « Stoichiometric vanadium oxides studied by XPS », *Surface and Interface Analysis*, vol. 44, n° 8, p. 1022-1025.

(31) SILVERSMIT, G., D. DEPLA, H. POELMAN, G. B. MARIN et R. DE GRYSE (1 septembre 2006). « An XPS study on the surface reduction of V2O5(0 0 1) induced by Ar+ ion bombardment », *Surface Science*, vol. 600, n° 17, p. 3512-3517.

(32) BIESINGER, M. C. (2017). « Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra »,.

(33) MILOKV, I., H.-H. STREHBLOW, B. NAVINKK' et M. METIKD-HUKOVIC3 (1995). « Electrochemical and Thermal Oxidation of TiN Coatings Studied by XPS », *SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS*, vol. 23, p. 529-539.

(34) A. LOUIS ALLRED (1961). « Electronegativity values from thermochemical data », *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 17, n° 1949, p. 215-221.

(35) SHCHUKAREV, A. V., et D. V. KOROLKOV (2004). « XPS study of group IA carbonates », *Central European Journal of Chemistry*, vol. 2, n° 2, p. 347-362.

(36) GIEU, J.-B., C. COURREGES, L. El OUATANI, C. TESSIER et H. MARTINEZ (2017). « Influence of Vinylene Carbonate Additive on the Li 4 Ti 5 O 12 Electrode/Electrolyte Interface for Lithium-Ion Batteries », *Journal of The*

*Electrochemical Society*, vol. 164, n° 6, p. A1314-A1320.

(37) GIEU, J. B., C. COURREGES, L. EL OUATANI, C. TESSIER et H. MARTINEZ (2016). « Temperature effects on Li4Ti5O12 electrode/electrolyte interfaces at the first cycle: A X-ray Photoelectron Spectroscopy and Scanning Auger Microscopy study », *Journal of Power Sources*, vol. 318, p. 291-301.

(38) CHARLES-BLIN, Y., D. FLAHAUT, K. GUERIN, M. DUBOIS, L. MONCONDUIT, N. LOUVAIN et H. MARTINEZ (15 octobre 2020). « Surface atomic layer fluorination of Li4Ti5O12: Investigation of the surface electrode reactivity and the outgassing behavior in LiBs », *Applied Surface Science*, vol. 527, p. 146834.

(39) CHARLES-BLIN, Y., D. FLAHAUT, J.-B. LEDEUIL, K. GUERIN, M. DUBOIS, N. LOUVAIN, L. MONCONDUIT et H. MARTINEZ (2019). « Surface Layer Fluorination of TiO 2 Electrodes for Electrode Protection LiBs: Fading the Reactivity of the Negative Electrode/Electrolyte Interface », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 166, n° 10, p. A1905-A1914.

# Chapitre 3. Études de la réactivité du potassium métal avec l'électrolyte.

## Introduction

Le potassium métal, utilisé comme contre-électrode pour les travaux de recherches en demi-cellules, est l'objet de ce chapitre. En effet, au cours des diverses expérimentations, la réactivité du potassium métal a pu être constaté visuellement suite à un contact prolongé avec un environnement théoriquement inerte (boîte à gants sous argon), ou suite à un contact court (15 minutes) avec un électrolyte. Les changements de couleurs observés n'ont jusqu'alors jamais été constatés au laboratoire dans le cas d'expériences similaires au lithium. Il s'agit donc du premier constat d'une réactivité différente. Ces observations entraînent notamment une inquiétude quant au devenir des produits de dégradation formés dans le cas d'une étude en demi-cellule : ils peuvent en effet s'échapper sous forme de gaz, ou bien contaminer l'électrode de travail (contamination croisée), ou encore passiver l'électrode métallique en formant une couche solide à sa surface. Les deux premières hypothèses peuvent devenir un frein, car elles signifieraient que certaines connaissances acquises lors des travaux de recherches utilisant une configuration demi-cellule, notamment les données issues des cyclages ou celles de l'étude de la SEI de l'électrode positive, ne peuvent être directement transposées à une étude en cellule complète. Ainsi, un électrolyte utilisé en demi-cellule soigneusement sélectionné parmi d'autres – car permettant d'obtenir une SEI qualitative – peut très bien s'avérer ne pas être la meilleure option en cellule complète si cette SEI est en fait le fruit d'une réactivité exaltée du potassium métal. D'autre part, la dernière hypothèse pourrait aussi signifier que la passivation de la surface métallique est différente en fonction de l'électrolyte, ce qui pourrait avoir un impact sur la polarisation lors du « plating/stripping »* du potassium métal et donc éventuellement des conséquences sur les performances en cyclages des matériaux étudiés. C'est par ce dernier point que débutera ce chapitre.

## I. Impact du potassium métal sur les performances électrochimiques en demi-cellules

Cette première partie de chapitre vise à montrer les conséquences de la différence de réactivité du potassium métal en fonction de l'électrolyte lorsqu'une étude électrochimique en configuration demi-cellule est menée. Ici, la demi-cellule consiste en une anode en fibres de carbone autosupportée (CNFs) faisant face à du potassium métal. Les sels de potassium utilisés sont KFSI et $KPF_6$ à une concentration

* Le « plating/stripping », dont la traduction littérale est « placage/décapage », correspond au dépôt d'un composé sous forme métallique (« plating ») sur une surface, ou à son retrait (« stripping »).

de 0,8M dans un mélange EC:DEC. Ces sels ont été sélectionnés car le sel $KPF_6$ est le plus couramment utilisé et le sel KFSI est plébiscité pour la qualité de la SEI formée lorsqu'il est utilisé, comme précisé dans le chapitre 1. Bien que nous ne nous intéresserons ici qu'aux performances électrochimiques des CNFs en fonction de l'électrolyte, avec l'impact de la qualité de la SEI formée et l'impact de l'utilisation du potassium métal (études réalisées à l'IPREM), ces résultats font en réalité partie d'une étude plus complète menée en collaboration avec l'ICGM (UMR 5253 - CNRS/UM/ENSCM) et l'université de technologie de Chalmers (*Chalmers University of Technology*, Suède), qui ont caractérisé les CNFs, évalué les performances électrochimiques et étudié les mécanismes de stockage des ions $K^+$ au cours du cyclage. Les résultats ont été publiés dans un article dans le journal *Electrochimica Acta* (article en annexe II) et certaines figures de ce chapitre en sont extraites.

## Self-supported carbon nanofibers as negative electrodes for K-ion batteries: performance and mechanism

Justine Touja[ab], Vincent Gabaudan[ab], Filippo Farina[a], Sara Cavaliere[ac], Laure Caracciolo[bd], Lénaïc Madec[bd*], Hervé Martinez[bd], Athmane Boulaoue[de], Joachim Wallenstein[e], Patrik Johansson[ef], Lorenzo Stievano[abf], Laure Monconduit[abf*]

[a] ICGM, Université de Montpellier, CNRS, Montpellier (France)
[b] Réseau sur le Stockage Électrochimique de l'Énergie (RS2E), CNRS, Amiens (France)
[c] Institut Universitaire de France (IUF), Paris (France).
[d] CNRS/ UNIV Pau & Pays Adour/ E2S UPPA, IPREM, UMR5254, 64000, Pau (France)
[e] Department of Physics, Chalmers University of Technology, SE-412 96 Gothenburg, (Sweden)
[f] ALISTORE-European Research Institute, CNRS FR 3104, 80039 Amiens

### 1. Performances en cyclage en configuration demi-cellule

Le comportement électrochimique (entre 0 et 2 V) des CNFs à différentes densités de courant et en fonction du sel de potassium utilisé est reporté sur la figure 1. Pour une densité de courant de 25 $mA.g^{-1}$, l'efficacité coulombique (notée « CE » par la suite) pour l'électrolyte à base de $KPF_6$ est de 45% au premier cycle, contre 63% pour KFSI. Au 10$^e$ cycle, elle est de 94,5% pour $KPF_6$ et 99,5% pour KFSI. Le seuil de 99% ne sera atteint qu'au 30$^e$ cycle pour $KPF_6$. Pour les autres densités de courant testées (50, 200 et 500 $mA.g^{-1}$), les CE obtenues pour l'électrolyte à base de $KPF_6$ sont toujours inférieures à celles obtenues pour l'électrolyte à base de KFSI. A noter que les CE obtenues avec $KPF_6$, bien qu'inférieures à celles obtenues avec KFSI, étaient néanmoins meilleures que celles référencées alors dans la littérature pour ce sel.[(1–6)] Basé sur les valeurs des CE, KFSI semble légitimement être le meilleur sel en terme de durée de vie. La perte de capacité observée entre la décharge (potassiation) et la charge (dépotassiation) peut être expliquée par des différences au niveau de la dégradation de

l'électrolyte, passivant plus ou moins efficacement la surface de l'électrode de travail et/ou celle de l'électrode de K métal. L'électrolyte à base de KFSI semble ainsi former une couche de passivation rapidement et cette couche semble être homogène et stable. Les phénomènes inverses semblent avoir lieu pour $KPF_6$.

D'autre part, les capacités en cyclage obtenues dans les deux cas diminuent lorsque la densité de courant augmente jusqu'à 500 $mA.g^{-1}$. Or, les différences entre les deux sels ne peuvent être expliquées par une différence de conductivité ionique puisqu'elles sont relativement similaires[7], de l'ordre de 9 ±2 $mS.cm^{-2}$, comme précisé dans le chapitre 1. Une explication serait que la décomposition de l'électrolyte est réduite pour les hautes densités de courant. En effet, plus la densité de courant est importante, plus la durée du cyclage est rapide. En conséquence, la fenêtre de temps durant laquelle l'électrolyte pourrait être réduit s'en trouverait diminuée. A noter que la diminution de la capacité en cyclage est plus importante dans le cas de KFSI : une perte de 160 $mAh.g^{-1}$ (contre 60 $mAh.g^{-1}$pour $KPF_6$) est à déplorer entre une densité de courant de 25 $mA.g^{-1}$et de 500 $mA.g^{-1}$, ce qui ferait alors de $KPF_6$ un meilleur électrolyte pour une application en puissance.

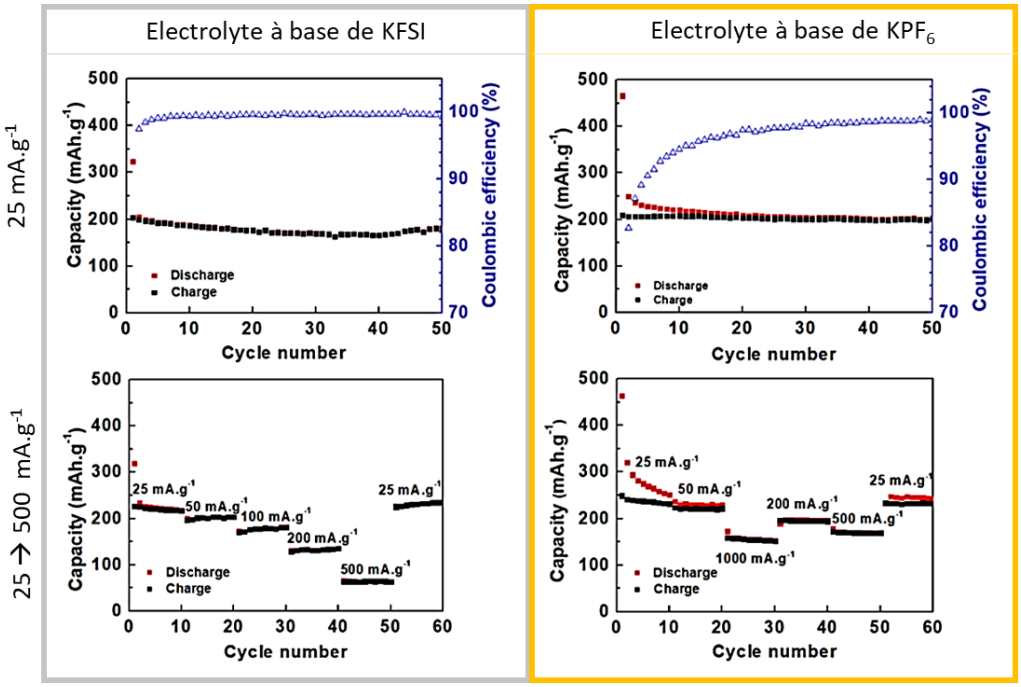



**Figure 1. Capacités en décharge/charge et efficacité coulombique des CNFs en fonction de l'électrolyte à différentes densités de courant, adapté de la référence [12] (annexe II).**

Néanmoins, cette conclusion doit être pondérée : il faut garder en mémoire que cette étude a été faite en demi-cellule, c'est-à-dire dans une configuration utilisant le potassium métal. Il est donc tout aussi possible que les meilleures performances électrochimiques que l'on prête alors au système ne soient en fait que le fruit de la réactivité du potassium métal avec l'électrolyte.[8–11] Pour le savoir, la polarisation lors du « stripping » du potassium métal a été évaluée, c'est-à-dire la polarisation lorsque le potassium métallique est retiré de l'électrode (ce qui est le cas lors de la décharge des CNFs).

## 2. Impact de la polarisation en « stripping »

La figure 2 schématique la configuration demi-cellule utilisée pour l'étude des CNFs en décharge, avec l'intercalation/adsorption des ions potassium à l'électrode de travail et en parallèle un « stripping » du potassium métal de la contre-électrode. La qualité de ce « stripping » du potassium va donc jouer sur la capacité en décharge (potassiation) des CNFs. Pour évaluer la polarisation lors du « stripping » en fonction du sel, mais aussi l'efficacité coulombique au cours des cycles de « plating/stripping », l'électrode de CNFs a été remplacée par un simple disque en aluminium couvert d'un séparateur. Une première étape de « plating » de 30 minutes permet de déposer du potassium métal sur l'aluminium. A noter que le disque de potassium métal servant d'électrode de référence présente une quantité de potassium excédant largement celle nécessaire lors des cyclages et ce même si l'on considère une dégradation de l'électrolyte importante. Puis, le potassium préalablement déposé sur l'aluminium (lors du « plating ») est retiré en totalité lors de l'étape de « stripping » (figure 2). Il est alors possible de calculer l'efficacité coulombique associée au « plating/stripping ».

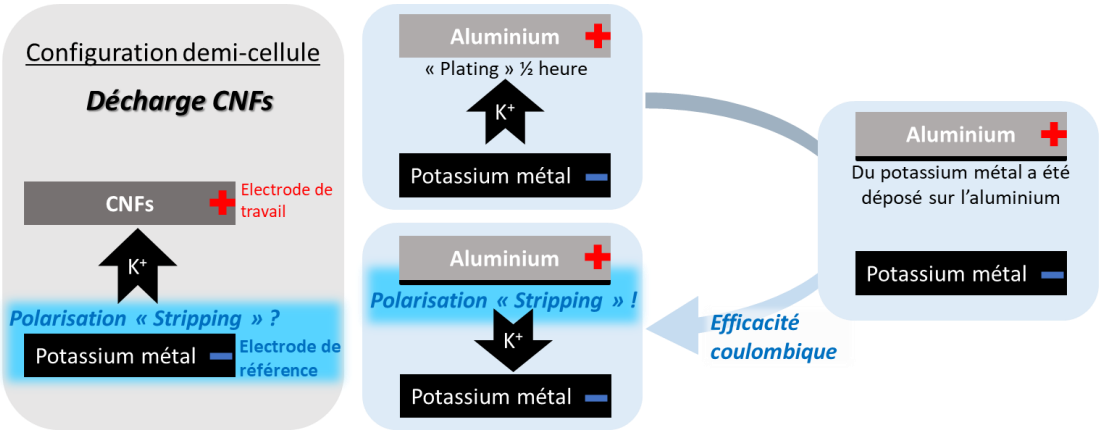



**Figure 2. Représentation schématique du principe de l'étude de l'efficacité coulombique et de la polarisation lors du « plating/stripping » du potassium métal.**

La densité de courant (en mA.cm$^{-2}$) appliquée est équivalente à celle appliquée dans l'étude en configuration demi-cellule des CNFs. La durée du « stripping » a été définie par le temps nécessaire au potentiel pour atteindre 1 V. En effet, l'augmentation significative du potentiel de la cellule correspond à un retrait de la totalité du potassium métal de l'électrode de travail, c'est-à-dire à un « stripping » intégral.

Le potentiel moyen mesuré est celui du plateau de chaque cycle de « stripping » de l'électrode de travail. A noter que le potentiel mesuré lors du « plating » est équivalent à celui obtenu lors du « stripping ». La figure 3a présente une courbe typique de l'évolution du potentiel au cours du temps durant les cycles de « stripping » du potassium (densité de courant constante). La figure 3b donne l'évolution des polarisations moyennes obtenues lors du « stripping » du potassium en fonction des sels et des densités de courant.

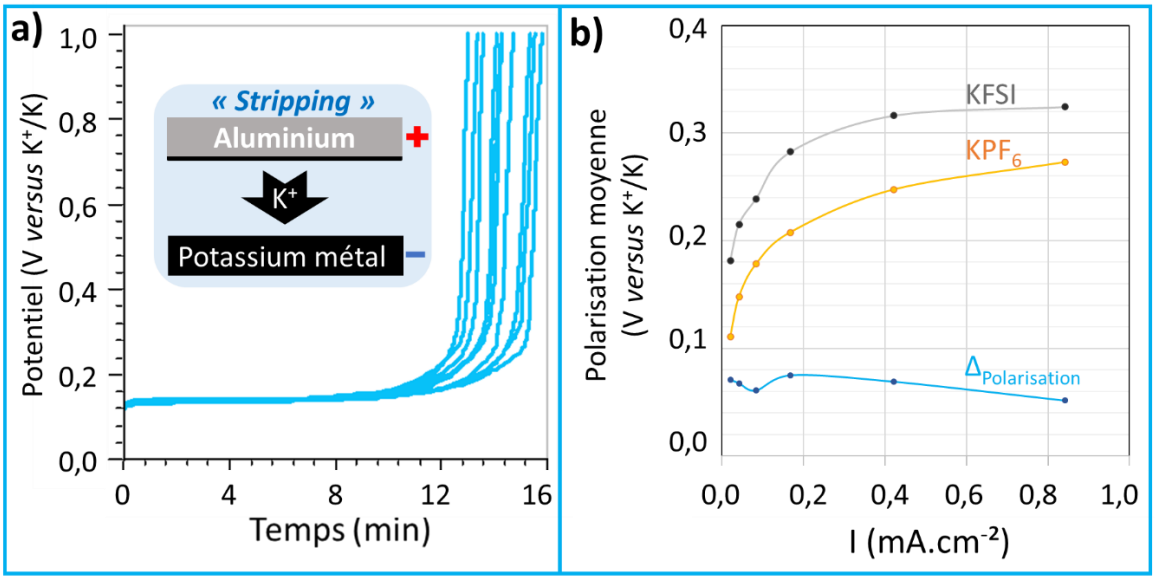



**Figure 3. a) Schéma de la cellule et courbes électrochimiques typiques lors des cycles (cycles 1 à 10) de « stripping » et b) comparaison de la polarisation (moyenne obtenue sur 10 cycles) en fonction du sel lors des cycles de « stripping ».**

La figure 3b montre que la polarisation moyenne lors du « stripping » du potassium est (i) plus élevée que lors du « stripping » du lithium : ~100-350 mV *versus* $K^+$/K, contre <100 mV pour les valeurs de la polarisation lors du « stripping » du lithium (cellules Li|Cu) reportées dans la littérature pour différents

électrolytes, y compris $LiPF_6$ EC:DEC (1M)[13–21] ; (ii) est toujours plus importante dans le cas d'un électrolyte à base de KFSI ; et (iii) augmente avec la densité de courant. Ces deux dernières observations ont déjà été faites pour ce même sel dissous dans un solvant différent, le DME.[22]

Le fait que la polarisation soit toujours plus élevée dans le cas de KFSI est une information importante à reporter sur l'étude des CNFs, réalisée en configuration demi-cellule (avec une électrode de référence en potassium métal, qui pour rappel subit un « stripping » en parallèle de la potassiation des CNFs). Il faudrait théoriquement retrancher la valeur de la polarisation liée au « stripping » de l'électrode de référence sur la courbe électrochimique des CNFs, comme schématisé sur la figure 4. La capacité massique mesurée des CNFs est en effet une capacité tronquée puisque la décharge s'arrête lorsque le potentiel devient nul (sur la figure 4, lorsque la courbe atteint l'axe des abscisses qui est représenté de couleur différente selon les cas). Et plus la polarisation en « stripping » augmente, plus la capacité mesurée sera une capacité tronquée, donc moins elle sera élevée (figure 4).

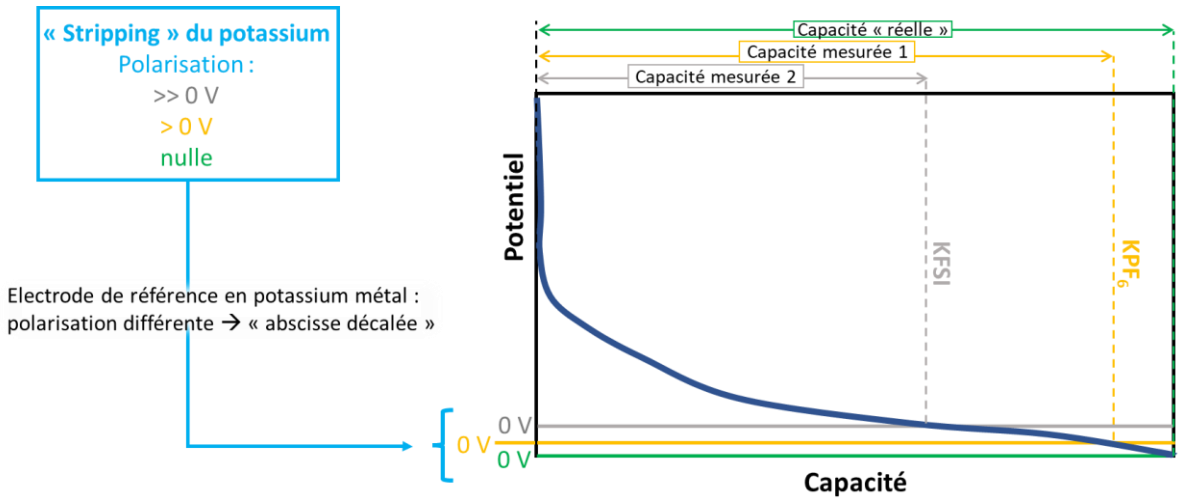



**Figure 4. Schéma de l'impact de la polarisation en « stripping » sur les capacités mesurées lors d'une étude en demi-cellule.**

À noter que la polarisation mesurée pour la cellule K|Al correspond à celle du « plating » de l'électrode négative et à celle du « stripping » de l'électrode positive. Les valeurs en « plating » et en « stripping » sont équivalentes d'après des mesures réalisées en cellule 3 électrodes (bien que le dispositif expérimental ne soit pas le même). Par exemple, pour une polarisation mesurée de 0,11 V ($KPF_6$ à faible densité de courant, figure 3b), il est estimé que la polarisation associée au « stripping » est de

0,06 V. De la même manière, pour $\Delta_{polarisation}$ = 0,85 (différence de polarisation mesurée entre les sels, à faible densité de courant, figure 3b), il est estimé que la polarisation associée au « stripping » est de 0,04 V. Cette dernière valeur serait celle à retrancher de la courbe électrochimique en décharge des CNFs (électrolyte à base de $KPF_6$). En pratique, il reste délicat de la reporter directement car les systèmes ne sont pas strictement identiques (un seul séparateur de type Celgard pour les CNFs contre 2 dans les cas de l'aluminium pour limiter les dendrites). Néanmoins, si l'on tronque la courbe galvanostatique (cycle 2 ou cycle 5, électrolyte à base de $KPF_6$, figure 5) des CNFs à 0,04 V environ, on remarque que la capacité obtenue est proche de 200 mAh.g$^{-1}$, soit la capacité obtenue pour KFSI.

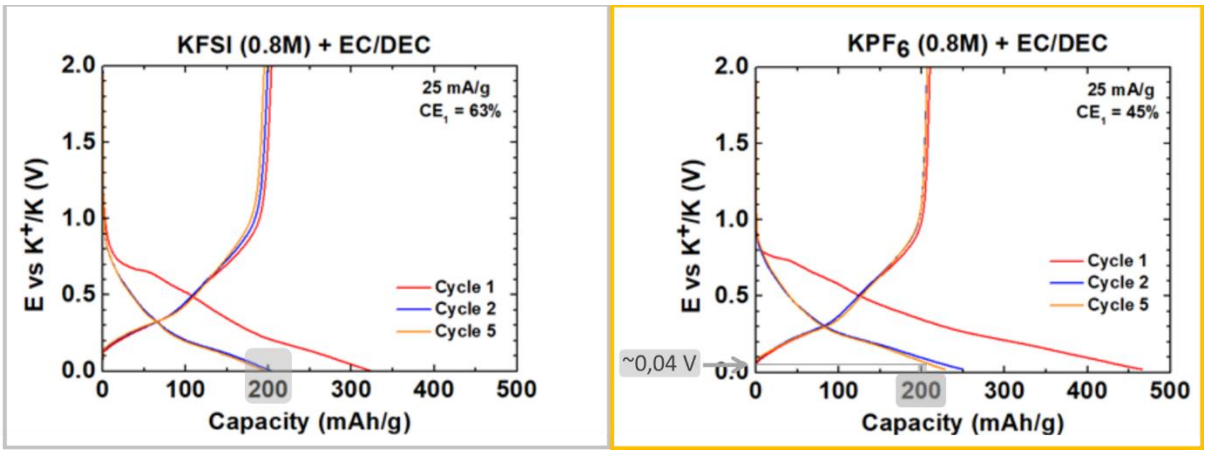



**Figure 5. Courbes galvanostatiques des électrodes CNFs en fonction de l'électrolyte. Adapté de la référence [12], annexe II.**

Sans chercher à déterminer la capacité exacte qui a été tronquée en fonction de l'électrolyte, il reste possible de comparer les performances en cyclage. Globalement, on constate une moins bonne capacité obtenue avec l'électrolyte à base de KFSI, ainsi qu'une diminution de la capacité à haute densité de courant. Or, la polarisation associée au « stripping » du potassium métal est toujours plus importante pour l'électrolyte à base de KFSI que pour celui à base de $KPF_6$ et augmente avec la densité de courant. Le potassium métal est donc en partie responsable des différences de performances en cyclage, et on peut s'attendre à obtenir de meilleurs résultats en cellule complète pour l'électrolyte à base de KFSI, mais également pour celui à base de $KPF_6$.

Pour approfondir l'origine de la différence de polarisation en « plating/stripping » du potassium métal, des images SEM ont été prises après le « plating » du potassium sur l'aluminium (figure 6a). La

morphologie du potassium métal déposé lorsqu'un électrolyte à base de $KPF_6$ est utilisé s'apparente à des grains irréguliers plats agglomérés. Lorsqu'un électrolyte à base de KFSI est utilisé, le potassium métal déposé prend la forme de très fins feuillets désorganisés et perpendiculaires à la surface de l'aluminium. La surface spécifique du potassium métal déposé est ainsi bien plus importante dans le cas de l'électrolyte à base de KFSI, ce qui implique une plus grande surface de contact avec l'électrolyte et donc une plus grande surface pouvant être recouverte par de la SEI. Cette hypothèse est cohérente avec les valeurs de l'efficacité coulombique des cycles de « plating/stripping » (figure 6b). L'efficacité coulombique est moins élevée dans le cas de l'électrolyte à base de KFSI, ce qui peut être attribué à une plus grande dégradation de l'électrolyte et/ou à une plus grande difficulté à déposer/retirer le potassium métal avec cet électrolyte. Les produits de dégradations pourraient alors s'accumuler à la surface du potassium, ce qui entraînerait la polarisation plus importante discutée précédemment, bien qu'aucune analyse complémentaire n'ai été effectuée pour confirmer cette hypothèse.

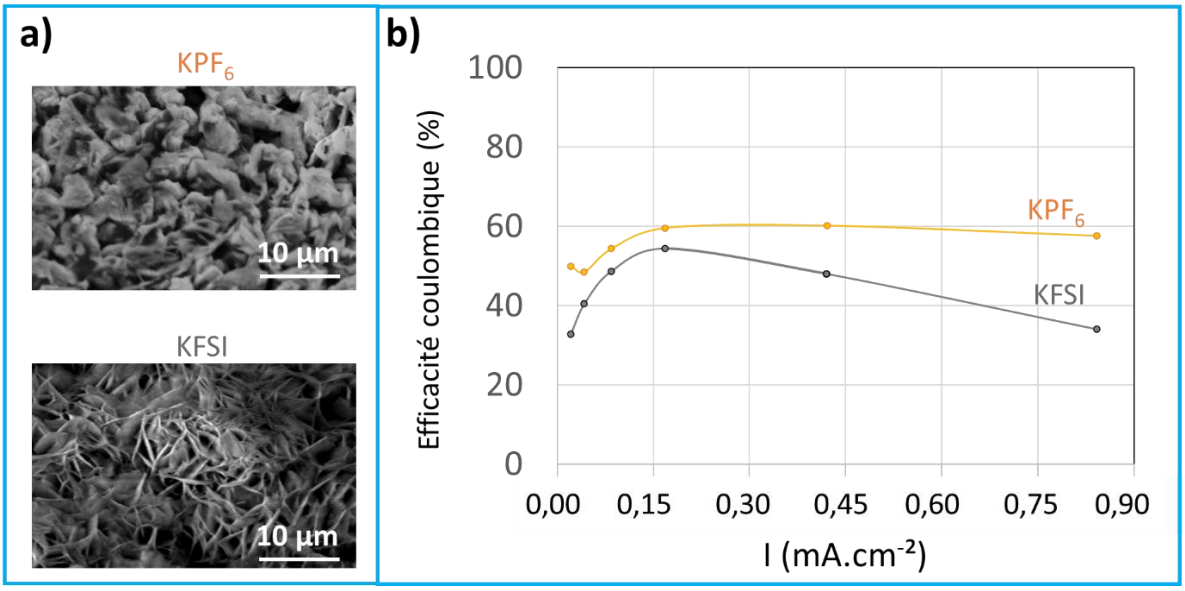



**Figure 6. Clichés SEM obtenus après « plating » du potassium sur l'aluminium (a), et efficacités coulombiques moyennes lors du « plating/stripping » du potassium sur l'aluminium (b).**

Pour reprendre l'étude des CNFs en configuration demi-cellule, une partie de la capacité lors de la réduction (potassiation) du matériau est liée à la formation de la SEI en surface des CNFs. Puis, la dépotassiation de cette électrode de travail (oxydation) correspond aussi au « plating » du potassium

sur l'électrode métallique (réduction) : une SEI peut alors être formée à la surface de l'électrode métallique. Si tel est le cas, cela implique aussi une consommation d'électrons, reflétée par une capacitée plus élevée sur la courbe électrochimique des CNFs. Une capacité plus élevée lors de la dépotassiation de l'électrode de travail diminue l'écart avec la capacité lors de la potassiation, entraînant une meilleure efficacité coulombique. Ainsi, pour l'électrolyte à base de KFSI, si la formation de « feuillets » de potassium métal (grande capacité spécifique) entraîne effectivement une dégradation plus importante de l'électrolyte lors de la dépotassiation des CNFs, il devient encore plus compliqué de distinguer la contribution du potassium métal lors des cyclages.

Ces remarques et hypothèses restent néanmoins à confirmer et de nouvelles images SEM de la surface du potassium métal après « plating/stripping » en cellule symétrique seraient nécessaires pour véritablement connaître sa morphologie en situation réelle, c'est-à-dire en configuration demi-cellule. Néanmoins, il semblerait surtout préférable d'utiliser une configuration proche des systèmes réels envisagés, c'est-à-dire sans potassium métal en tant qu'électrode négative. Cela permettrait de s'affranchir d'une part des problèmes de polarisation au sein de la cellule et d'autre part des différences de dégradation de l'électrolyte induites par la présence du potassium métal.

### 3. Impact du sel sur la SEI

Bien que des interactions entre les électrodes soient possibles (contamination croisée) et que la qualité de la SEI puisse différer en cellule complète, il reste possible d'expliquer pour cette étude certaines différences concernant les performances électrochimiques discutées précédemment selon l'électrolyte utilisé, en étudiant la SEI. Pour cela, des analyses XPS de la surface des CNFs ont été réalisées après le 1$^{er}$ et le 50$^{e}$ cycle de décharge. Les spectres C 1s, K 2p et O 1s présentés sur la figure 7 ont été normalisés afin de constater visuellement l'intensité de chaque pic et donc leur abondance relative. Les données issues de l'analyse quantitative sont reportées dans le tableau 1.

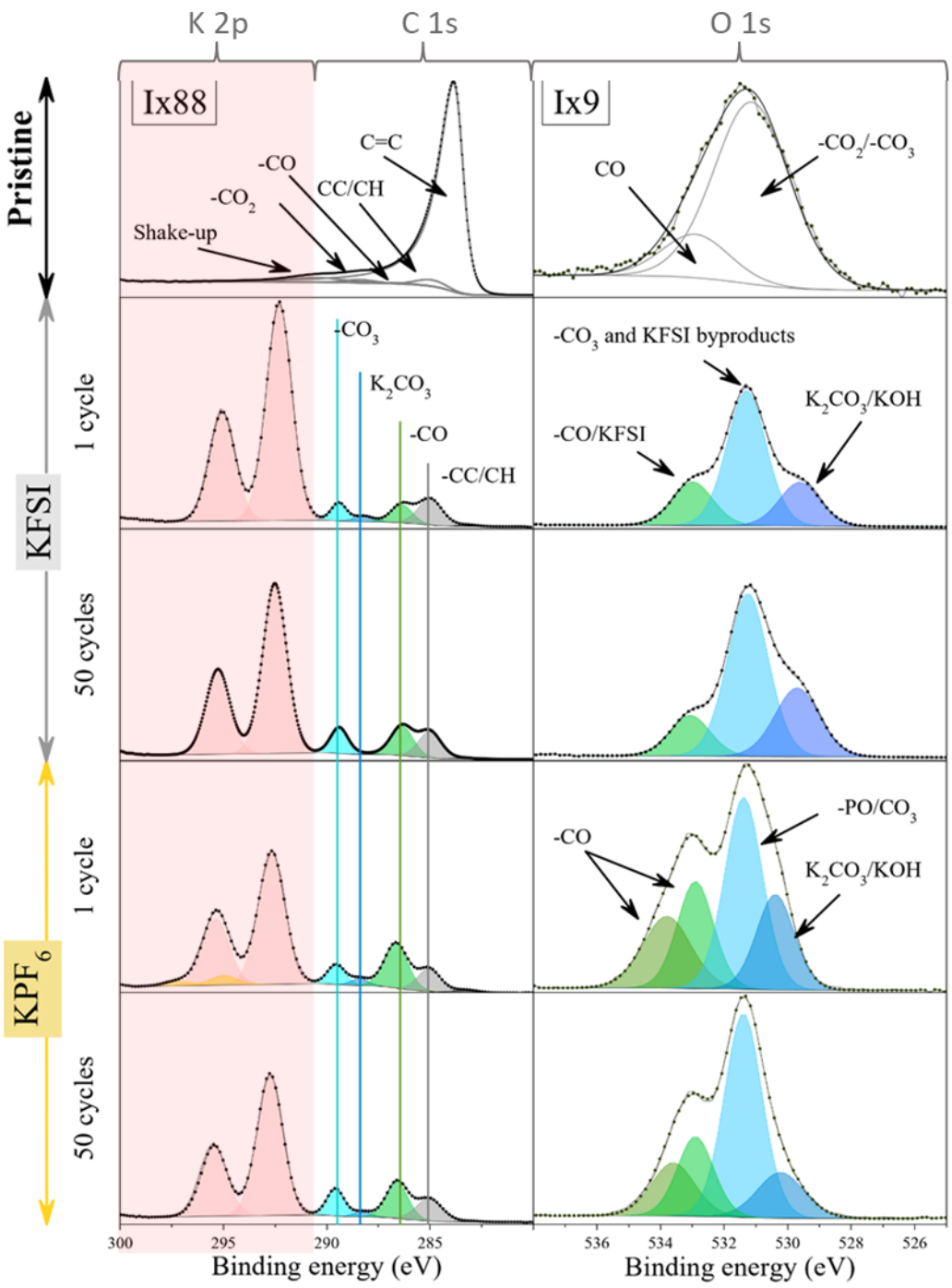



**Figure 7. Spectres XPS C 1s, K 2p et O 1s des électrodes de fibres de carbone après 1 cycle et après 50 cycles, pour des électrolytes à base de $KPF_6$- ou de KFSI- 0,8M EC:DEC. Adapté de la référence [12], annexe II.**

**Tableau 1. Analyse quantitative des spectres XPS des électrodes de CNFs avant et après cyclage. Adapté de la référence [12] (annexe II).**

| Carbon fibers - KFSI | | | Pristine | 1 cycle | 50 cycles |
|---|---|---|---|---|---|
| Orbitale | Assignment | B.E. (eV) | at.% | at.% | at.% |
| F 1s | KFSI / KFSI degraded | - / 687.4 / 686.9 | - | 0.5 | 0.4 |
| | KF | - / 682.9 / 682.9 | - | 2.8 | 3.3 |
| O 1s | CO/KFSI | 532.9 / 533.0 / 532.9 | 0.4 | 8.0 | 12.7 |
| | $CO_3$/KFSI degraded/KOH (pristine : CO2) | 531.1 / 531.3 / 531.3 | 1.7 | 24.3 | 27.0 |
| | $K_2CO_3$/KOH | - / 529.6 / 529.7 | - | 8.2 | 1.3 |
| N 1s | KFSI / KFSI degraded (pristine : contaminations) | 400.2 / 399.3 / 399.0 | 3.4 | 0.3 | 0.5 |
| | KFSI degraded (pristine : contaminations) | 397.5 / 397.8 / 397.8 | 2.7 | 1.9 | 1.4 |
| K 2p | K total | - / 295.1-292.3 / 295.3-292.5 | - | 27.0 | 20.7 |
| C 1s | shake-up | 291.0 / - / - | 3.2 | - | - |
| | $CO_3$ | 289.7 / 289.4 / 289.4 | 0.1 | 4.2 | 7.3 |
| | $K_2CO_3$ (pristine : $CO_2$) | 288.4 / 288.2 / 288.2 | 0.7 | 1.7 | 0.4 |
| | CO | 286.5 / 286.4 / 286.4 | 0.4 | 5.8 | 10.4 |
| | CC/CH | 285.0 / 285.0 / 285.0 | 2.4 | 9.7 | 9.6 |
| | C=C | 283.8 / 283.2 / 283.3 | 84.4 | 0.5 | 0.4 |
| S 2p | KFSI | - / 170.2-168.9 / 170.0-168.8 | - | 0.6 | 0.6 |
| | | - / 169.2-167.9 / 169.1-167.9 | - | 3.5 | 3.5 |
| | | - / 167.1-165.8 / 167.0-165.8 | - | 0.9 | 0.5 |
| | KFSI degraded | - / 162.7-161.4 / 162.7-161.4 | - | 0.1 | 0.1 |
| Carbon fibers - $KPF_6$ | | | Pristine | 1 cycle | 50 cycles |
| Orbitale | Assignment | B.E. (eV) | at.% | at.% | at.% |
| F 1s | $KPF_6$ | - / 687.8 / 687.8 | - | 14.8 | 8.6 |
| | KF | - / 683.1 / 683.0 | - | 0.2 | 0.4 |
| O 1s | CO | - / 533.8 / 533.6 | - | 6.8 | 6.0 |
| | CO | 532.9 / 532.9 / 532.9 | 0.4 | 7.8 | 7.6 |
| | PO/$CO_3$/KOH (pristine : CO2) | 531.1 / 531.4 / 531.4 | 1.7 | 14.2 | 19.9 |
| | $K_2CO_3$/KOH | - / 530.4 / 530.2 | - | 7.1 | 5.5 |
| K 2p | K total | - / 297.2-295.0 / - | - | 16.7 | 18.5 |
| | | - / 295.4-292.7 / 295.5-292.8 | | | |
| C 1s | shake-up | 291.0 / - / - | 3.2 | - | - |
| | $CO_3$ | 289.7 / 289.6 / 289.6 | 0.1 | 4.9 | 7.6 |
| | $K_2CO_3$ (pristine : $CO_2$) | 288.4 / 288.4 / 288.3 | 0.7 | 1.7 | 1.5 |
| | CO | 286.5 / 286.7 / 286.6 | 0.4 | 14.3 | 12.8 |
| | CC/CH | 285.0 / 285.0 / 285.0 | 2.4 | 7.2 | 9.4 |
| | C=C | 283.8 / 283.3 / 283.0 | 84.4 | 1.0 | 0.3 |
| P 2p | $KPF_6$ | - / 138.2-137.3 / 137.9-137.0 | - | 3.4 | 2.0 |
| N 1s | contaminations | 400.2/397.5 / - / - | 3.4/2.7 | - | - |

La diminution drastique du pic relatif à l'environnement C=C, caractéristique de l'environnement $sp^2$ (graphitique) des CNFs de départ, ainsi que de son satellite, prouve que la surface a été recouverte de produits de dégradation dès le premier cycle. On ne remarque que 4 pics bien distincts sur les spectres C 1s, localisés à 285,0 eV, 286,4 ±0,2eV, 288,3 ±0,2eV et 289,5 ±0,2eV. D'après les références XPS

étudiées dans le chapitre 2, ces pics sont caractéristiques d'un environnement C-C/C-H, C-O, $K_2CO_3$ et $CO_3$. Ces environnements reflèteraient la présence d'espèces telles que ROCOOK et PEO. La présence de ROCOOK est confirmée par i) le pic localisé à 532,9 ±0,1eV (environnement C-O-$CO_2$), c'est-à-dire à +243,5 ±0,1eV du signal $CO_3$ comme attendu, ii) le pic localisé à 531,3 ±0,2eV, caractéristique de l'environnement C-O-$CO_2$ associé, et iii) pour le cas de $KPF_6$, le ratio des pourcentages atomiques, qui sont ceux attendus. Dans le cas de KFSI un faible excès d'espèces de type -CO est observé. Cet excès est explicable par la contribution d'une faible quantité de polymères de type PEO. À noter que pour l'électrolyte à base de $KPF_6$, la proportion de PEO est suffisante pour qu'un épaulement à haute énergie de liaison soit observé et qu'il puisse être désommé (>6,0 at. % pour le pic à 533,7 ±0,1 eV), alors que cet épaulement est peu marqué pour l'électrolyte à base de KFSI. Pour cet électrolyte, la quantité de PEO a été déduite en attribuant les pourcentages atomiques restants (relatifs aux pics C-O à 532,9 ±0,1eV et au pic à C-O à 286,4 ±0,2eV). La faible proportion de PEO déduite (<2 at. % pour l'environnement CO) justifie la difficulté à désommer le pic de l'oxygène en différenciant la composante du PEO.

De la même manière, la proportion de KOH a été déduite des pourcentages atomiques restants relatifs au pic localisé à l'énergie de liaison la plus basse (530 ±0,4eV), sachant que les pourcentages atomiques de ce pic sont prioritairement attribués à un environnement $K_2CO_3$ car un pic C 1s, localisé à 288,3 ±0,1eV, est présent. En fonction des spectres, on remarque une variation importante de l'énergie de liaison du pic de l'oxygène à 530 ±0,4eV. Cet écart peut être attribué à des effets de charge : la composante correspondante est élargie et représente la somme des composantes attribuées à KOH et $K_2CO_3$.

Enfin, plusieurs composantes à basses énergies de liaisons ont été reportées pour les spectres S 2p et N 1 (KFSI, tableau 1) mettant en évidence la présence de produits de dégradation du sel KFSI, ce qui n'est pas le cas du spectre P 2p ne présentant qu'un doublet localisé à 137,1-138,0 ±0,2eV attribuable au sel $KPF_6$. L'absence d'autres doublets indique l'absence de produits de dégradations phosphorés. De plus, si la présence de KF a été détectée pour KFSI grâce au pic localisé à 683,3 ±0,1eV (~3 at. % de KF), la proportion de KF est insignifiante dans le cas de $KPF_6$ : < 0,5 at.% de KF. Pour plus de clarté, les données relatives aux proportions de chaque espèce de la SEI sont reportées sur la figure 8.

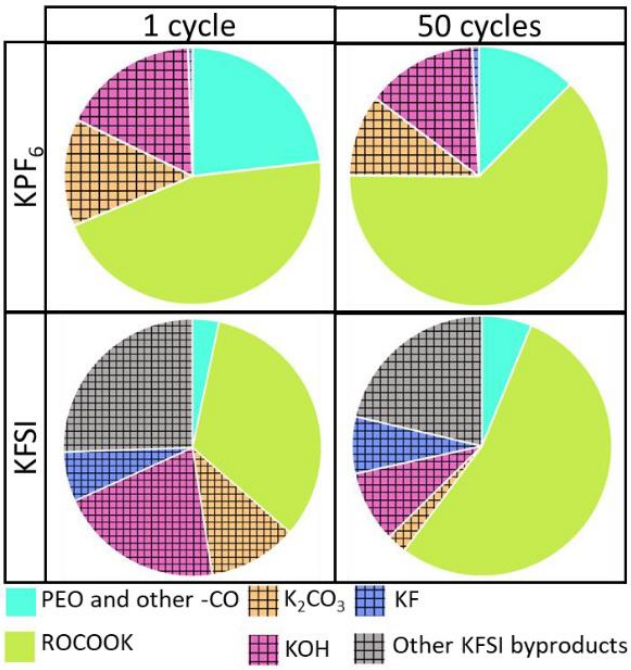



**Figure 8. Composition de la SEI des CNFs après le 1er et le 50e cycle en fonction de l'électrolyte, telle que déduite des analyses quantitatives des données XPS. Adapté de la référence [12], annexe II.**

Globalement, pour l'électrolyte à base de $KPF_6$, après le 1e cycle, la SEI est principalement composée d'espèces organiques avec ~70 at.% de ROCOOK et de polymère de type PEO, contre ~30 at.% de $K_2CO_3$ et KOH. Cette composition contraste avec celle de la SEI pour un électrolyte à base de KFSI : ~35 at.% de produits organiques (principalement ROCOOK), et ~65 at.% de divers produits inorganiques de type $N_xSO_yF_z$ issus de la dégradation de l'électrolyte (sel et solvants). D'après ces données, on pourrait donc s'attendre à avoir une SEI plus passivante dans le cas de l'électrolyte à base de KFSI. On rappelle en effet que la partie organique de la SEI est d'une part plus soluble que des composés inorganiques et d'autre part plus facilement imprégnable par l'électrolyte (donc des molécules de solvant sont plus susceptibles d'atteindre l'électrode de CNFs et d'y être dégradées). Cette SEI inorganique obtenue avec KFSI serait donc un atout, à condition qu'elle soit stable au cours des cycles.

Après 50 cycles, la quantité d'espèces de type ROCOOK augmente quel que soit le sel utilisé dans la formulation de l'électrolyte, passant de 46 à 72 at.% pour $KPF_6$ et de 34 à 56 at.% pour KFSI. Cette tendance suggère une accumulation des substances issues de la dégradation des solvants au cours du cyclage quel que soit le sel. Ce résultat est surprenant pour l'électrolyte à base de KFSI, pour lequel

nous avons pu voir précédemment qu'il atteint une efficacité coulombique proche de 100% très rapidement. Néanmoins, le ratio d'espèces inorganiques/organiques est tout de même supérieur pour KFSI après 50 cycles. Il est donc possible que la SEI obtenue au premier cycle avec KFSI soit effectivement plus passivante et plus stable, ce qui aurait alors permis aux espèces organiques de s'accumuler progressivement au cours des cycles suivants. Cette hypothèse justifierait la stabilisation plus rapide de l'efficacité coulombique pour l'électrolyte formulé à base de KFSI comparé à celui formulé à base de $KPF_6$.

Ainsi, la SEI issue de la dégradation de l'électrolyte KFSI possède un « caractère » plus inorganique, plus stable et plus passivant que celle issue de la dégradation de $KPF_6$, comme fréquemment reporté dans la littérature.[23–28] Néanmoins, la dégradation des sels et/ou des solvants peut être catalysée par la présence de potassium métal, à la surface duquel des espèces peuvent être formées puis migrer vers l'électrode de CNFs. Dans ce cas, la qualité de la SEI pourrait complètement différer en l'absence de contamination croisée, c'est-à-dire dans une configuration cellule-complète sans potassium métal. A noter qu'il reste difficile actuellement de s'appuyer sur la littérature concernant les différences de composition chimique de la SEI en fonction du sel (ou de sa concentration). En effet, la majorité des études sont faites en configuration demi-cellule, et les études en configuration cellules complètes se basent sur l'électrolyte ayant donné les meilleurs résultats en demi-cellule.[29–32] Néanmoins, il reste intéressant de noter que quelques travaux parviennent à obtenir de meilleurs performances en cellules complètes lorsqu'un prétraitement à base de potassium métal est appliqué : anodes pré-cyclées face à du potassium métal, ou encore électrolyte utilisé après trempage avec du potassium métal. [33,34]

## 4. Conclusions

Pour conclure succinctement sur cette première partie, nous avons pu constater l'impact du potassium métal sur la polarisation lors du « stripping » en fonction de deux électrolytes fréquemment utilisés dans la littérature. Cette polarisation impacte directement les capacités mesurées lors de la décharge d'un matériau d'électrode négative, les CNFs : plus la polarisation en stripping est importante, plus la capacité mesurée est en réalité tronquée. Or, nous avons pu voir que la polarisation en « stripping » pour un électrolyte à base de KFSI est plus importante que celle d'un électrolyte à base de $KPF_6$. Ainsi, les plus faibles capacités en cyclage (et lorsque la densité de courant augmente) obtenues pour l'électrolyte à base de KFSI ne signifient pas forcément que cet électrolyte n'est pas un bon candidat :

les capacités en cellule complète peuvent différer. Il convient alors si possible de travailler en cellule complète ou à défaut en cellule 3 électrodes comme aussi suggéré par le groupe de S. Komaba.[35]

D'autre part, l'efficacité coulombique des CNFs est bien plus intéressante dans le cas de l'électrolyte à base de KFSI, car elle se stabilise rapidement à 99,5%. Il faut 4 fois plus de cycles pour que l'efficacité coulombique de $KPF_6$ se stabilise vers 99%. Cette différence est expliquée par une SEI de meilleure qualité formée au premier cycle dans le cas de KFSI : plus inorganique, plus passivante, mais aussi plus stable. Néanmoins, il n'est pas possible de déterminer si une SEI d'une telle qualité sera aussi formée en cellule complète, sans potassium métal. En effet, il est possible que l'importante réactivité chimique du potassium métal engendre des produits de dégradations qui migrent jusqu'à l'électrode de travail. Pour définir si une telle contamination croisée a lieu, une solution simple est d'étudier la réactivité chimique du potassium métal avec l'électrolyte. Cela permettrait aussi de déterminer si une contamination croisée pourrait avoir lieu lors de l'OCV, qui pour rappel est une étape imposée pour chaque cellule avant le cyclage galvanostatique.

## II. Étude de la réactivité chimique du potassium métal

### 1. Introduction

Le but de cette étude est de connaître l'impact du sel utilisé (KFSI ou $KPF_6$) sur la SEI formée à l'électrode de K métal. L'impact du métal sera aussi précisé grâce à une comparaison avec un système Li métal - $LiPF_6$ /EC:DEC. Dans un premier temps, l'impact du potassium métal dans une configuration demi-cellule non cyclée, c'est-à-dire simplement laissée au « repos » 24h, a été montré par spectroscopie de photoémission X. Puis, dans un deuxième temps, 3 systèmes ont été étudiés : Li métal - $LiPF_6$/EC:DEC, K métal - $KPF_6$/EC:DEC et K métal - KFSI/EC:DEC. Le métal a simplement été trempé dans l'électrolyte pendant plusieurs semaines. À différents temps de trempage des analyses ont été réalisées pour étudier la composition chimique de la surface métallique (analyses XPS, réalisées à l'IPREM) ainsi que les gaz formés (chromatographies en phase gaz couplées à de la spectroscopie de masse ou à de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, réalisées par le LRCS). Cette étude de la réactivité chimique du potassium métal se présente sous la forme d'un article qui a été soumis à un journal à comité de lecture (*ACS Applied Materials and Interfaces*).

### 2. Publication « Impact of the salt anion on K metal reactivity in EC:DEC studied by GC and XPS analysis»

ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES

www.acsami.org Research Article

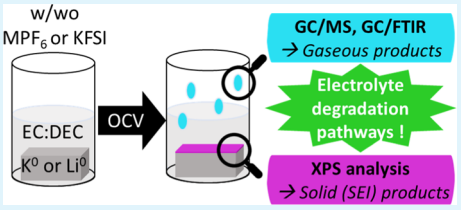
# Impact of the Salt Anion on K Metal Reactivity in EC/DEC Studied Using GC and XPS Analysis

Laure Caracciolo, Lénaïc Madec,* Grégory Gachot, and Hervé Martinez

Cite This: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2021, 13, 57505−57513 Read Online

ACCESS | Metrics & More | Article Recommendations | Supporting Information

**ABSTRACT:** To develop K-ion batteries, the potassium metal reactivity in a half-cells must be understood. Here, it is shown first that the K metal leads to the migration of the electrode degradation species to the working electrode surface so that half-cells' solid electrolyte interphase (SEI) studies cannot be trusted. Then, the K metal reactivity was studied by combining gas chromatography (GC)−mass spectrometry, GC/Fourier transform infrared spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy analysis after storage in ethylene carbonate/diethylene carbonate (EC/DEC) wo/w 0.8 M $KPF_6$ or KFSI. A comparison with Li stored in EC/DEC wo/w 0.8 M $LiPF_6$ was also performed. Overall, full electrolyte degradation pathways were obtained. The results showed a similar alkali reactivity when stored in EC/DEC with the formation of a $CH_3CH_2OCO_2M$-rich SEI. For a $MPF_6$-based electrolyte, the reactivity was driven by the $PF_6^-$ anion (i) forming mostly LiF (Li metal) or (ii) catalyzing the solvent degradation into $(CH_2CH_2OCOOK)_2$ and $CH_3CH_2OCOOK$ as main SEI products with additional $C_2H_6$ release (K metal). This highlights the higher reactivity of the K system. With KFSI, the reactivity was driven by the $FSI^-$ anion degradation, leading to an inorganic-rich SEI. These results thus explain the better electrochemical performance often reported in half-cells with KFSI compared to that with $KPF_6$. Finally, the understanding of these chemically driven electrolyte degradation mechanisms should help researchers to design robust carbonate-based electrolyte formulations for KIBs.




**KEYWORDS:** *K-ion batteries, K metal reactivity, salt anion, GC/MS, GC/FTIR, XPS*

## ■ INTRODUCTION

To accelerate the energy transition from fossil fuels to renewable but intermittent energies, energy storage systems based on abundant materials such as K-ion batteries (KIBs) should be developed. Indeed, potassium abundance is about 1000 times higher than the one of Li in the earth crust. Also, in non-aqueous solvents, the low potential of the redox couple $K^+/K$ *versus* the other alkali metals is an advantage to develop high-voltage KIBs. Moreover, high-power KIBs are expected, thanks to the lowest Lewis acidity and desolvation energy of $K^+$ compared to $Na^+$ and $Li^+$, typically leading to a higher ionic conductivity and faster electrode/electrolyte interface diffusion kinetics. Finally, inexpensive Al foil can also be chosen as a negative electrode because it does not react to form Al−K intermetallic compounds.[1−3]

Positive and negative electrode studies are abundant and well documented in the literature.[1,4,5] However, extensive investigations of electrolytes and their reactivity remain scarce, whereas it is highly important to the battery performance. Indeed, it is well known that the quality of the solid electrolyte interphase (SEI) formed[6,7] and possible gaseous products strongly impact the cycling.[8] For instance, the use of $KPF_6$ (used in more than 75% of half-cell studies[1]) is a default choice as it leads mostly to an organic SEI with poor stability.[6,9−11] Indeed, inorganic SEI should be preferred because compounds such as $Li_2CO_3$ and LiF bring stability to the SEI, as previously shown for Li-ion and Na-ion batteries.[7,12] Contrary to $KPF_6$, inorganic-rich and stable SEIs were often reported for KFSI-based electrolytes with enhanced electrochemical performance.[10,13−15] Moreover, among the solvents used, it has been shown that the use of a linear alkyl carbonate without a co-solvent is not appropriate and that the addition of ethylene carbonate seems beneficial for electrolyte stabilization.[16] However, conventional 0.5−1.0 M KFSI in ethylene carbonate/diethylene carbonate (EC/DEC) implies corrosion of the Al current collector starting at different potentials above 3.5 V as a function of the salt concentration.[12,17]

At this point, it is important to mention that all studies described in the previous paragraph were performed in half-cells and that the impact of the highly reactive/instable K metal was neglected. This remark is of high importance because (i) migration of electrolyte degradation products from the K metal to the working electrode has been previously observed during the storage of Sb half-cells and whatever the electrolyte was (1 M $KPF_6$ PC, 1 M $KPF_6$ PC + 5% FEC + 1% VC, 0.8 M $KPF_6$

Received: October 10, 2021
Accepted: November 12, 2021
Published: November 23, 2021

© 2021 American Chemical Society

https://doi.org/10.1021/acsami.1c19537
*ACS Appl. Mater. Interfaces* 2021, 13, 57505−57513

EC/DEC, 0.8 M KFSI EC/DEC, 1 M $KPF_6$ DME, and 1 M $KPF_6$ diglyme).[18] Moreover, Figures 1 and S1 show that this

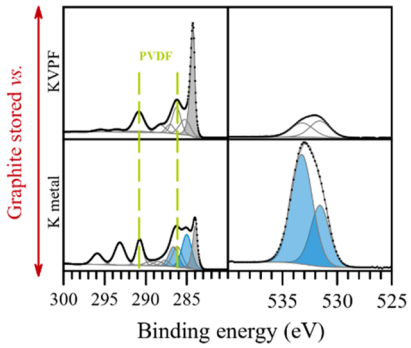



**Figure 1.** K 2p−C 1s and O 1s XPS core-level spectra of graphite electrodes after 24 h of storage *vs* either a KVPF or a potassium metal electrode using a 0.8 M $KPF_6$ EC/DEC as the electrolyte. Intensities were normalized for better comparison. Blue components indicate electrolyte degradation product peaks.

phenomenon also occurs for graphite and $KVPO_4F$ half-cells, so that such interaction (also called cross-talk) between electrodes is thus driven by the K metal; (ii) the Coulombic efficiency (CE) of K metal plating/stripping is about 50% for conventional 0.8 M $KPF_6$ EC/DEC compared to 33% for 0.8 M KFSI and 99% for 0.8 or 5 M KFSI DME.[19] This explains why KFSI DME electrolytes and especially highly concentrated ones show superior performance in half-cells.[14,19−21] In other words, the CE measured in half-cells is partially driven by the K metal. Note that highly concentrated KFSI DME electrolytes enable the use of KFSI up to 5 V (*vs* $K/K^+$), although the high salt amount may be a cost issue for the application. (iii) K metal polarization is nearly 0.1 V higher for 0.8 M KFSI than for 0.8 M $KPF_6$, which explains the lower rate capability generally observed with KFSI EC/DEC compared to that with $KPF_6$ EC/DEC, especially for negative electrodes.[14] Note that special care during K metal preparation can decrease its polarization and improve its stability over time.[22,23] In any case, electrode capacities obtained in half-cells are thus partially driven by the K metal. Overall, the use of the K metal (*i.e.*, the use of half-cells) misleads the interpretation of both the electrochemical performance and SEI analysis of the studied electrodes. Therefore, a better understanding of the K metal reactivity is of high importance.

Thus, the present study aims at filling this gap. To understand the reactivity of the K metal with the electrolyte, the method described in Figure 2 was used: (i) the K metal was stored for 3 weeks in EC/DEC solvents with or without 0.8 M $KPF_6$ or 0.8 M KFSI as salt, (ii) the SEI formed at the metal surface was analyzed using XPS, while, in parallel, identification of the produced gases was performed by gas chromatography−mass spectrometry (GC/MS) and GC/Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), (iii) full electrolyte reaction pathways were then obtained based on the lithium literature by combining the produced solid (*i.e.*, SEI) and gas compounds. A comparison with the Li metal stored in EC/DEC or in 0.8 M $LiPF_6$ EC/DEC was also performed for a better understanding.

## ■ MATERIALS AND METHODS

**Electrochemistry.** *Electrolyte Preparation.* 0.8 M $KPF_6$, KFSI, or $LiPF_6$ (Merck, ≥99%; Solvionic, 99.9%; Merck, 99.99%, respectively)

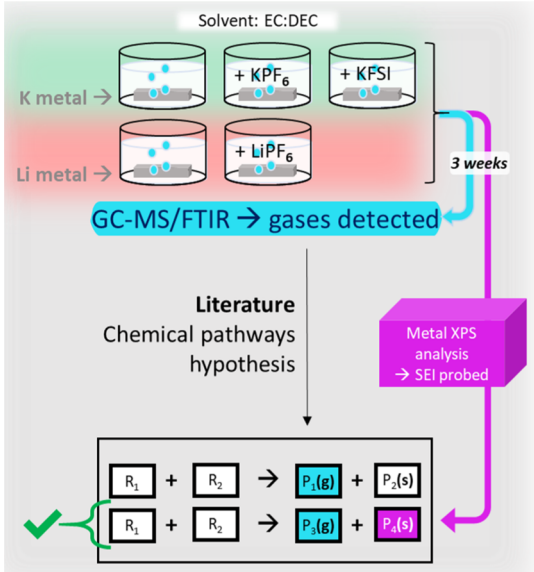



**Figure 2.** Schematic representation of the method used to study the K metal reactivity.

in EC/DEC (Sigma-Aldrich, anhydrous, 99%; Sigma-Aldrich, anhydrous, ≥99%) 50:50 by volume was used as the electrolyte.

*Cell Preparation (Interaction Study).* Graphite electrodes were prepared by mixing SLP-6 graphite (Imerys Graphite & Carbon) and poly(vinylidene fluoride), PVDF (from SOLEF) with a 90:10 weight ratio, in *N*-methyl-2-pyrrolidone (32:68 solvent/material weight ratio), by ball-milling in an agate jar at 500 rpm for 1 h. The obtained slurry was cast on a copper current collector, dried for 24 h under Ar, and finally the electrodes were punched out and dried under vacuum at 80 °C for 12 h. $KVPO_4F$ electrodes (KVPF, carbon black, and PVDF with a 85:10:5 weight ratio) were prepared following a procedure previously reported.[24] In an argon-filled glovebox, 2032 coin cells were assembled using KVPF or graphite-based electrodes w/wo K-metal (Alfa Aesar, 99.95%), KVPF//graphite full cells were also prepared. For all cells, a glass-fiber paper (GF/D, Whatman) and a polypropylene−polyethylene−polypropylene membrane (Celgard) were used as separators with 100 $\mu$L of 0.8 M $KPF_6$ EC/DEC as the electrolyte. All cells were stored for 24 h at 25 °C. After storage, coin cells were opened under argon, and KVPF and graphite electrodes were washed twice by immersion for 30 s in a glass vial containing 1 mL of DEC.

*Storage Experiments (K Metal Reactivity).* K metal (Alfa Aesar, 99.95%) or Li metal (for comparison, from Goodfellow, 99.9%) electrodes with a 12 mm diameter were placed on a spacer and stored in high-density polyethylene vials for 2 days, 3 weeks, and 8 months in 3 mL of the EC/DEC solvent with or without salt ($KPF_6$, KFSI, or $LiPF_6$), see Figure 2. After storage, K and Li electrodes were washed twice by immersion for 30 s in a glass vial containing 1 mL of DEC.

**Gas Chromatography.** After 2 days, 22 days, and 8 months, gases were collected from high-density polyethylene vials through the septum with a syringe.

*GC Analysis Conditions.* All analyses were performed using a trace GC ultra-gas chromatograph (Thermo Scientific). The analyzed gases were transferred into a split/splitless injector maintained at 200 °C. The chromatographic separation was performed on a "HP-PLOT/Q" polystyrene−divinylbenzene-based capillary column (30 m × 0.32 mm i.d., 20 mm) from Agilent J & W Technologies, followed by a process using a post-capillary column "Rtx-1" (15 m × 0.25 mm i.d., 0.25 mm, 100% dimethyl polysiloxane) from Restek. Helium was used as the GC carrier gas and maintained at a constant flow rate of 1.3 mL $min^{-1}$. To achieve the best chromatographic peak resolution, the programmable temperature gradient was optimized from 40 to 250 °C as follows: the capillary column was ramped from the initial temperature of 40 °C, held for 6 min, increased at 10 °C/min up


https://doi.org/10.1021/acsami.1c19537
ACS Appl. Mater. Interfaces 2021, 13, 57505−57513

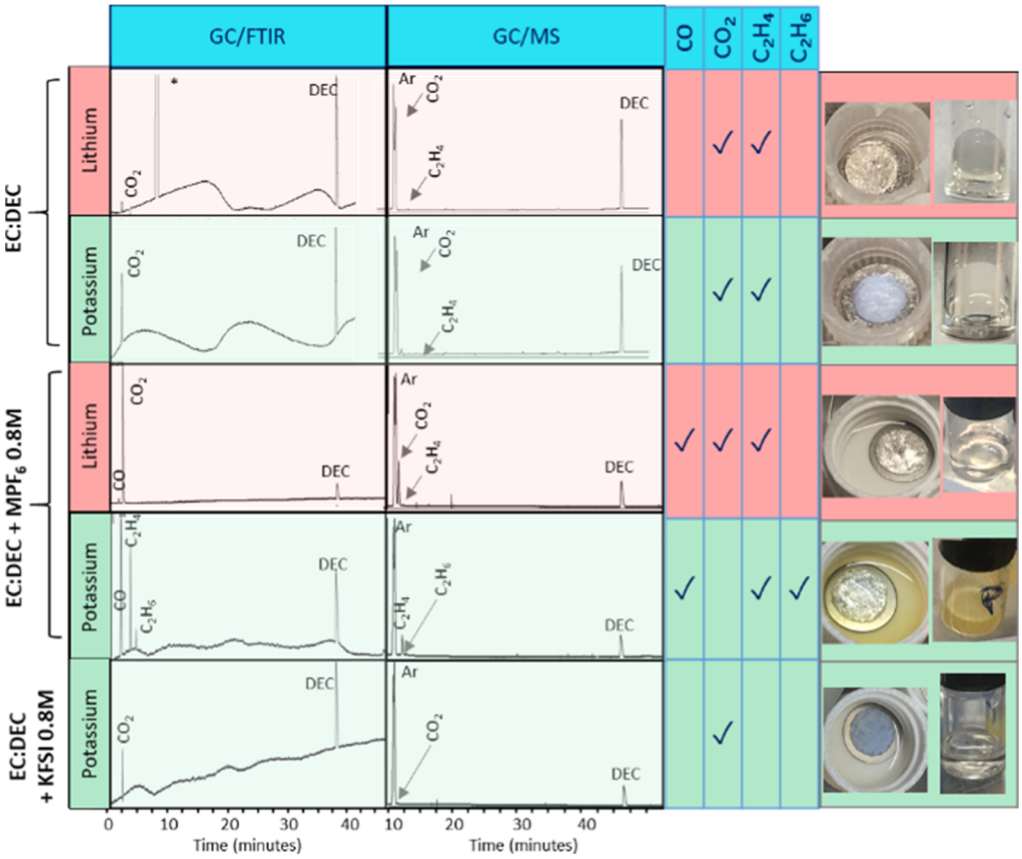



**Figure 3.** GC/MS and GC/FTIR spectra obtained after storage for 3 weeks of the K metal (green) in EC/DEC, 0.8 M $KPF_6$ EC/DEC, and 0.8 M KFSI EC/DEC. Comparison with the Li metal (red) stored for 3 weeks in EC/DEC and 0.8 M $KPF_6$ EC/DEC is also reported. Star signal: IR source default. A summary of all gases detected and photos of metal electrodes and corresponding electrolytes detected are also given.

to 90 °C, increased at 5 °C/min up to 190 °C, held for 5 min, and increased at 10 °C/min up to 250 °C, where it was held for 10 min. The total duration of GC analysis was 52 min.

*FTIR Conditions.* The gas chromatograph was interfaced with a light-pipe GC/FTIR system (Thermo Scientific) and connected to an FTIR system Nicolet 6700 with a mid-infrared source and a medium band, liquid nitrogen-cooled mercury cadmium telluride detector. An Aldrich vapor phase FTIR library was used to identify the infrared spectra.

*MS Conditions.* The gas chromatograph was interfaced with an ISQ mass spectrometer (Thermo Scientific). The mass spectrometer was operated with a filament current of 250 $\mu$A and an electron energy of 70 eV in the electron ionization mode, and the mass range was 10−300 u. Compound identification and corresponding structural formulae were assigned using the National Institutes of Standards library.

**X-ray Photoelectron Spectroscopy.** XPS analysis was performed using an Escalab 250 Xi spectrometer, with a monochromatized Al K$\alpha$ radiation ($h\nu$ = 1486.6 eV). Metal electrodes (supported by a spacer) were placed on a sample holder using uPVC insulation tape (3M part number 655) and transferred to an Ar-filled glovebox connected to the spectrometer. Using the standard charge compensation mode, core-level spectra were recorded with a 0.15 eV step and a constant 20 eV pass energy. Using CasaXPS software, the binding energy scale was calibrated from the C−C, C−H carbon peak at 285.0 eV. This peak originates from SEI compounds and possible carbon contamination. Depending on the spectra shape, a linear or a Shirley-type background was used. 70% Gaussian−30% Lorentzian Voigt peak shapes were selected. Full width at half-maximum and peak position constraint ranges were applied according to a previous study.[18] XPS quantification was performed using the relative sensitivity factor provided with the Escalab machine. Quantification values were consistent with the stoichiometry of the deducted compounds and were based on a K reference compound database previously reported by some of us.[25]

## ■ RESULTS AND DISCUSSION

**Visual Inspection and Gas Chromatography.** Figure 3 shows the GC/MS and GC/FTIR spectra obtained for the K metal (green) and Li metal (red) after storage for 3 weeks in EC/DEC, 0.8 M $MPF_6$ EC/DEC, and 0.8 M KFSI EC/DEC as well as a summary of all gases detected and photos of metal-corresponding electrodes. Table S1 also provides a summary of the gases detected for each system after 2 days, 3 weeks, and 8 months of storage for comparison. For clarity, in the following discussion, as soon as a gas is detected, it remains detected as time goes by (see Table S1). For both Li and K metals stored in the EC/DEC solvents (*i.e.*, without salt), $CO_2$ and $C_2H_4$ gases were detected, indicating some reactivity even though no electrical current was applied. Note that these gases were already detected from 2 days of storage (Table S1). The color of the EC/DEC solvents remained the same, but unlike the Li metal, which retained its metallic appearance, the K metal had turned into a homogeneous matte purple color, thus visually indicating the passivation of its surface.[26] Note that no additional gases were detected after 8 months of storage.

For the lithium metal stored in 0.8 M $LiPF_6$ EC/DEC, neither the metal nor the electrolyte color changed after 3 weeks. On the other hand, the corresponding 0.8 M $KPF_6$ EC/DEC electrolyte in contact with the potassium metal became yellow, clearly indicating electrolyte degradation,[27] while the K


https://doi.org/10.1021/acsami.1c19537
ACS Appl. Mater. Interfaces 2021, 13, 57505−57513

metal retained its original metallic appearance. Again, these results highlight the higher electrolyte reactivity with the K metal. This was further confirmed after 8 months of storage: the potassium metal totally disappeared (which was not the case for the KFSI system), indicating a full reaction of the K metal probably due to the formation of a non-stable/non-passivating SEI. Regarding the gases detected, $C_2H_4$ and CO were detected for both Li and K metals stored in $MPF_6$. Additional $CO_2$ and $C_2H_6$ were detected for $LiPF_6$ and $KPF_6$ systems, respectively. After 2 days of storage, however, only $CO_2$ was detected for the $LiPF_6$ system, while CO and $C_2H_4$ were detected for the $KPF_6$ system (Table S1). Moreover, after 8 months of storage, $CO_2$ was further detected for the $KPF_6$ system (Table S1). Overall, these results confirm the much higher reactivity of the K metal.

For the potassium metal stored in 0.8 M KFSI EC/DEC, the matte purple color of the K metal also indicates the formation of an SEI. However, no gas was detected after 2 days of storage and only $CO_2$ was detected after 3 weeks, while after 8 months, additional acetaldehyde was detected (Figure 3 and Table S1). Moreover, unlike the K metal in the $KPF_6$ system, the K metal electrode was still present after 8 months in the KFSI system. This result highlights the much higher reactivity of the K metal and/or the formation of a more stable/passivating SEI with the KFSI salt compared to $KPF_6$ in EC/DEC, in agreement with previous studies.[14]

**XPS Analysis.** Figure 4 shows the SEI composition as obtained from XPS quantification for Li and K metal electrodes after 3 weeks of storage in EC/DEC w/wo $MPF_6$ or KFSI salts. For clarity, Figure S2 shows the relevant XPS core-level spectra of the corresponding electrodes, while Table S2 reports the full XPS quantification with the peaks assignment. For Li and K metals stored in EC/DEC (*i.e.*, without salt), the SEI compounds detected were $-(CH_2CH_2O)-$, RCOOM, $M_2CO_3$, and ROCOOM with a similar concentration, indicating similar reaction pathways. However, the K metal led to a thicker SEI as no K metal was detected, while the Li metal accounted for about 22 at. %. This highlights the higher electrolyte reactivity with the K metal.

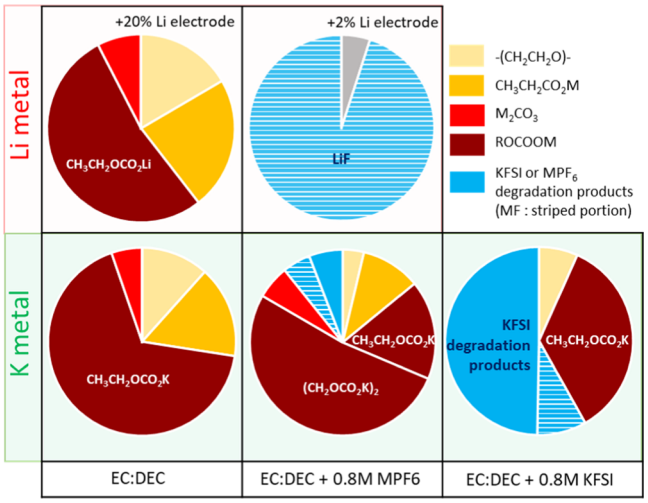



**Figure 4.** SEI composition as obtained from XPS quantification for Li and K metal electrodes after 3 weeks of storage in EC/DEC, 0.8 M $MPF_6$ EC/DEC, and 0.8 M KFSI EC/DEC. For better comparison of the SEI composition, charts exclude contribution from the metal electrode itself (indicated on the top of the chart if detected). Note that the gray part for the $LiPF_6$-based system represents unidentified products.

For Li stored in 0.8 M $LiPF_6$ EC/DEC, the SEI was mainly made of LiF (~95 at. %). In the case of the K metal stored in 0.8 M $KPF_6$ EC/DEC, the SEI was mainly made of ROCOOK (~70 at. %) with additional $-(CH_2CH_2O)-$, RCOOK, $K_2CO_3$, KF, and other $KPF_6$ degradation products (maybe $K_2PO_3F$) in a similar proportion. Note also that the Li metal was still detected while the K metal was not, indicating again the higher electrolyte reactivity with the K metal.

For the K metal stored in 0.8 M KFSI EC/DEC, the SEI was made of about 60 at. % of KFSI degradation products ($KSO_2F$, $K_2NSO_2F$, KF, and $FSO_2NSO_2$) and ~35 at. % ROCOOK. Some PEO (~7 at. %) was also detected.

**Electrolyte Reactivity with the K Metal.** Figure 5 gathers the possible reaction pathways involving CO, $CO_2$, $C_2H_4$, and $C_2H_6$ gases detected by GC/MS, GC/FTIR (blue) as well as ROM, $RCO_2M$, $ROCO_2M$, $M_2CO_3$, $M_2C_2O_4$, $-(CH_2CH_2O)-$, MF, and $MPF_6$/MFSI solid detected by XPS (purple) in the case of the solvent (left) and electrolyte (right) systems as reported in Li- and Na-ion literature. Degradation pathways resulting from hydrolysis are also given since traces of water have an impact on the electrolyte reactivity.[28−31] In the following paragraphs, the K and Li metal reactivity, that is, degradation pathways for EC/DEC w/wo salts are discussed based on Figure 5 and the GC/MS, GC/FTIR, and XPS results obtained in the present study. For better clarity and direct comparison, Figure 6 depicts the global degradation mechanisms deducted for each system.

Considering Li and K metals stored in the EC/DEC (*i.e.*, without salt), $CO_2$ could have been formed through eqs 03 to 07.[28,30,32−36] Equations 04 to 06 are, however, unlikely to happen as they occur above room temperature[36,37] and/or are expected to be slow.[33] Note that if eq 07 occurred, eq 28 also occurred. However, both reactions are rejected. Indeed, eq 07 would require a significant amount of water/moisture,[38] while for eq 28, no $MHCO_3$ or ethanol was detected by XPS and GC, respectively. Thus, among all $CO_2$-releasing reactions, the most probable one is eq 03. It is proposed that upon contact, a direct electron transfer occurs from the metal electrode and the EC molecules. Considering $C_2H_4$, it could have been formed through eqs 08 to 10. As XPS quantification suggests that $(CH_2OCO_2M)_2$ is not an SEI component (Figure S2 and Table S2), eq 09 is excluded. Also, eq 10 involves the reduction of a compound that is negatively charged twice (*i.e.*, a multistep reaction starting with eq 16). Thus, the formation of $C_2H_4$ more likely occurred through eq 08, that is, *via* a two-electron reduction of EC also forming $M_2CO_3$ as observed by XPS. Note also that eq 16 could not be confirmed due to the relatively high solubility of $(CH_2CH_2OCO_2M)_2$.[39] Similarly, eq 14 could not be confirmed. Solid products detected by XPS could have been formed through eqs 15 to 28.[31,32,35,40−43] However, eq 28 was excluded before, while eqs 15, 20, 24, and 26 can also be excluded since no ether gas or ethanol was detected. Moreover, eq 27 is less likely to happen as it involves reducing a compound that is already twice negatively charged. As eq 19 would lead to eq 20, it is thus also excluded. Accordingly, $CH_3CH_2COOM$ is formed through eq 25. Also, eqs 17 and 23 form poly(ethylene carbonate) polymers, but the characteristic C 1s peak of ROCOOR (with R═ alkyl chain) at 290.4 eV[44] was not observed for both Li- and K-systems. Thus, even if it is possible that such compounds are soluble (especially for short polymeric chains), it is likely that


https://doi.org/10.1021/acsami.1c19537
ACS Appl. Mater. Interfaces 2021, 13, 57505−57513

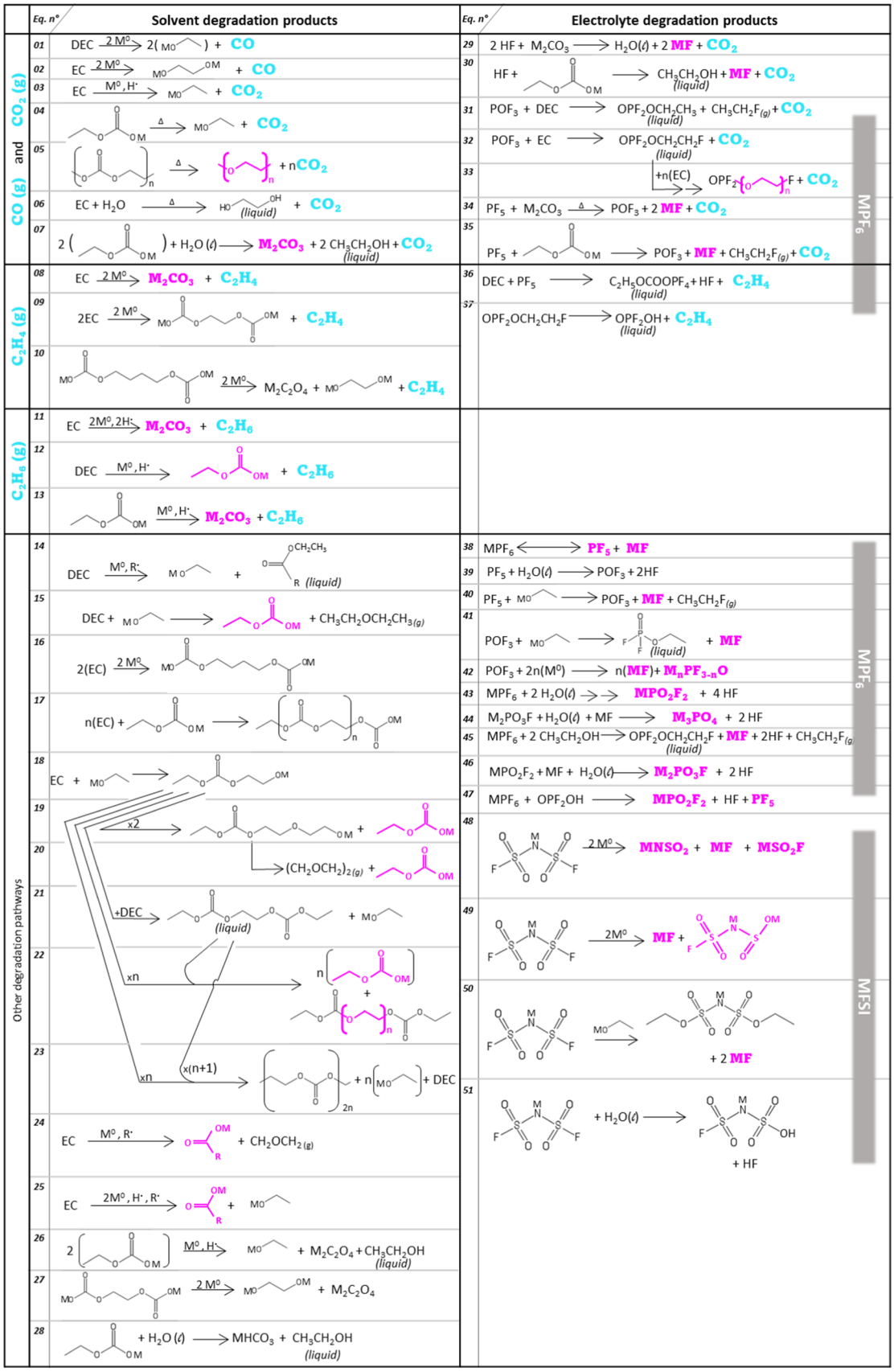



**Figure 5.** Possible reaction pathways involving CO, $CO_2$, $C_2H_4$, and $C_2H_6$ gases detected by GC/MS, GC/FTIR (blue), as well as ROM, $RCO_2M$, $ROCO_2M$, $M_2CO_3$, $M_2C_2O_4$, $-(CH_2CH_2O)-$, MF, and $MPF_6$/MFSI solid detected by XPS (purple) in the case of the solvent (left) and electrolyte (right) system, as reported in the Li- and Na-ion literature. Degradation pathways resulting from hydrolysis are also given since traces of water have an impact on the electrolyte reactivity. M° stands for the K or Li metal (*i.e.*, electron donation).



https://doi.org/10.1021/acsami.1c19537
ACS Appl. Mater. Interfaces 2021, 13, 57505−57513

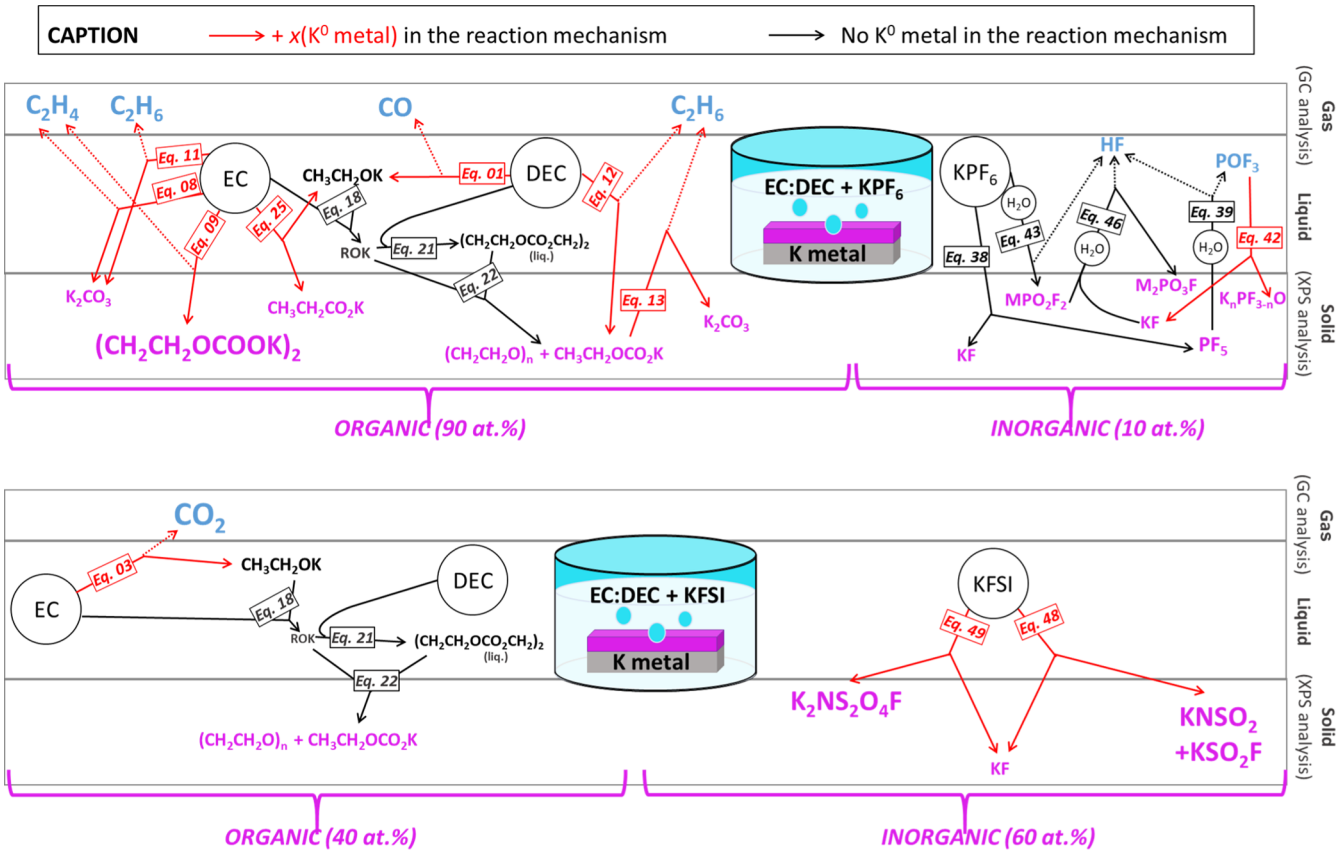



**Figure 6.** Global electrolyte degradation mechanisms for the K metal stored in 0.8 M $KPF_6$ (top) or KFSI (bottom) EC/DEC as deduced from GC/MS, GC/FTIR, and XPS analysis. Reactions with a red arrow involve the reduction from $K^0$ (*i.e.*, electron donation from the K metal), while reactions with a black arrow are chemically driven reactions. For comparison, note that for the Li metal stored in 0.8 M $LiPF_6$ EC/DEC, the SEI is about 95 at. % of LiF from the $PF_6^-$ anion degradation.

eqs 17 and 23 did not occur. Finally, the main SEI compound, $CH_3CH_2OCOOM$, is formed through eq 22, thus involving first eqs 18 and 21. Note that this multi-step mechanism was well described in the Li literature[30] and also explains the $-CH_2CH_2O-$ (*i.e.*, PEO-like polymer) observed in the SEI by XPS. Overall, for K and Li stored in EC/DEC, a similar reactivity was observed (Figure 6): EC first reacts with the metal to form $CH_3CH_2OM$ + $CO_2$, $M_2CO_3$ + $C_2H_4$, and $CH_3CH_2COOM$ + $CH_3CH_2OM$ (eqs 03, 08, and 25, respectively), and then $CH_3CH_2OM$ further reacts with EC and DEC to form $CH_3CH_2OCOOM$ and PEO-like polymers (eqs 18, 21, and then 22).

Considering Li and K metals stored in the 0.8 M $MPF_6$ EC/DEC, completely different electrolyte degradation pathways occurred. Indeed, Li- and K-SEI are >95 at. % *versus* ∼10 at. % inorganic, respectively. Thus, the electrolyte reactivity for the Li system is driven by the $PF_6^-$ anion that forms LiF either by equilibrium with $PF_5$ (eq 38), or by hydrolysis (eqs 29 and 30), or by reaction with the solvent/solvent degradation production (eqs 34, 35, 40−42, and 45). Note that among eqs 29−47 (*i.e.*, possible $MPF_6$ degradation pathways[27,28,30,31,34,45−49]), eq 34 was rejected since it occurs above room temperature, and equations involving $POF_3$, HF, $CH_3CH_2F$, and $F_2PO_2CH_2CH_3$ (*i.e.*, fluorinated liquid or gas products) could not been confirmed due to their low volatility (fluorinated liquid) or their high reactivity with the GC column (HF and $POF_3$). Note also that $M_xPO_yF_z$ detected by XPS likely originates from eqs 42, 43, 46, and 47. Regarding the K metal stored in 0.8 M $KPF_6$ EC/DEC, the electrolyte reactivity seems also driven by the $PF_6^-$ anion but *via* a catalysis of the solvent reduction. Indeed, almost no KF was detected, while $(CH_2OCOOK)_2$ was the main SEI product and is likely formed through eq 09 with $C_2H_4$ release. Moreover, $C_2H_6$ (not detected for other systems) could have been formed through eqs 11−13. Indeed, if eq 13 occurred, it also involves eqs 18, 21, and 22, as previously proposed for K stored in EC/DEC, and it explains the formation of $K_2CO_3$, $CH_3CH_2OCOOK$, and, more importantly, the formation of PEO-like polymers observed in the SEI by XPS. Also, eq 12 is known to be electrochemically driven[30] and if it occurred, eq 11 could also occur, which would explain $K_2CO_3$ and $CH_3CH_2OCOOK$ detected by XPS. Note that $CH_3CH_2COOK$ could also be formed through eq 25 as for salt-free systems. Note also that CO, detected for both Li and K stored in EC/DEC + $MPF_6$, is likely formed through eq 01 and not *via* eq 02 because EC is considered more reactive than DEC to produce CO.[8] Overall, for K stored in 0.8 M $KPF_6$ EC/DEC, the $PF_6^-$ anion more likely catalyzes EC degradation into CO and ROM species. Finally, among eqs 29−47, 46, and 47 could have formed the $M_2PO_3F$ detected by XPS with a preferential pathway *via* eq 46.

Regarding the K metal stored in 0.8 M KFSI EC/DEC, $CO_2$ could have been formed through eqs 03−07 as well as eqs 28 and 29. However, as explained previously, eqs 04−07 can also be excluded here. Moreover, eqs 28 and 29 involve first a large hydrolysis of the KFSI salt into HF (eq 51), which is unlikely


https://doi.org/10.1021/acsami.1c19537
ACS Appl. Mater. Interfaces 2021, 13, 57505−57513

to occur due to the low charge density of the $K^+$ cation (compared to $Li^+$).[50] Thus, eq 03 is the only possible $CO_2$-releasing reaction. Regarding $CH_3CH_2OCOOM$ detected using XPS, it is likely formed through the multistep reaction pathway involving eqs 18, 21, and 22 as discussed previously. Considering the KFSI degradation pathways, eqs 48−51 are possible, but only eqs. 48 and 49 were confirmed by XPS. Finally, the acetaldehyde detected after 8 months of storage (Table S1) likely forms through a slower EC decomposition into $CO_2$ + $CH_3-CH{=}O$[51] and/or through a poly-(carbonate) reaction with ROK[52] (involving eqs 17 and/or 23). Overall, the 0.8 M KFSI EC/DEC electrolyte is the most attractive one to be used with K metal as much lower gases were detected in addition to the formation of an inorganic-rich SEI, both driven by the $FSI^-$ anion. These results can thus explain the better electrochemical performance often reported in half-cells using KFSI salt compared to $KPF_6$.

At this point, the experimental results (*i.e.*, the electrolyte degradation pathway) obtained in this work are more likely explained by the $M^+$−solvent (here M = Li or K) solvation structure, which is determined by the electrolyte composition (solvent chemistry, anion type, and salt concentration). Indeed, recent theoretical calculation studies[16,53] report that (i) $K^+$ donates an electron more easily to the solvent than $Li^+$ for a given $M^+$−solvent pair. Also, the $Li^+$−EC pair is the most stable one among carbonates. It thus explains the higher solvent reduction observed with K, while for Li, the $PF_6^-$ dissociation drives the electrolyte reactivity; (ii) for a given $M^+$ solvent−anion complex, the closer the anion is to $M^+$, the higher the stability of the solvent is. Interestingly, $FSI^-$ is found located closer to $K^+$ than $PF_6^-$. It thus explains the higher solvent reduction observed with the $PF_6^-$ anion, while the $FSI^-$ anion (known to be easily reduced), being close to $K^+$, is reduced instead of the solvent. Finally, for the given $M^+$−EC/DEC−$PF_6^-$ complex, $PF_6^-$ is expected to be located closer to $Li^+$ than $K^+$, which would further increase the solvent reduction with K. However, such an impact would need to be confirmed by further theoretical calculations.

## CONCLUSIONS

This work investigated the K and Li metal reactivity in EC/DEC with/without $MPF_6$ or KFSI salt. Interestingly, a similar solvent degradation was observed for both K and Li stored in EC/DEC without salt with the formation of $CO_2$ and $C_2H_4$ gases as well as a $CH_3CH_2OCOOM$-rich SEI.

The addition of an $MPF_6$ salt completely changed the reactivity: For the Li system, the degradation was driven by the $PF_6^-$ anion forming mostly LiF (>90 at. %). For the K system, the $PF_6^-$ anion catalyzed the solvent degradation with the formation of $(CH_2CH_2OCOOK)_2$ and $CH_3CH_2OCOOK$ as main SEI products with the release of additional $C_2H_6$, thus highlighting the higher reactivity of the K system.

On the contrary, for the KFSI-based electrolyte, the reactivity was driven by the $FSI^-$ anion degradation, leading to an inorganic-rich SEI.

Overall, these results can explain the better electrochemical performance often reported in half-cells using KFSI salt compared to $KPF_6$. Finally, the understanding of these chemically driven electrolyte degradation mechanisms should help researchers in future studies to design robust carbonate-based electrolyte formulations for KIBs.

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.1c19537.

Gas detected by GC and quantification data from XPS analysis and XPS core-level spectra of KVPF and graphite electrodes after storage in half- and full-cells and of Li and K electrodes after storage in the different electrolytes (PDF)

## AUTHOR INFORMATION


### Corresponding Author

**Lénaïc Madec** − *Universite de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, IPREM, 64053 Pau, France; Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), CNRS FR3459, 80039 Amiens Cedex, France;* orcid.org/0000-0002-7681-1681; Email: lenaic.madec@univ-pau.fr

### Authors

**Laure Caracciolo** − *Universite de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, IPREM, 64053 Pau, France*

**Grégory Gachot** − *Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), CNRS FR3459, 80039 Amiens Cedex, France; LRCS, Université de Picardie Jules Verne, 80039 Amiens, France*

**Hervé Martinez** − *Universite de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, IPREM, 64053 Pau, France; Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), CNRS FR3459, 80039 Amiens Cedex, France*

Complete contact information is available at: https://pubs.acs.org/10.1021/acsami.1c19537


### Author Contributions

All authors have given approval to the final version of the manuscript.

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

The project leading to this publication has received funding from Excellence Initiative of Université de Pau et des Pays de l'Adour—I-Site E2S UPPA, a French "Investissements d'Avenir" programme.

## REFERENCES


(1) Hosaka, T.; Kubota, K.; Hameed, A. S.; Komaba, S. Research Development on K-Ion Batteries. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 6358−6466.

(2) Ahmed, S. M.; Suo, G.; Wang, W. A.; Xi, K.; Iqbal, S. B. Improvement in Potassium Ion Batteries Electrodes: Recent Developments and Efficient Approaches. *J. Energy Chem.* **2021**, *62*, 307−337.

(3) Zhang, W.; Yin, J.; Wang, W.; Bayhan, Z.; Alshareef, H. N. Status of Rechargeable Potassium Batteries. *Nano Energy* **2021**, *83*, 105792.

(4) Zhang, C.; Zhao, H.; Lei, Y. Recent Research Progress of Anode Materials for Potassium-ion Batteries. *Energy Environ. Mater.* **2020**, *3*, 105−120.

(5) Zhang, L.; Wang, W.; Ma, X.; Lu, S.; Xiang, Y. Crystal, Interfacial and Morphological Control of Electrode Materials for Nonaqueous Potassium-Ion Batteries. *Nano Today* **2021**, *37*, 101074.

(6) Zhang, X.; Meng, J.; Wang, X.; Xiao, Z.; Wu, P.; Mai, L. Comprehensive Insights into Electrolytes and Solid Electrolyte Interfaces in Potassium-Ion Batteries. *Energy Storage Mater.* **2021**, *38*, 30−49.

(7) Peled, E.; Menkin, S. Review-SEI: Past, Present and Future. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A1703−A1719.
(8) Onuki, M.; Kinoshita, S.; Sakata, Y.; Yanagidate, M.; Otake, Y.; Ue, M.; Deguchi, M. Identification of the Source of Evolved Gas in Li-Ion Batteries Using 13C-Labeled Solvents. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, A794−A797.
(9) Wang, H.; Wang, H.; Chen, S.; Zhang, B.; Yang, G.; Gao, P.; Liu, J.; Fan, X.; Huang, Y.; Lin, J.; Shen, Z. A Depth-Profiling Study on the Solid Electrolyte Interface: Bis(Fluorosulfuryl)Imide Anion toward Improved K+ Storage. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 7942−7951.
(10) Deng, L.; Zhang, Y.; Wang, R.; Feng, M.; Niu, X.; Tan, L.; Zhu, Y. Influence of KPF6 and KFSI on the Performance of Anode Materials for Potassium-Ion Batteries: A Case Study of MoS2. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 22449−22456.
(11) Zhang, Y.; Chang, L.; Wu, Z.; Dan, M.; Freschi, D. J.; Wang, Z. Enhanced Potassium Storage Performance for K-Te BatteriesviaElectrode Design and Electrolyte Salt Chemistry. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 16345−16354.
(12) Kubota, K.; Dahbi, M.; Hosaka, T.; Kumakura, S.; Komaba, S. Towards K-Ion and Na-Ion Batteries as "Beyond Li-Ion. *Chem. Rec.* **2018**, *18*, 459−479.
(13) Liu, S.; Mao, J.; Zhang, L.; Pang, W. K.; Du, A.; Guo, Z. Manipulating the Solvation Structure of Nonflammable Electrolyte and Interface to Enable Unprecedented Stability of Graphite Anodes beyond 2 Years for Safe Potassium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2006313−9.
(14) Touja, J.; Gabaudan, V.; Farina, F.; Cavaliere, S.; Caracciolo, L.; Madec, L.; Martinez, H.; Boulaoued, A.; Wallenstein, J.; Johansson, P.; Stievano, L.; Monconduit, L. Self-Supported Carbon Nanofibers as Negative Electrodes for K-Ion Batteries: Performance and Mechanism. *Electrochim. Acta* **2020**, *362*, 137125.
(15) Wang, H.; Yu, D.; Wang, X.; Niu, Z.; Chen, M.; Cheng, L.; Zhou, W.; Guo, L. Electrolyte Chemistry Enables Simultaneous Stabilization of Potassium Metal and Alloying Anode for Potassium-Ion Batteries. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 16451−16455.
(16) Li, Q.; Cao, Z.; Wahyudi, W.; Liu, G.; Park, G.-T.; Cavallo, L.; Anthopoulos, T. D.; Wang, L.; Sun, Y.-K.; Alshareef, H. N.; Ming, J. Unraveling the New Role of an Ethylene Carbonate Solvation Shell in Rechargeable Metal Ion Batteries. *ACS Energy Lett.* **2021**, *6*, 69−78.
(17) Kim, H. J.; Voronina, N.; Yashiro, H.; Myung, S.-T. High-Voltage Stability in KFSI Nonaqueous Carbonate Solutions for Potassium-Ion Batteries: Current Collectors and Coin-Cell Components. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 42723−42733.
(18) Madec, L.; Gabaudan, V.; Gachot, G.; Stievano, L.; Monconduit, L.; Martinez, H. Paving the Way for K-Ion Batteries: Role of Electrolyte Reactivity through the Example of Sb-Based Electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 34116−34122.
(19) Xiao, N.; McCulloch, W. D.; Wu, Y. Reversible Dendrite-Free Potassium Plating and Stripping Electrochemistry for Potassium Secondary Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9475−9478.
(20) Xie, J.; Li, J.; Zhuo, W.; Mai, W. Recent Progress of Electrode Materials Cooperated with Potassium Bis(Fluorosulfonyl)Imide−Containing Electrolyte for K-Ion Batteries. *Mater. Today Adv.* **2020**, *6*, 100035.
(21) Touja, J.; Le Pham, P. N.; Louvain, N.; Monconduit, L.; Stievano, L. Effect of the Electrolyte on K-Metal Batteries. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 14673−14676.
(22) Caracciolo, L.; Madec, L.; Petit, E.; Gabaudan, V.; Carlier, D.; Croguennec, L.; Martinez, H. Electrochemical Redox Processes Involved in Carbon-Coated KVPO4F for High Voltage K-Ion Batteries Revealed by XPS Analysis. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167*, 130527.
(23) Hosaka, T.; Muratsubaki, S.; Kubota, K.; Onuma, H.; Komaba, S. Potassium Metal as Reliable Reference Electrodes of Nonaqueous Potassium Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 3296−3300.
(24) Caracciolo, L.; Madec, L.; Petit, E.; Gabaudan, V.; Carlier, D.; Croguennec, L.; Martinez, H. Electrochemical Redox Processes Involved in Carbon-Coated KVPO4F for High Voltage K-Ion Batteries Revealed by XPS Analysis. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167*, 130527.
(25) Caracciolo, L.; Madec, L.; Martinez, H. XPS Analysis of K-Based Reference Compounds to Allow Reliable Studies of Solid Electrolyte Interphase in K-Ion Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4*, 11693−11699.
(26) Park, J.; Lee, J.; Alfaruqi, M. H.; Kwak, W.-J.; Kim, J.; Hwang, J.-Y. Initial Investigation and Evaluation of Potassium Metal as an Anode for Rechargeable Potassium Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 16718−16737.
(27) Xu, C.; Renault, S.; Ebadi, M.; Wang, Z.; Björklund, E.; Guyomard, D.; Brandell, D.; Edström, K.; Gustafsson, T. LiTDI: A Highly Efficient Additive for Electrolyte Stabilization in Lithium-Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 2254−2263.
(28) Han, J. G.; Kim, K.; Lee, Y.; Choi, N. S. Scavenging Materials to Stabilize LiPF 6 -Containing Carbonate-Based Electrolytes for Li-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1804822.
(29) Tasaki, K.; Kanda, K.; Nakamura, S.; Ue, M. Decomposition of LiPF[Sub 6] and Stability of PF[Sub 5] in Li-Ion Battery Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A1628.
(30) Gachot, G.; Grugeon, S.; Armand, M.; Pilard, S.; Guenot, P.; Tarascon, J.-M.; Laruelle, S. Deciphering the Multi-Step Degradation Mechanisms of Carbonate-Based Electrolyte in Li Batteries. *J. Power Sources* **2008**, *178*, 409−421.
(31) Gachot, G.; Ribière, P.; Mathiron, D.; Grugeon, S.; Armand, M.; Leriche, J.-B.; Pilard, S.; Laruelle, S. Gas Chromatography/Mass Spectrometry as a Suitable Tool for the Li-Ion Battery Electrolyte Degradation Mechanisms Study. *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 478−485.
(32) Shin, J.; Kim, T.-H.; Lee, Y.; Cho, E. Key Functional Groups Defining the Formation of Si Anode Solid-Electrolyte Interphase towards High Energy Density Li-Ion Batteries. *Energy Storage Mater.* **2020**, *25*, 764−781.
(33) Metzger, M.; Strehle, B.; Solchenbach, S.; Gasteiger, H. A. Hydrolysis of Ethylene Carbonate with Water and Hydroxide under Battery Operating Conditions. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, A1219−A1225.
(34) Andersson, A. M.; Herstedt, M.; Bishop, A. G.; Edström, K. The Influence of Lithium Salt on the Interfacial Reactions Controlling the Thermal Stability of Graphite Anodes. *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 1885−1898.
(35) Petibon, R.; Rotermund, L. M.; Dahn, J. R. Evaluation of Phenyl Carbonates as Electrolyte Additives in Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2015**, *287*, 184−195.
(36) Sloop, S. E.; Kerr, J. B.; Kinoshita, K. The Role of Li-Ion Battery Electrolyte Reactivity in Performance Decline and Self-Discharge. *J. Power Sources* **2003**, *119−121*, 330−337.
(37) Xu, K.; Zhuang, G. V.; Allen, J. L.; Lee, U.; Zhang, S. S.; Ross, P. N.; Jow, T. R. Syntheses and Characterization of Lithium Alkyl Mono- and Dicarbonates as Components of Surface Films in Li-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7708−7719.
(38) Heiskanen, S. K.; Kim, J.; Lucht, B. L. Generation and Evolution of the Solid Electrolyte Interphase of Lithium-Ion Batteries. *Joule* **2019**, *3*, 2322−2333.
(39) Wang, Y.; Nakamura, S.; Ue, M.; Balbuena, P. B. Theoretical Studies To Understand Surface Chemistry on Carbon Anodes for Lithium-Ion Batteries: Reduction Mechanisms of Ethylene Carbonate. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11708.
(40) Gachot, G.; Grugeon, S.; Eshetu, G. G.; Mathiron, D.; Ribière, P.; Armand, M.; Laruelle, S. Thermal Behaviour of the Lithiated-Graphite/Electrolyte Interface through GC/MS Analysis. *Electrochim. Acta* **2012**, *83*, 402−409.
(41) Zhuang, G. V.; Yang, H.; Blizanac, B.; Ross, P. N. A Study of Electrochemical Reduction of Ethylene and Propylene Carbonate Electrolytes on Graphite Using ATR-FTIR Spectroscopy. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, *8*(). DOI: DOI: 10.1149/1.1979327.
(42) Shkrob, I. A.; Zhu, Y.; Marin, T. W.; Abraham, D. Reduction of Carbonate Electrolytes and the Formation of Solid-Electrolyte Interface (SEI) in Lithium-Ion Batteries. 1. Spectroscopic Observa-

tions of Radical Intermediates Generated in One-Electron Reduction of Carbonates. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 19255−19269.
(43) Zhuang, G. V.; Yang, H.; Ross, P. N.; Xu, K.; Jow, T. R. Lithium Methyl Carbonate as a Reaction Product of Metallic Lithium and Dimethyl Carbonate. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9*, A64−A68.
(44) Beamson, G.; Briggs, D. High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database. *J. Chem. Educ.* **1993**, *70*, A25.
(45) Eshetu, G. G.; Grugeon, S.; Gachot, G.; Mathiron, D.; Armand, M.; Laruelle, S. LiFSI vs. $LiPF_6$ Electrolytes in Contact with Lithiated Graphite: Comparing Thermal Stabilities and Identification of Specific SEI-Reinforcing Additives. *Electrochim. Acta* **2013**, *102*, 133−141.
(46) Herstedt, M.; Abraham, D. P.; Kerr, J. B.; Edström, K. X-ray photoelectron spectroscopy of negative electrodes from high-power lithium-ion cells showing various levels of power fade. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 5097−5110.
(47) Guéguen, A.; Streich, D.; He, M.; Mendez, M.; Chesneau, F. F.; Novák, P.; Berg, E. J. Decomposition of $LiPF_6$ in High Energy Lithium-Ion Batteries Studied with Online Electrochemical Mass Spectrometry. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, A1095−A1100.
(48) Li, Q.; Liu, X.; Han, X.; Xiang, Y.; Zhong, G.; Wang, J.; Zheng, B.; Zhou, J.; Yang, Y. Identification of the Solid Electrolyte Interface on the Si/C Composite Anode with FEC as the Additive. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 14066−14075.
(49) Solchenbach, S.; Metzger, M.; Egawa, M.; Beyer, H.; Gasteiger, H. A. Quantification of $PF_5$ and $POF_3$ from Side Reactions of $LiPF_6$ in Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, A3022−A3028.
(50) Reber, D.; Figi, R.; Kühnel, R.-S.; Battaglia, C. Stability of Aqueous Electrolytes Based on LiFSI and NaFSI. *Electrochim. Acta* **2019**, *321*, 134644.
(51) Fuhst, M. R.; Siegel, D. J. Gas Evolution in Li-Ion Batteries: Modeling Ethylene Carbonate Decomposition on LiCoO2 in the Presence of Surface Magnetism. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 24097−24104.
(52) Lee, J.-C.; Litt, M. H. Ring-Opening Polymerization of Ethylene Carbonate and Depolymerization of Poly(Ethylene Oxide-Co-Ethylene Carbonate). *Macromolecules* **2000**, *33*, 1618−1627.
(53) Zhang, J.; Cao, Z.; Zhou, L.; Park, G.-T.; Cavallo, L.; Wang, L.; Alshareef, H. N.; Sun, Y.-K.; Ming, J. Model-Based Design of Stable Electrolytes for Potassium Ion Batteries. *ACS Energy Lett.* **2020**, *5*, 3124−3131.


https://doi.org/10.1021/acsami.1c19537
*ACS Appl. Mater. Interfaces* 2021, 13, 57505−57513

# Supporting information

# Impact of the salt anion on K metal reactivity in EC:DEC studied by GC and XPS analysis.

Laure Caracciolo,[a] Lénaïc Madec,[a,b,*] Grégory Gachot,[b,c] Hervé Martinez[a,b]

[a] Universite de Pau et des Pays Adour, E2S UPPA, CNRS, IPREM, Pau, France

[b] Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), CNRS FR3459, 33 Rue Saint Leu, 80039 Amiens Cedex, France

[c] LRCS, Université de Picardie Jules Verne, 33 rue de Saint Leu, 80039 Amiens, France

* Corresponding author: lenaic.madec@univ-pau.fr

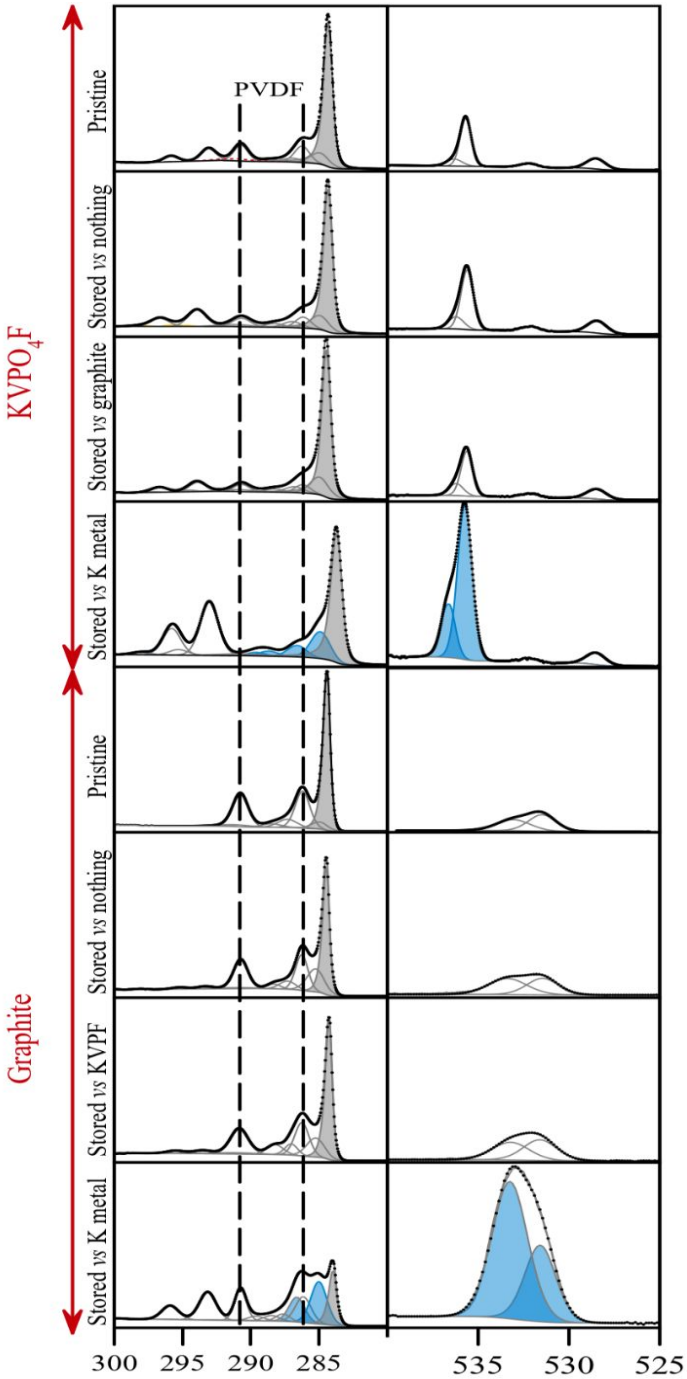



**Fig. S1** K 2p-C 1s and O 1s XPS core level spectra for $KVPO_4F$ and graphite electrodes before and after 24h of storage w/wo potassium metal (*i.e.* half-cells) as well as graphite and $KVPO_4F$ electrodes after storage together (*i.e.* full-cell) using a 0.8M $KPF_6$ EC:DEC as electrolyte. Intensity were normalized for better comparison. Blue synthetic components represent electrolyte degradation peaks.

**Table S1**. Summary of gas detected by gas chromatography (GC/MS and/or GC/FTIR) for each system at different stage of the M-metal storage process in EC:DEC w/wo 0.8M $MPF_6$ or KFSI salt, M being Li or K.

| | Li in EC:DEC | | K in EC:DEC | | Li in $LiPF_6$ | | | K in $KPF_6$ | | | K in KFSI | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 2 days | 22 days | 2 days | 22 days | 2 days | 22 days | 8 months | 2 days | 22 days | 8 months | 2 days | 22 days | 8 months |
| CO | | | | | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | | |
| $CO_2$ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | | ✓ | | ✓ | ✓ |
| $C_2H_4$ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | | | |
| $C_2H_6$ | | | | | | | | | ✓ | ✓ | | | |
| $CH_3$-CH=O | | | | | | | | | | | | | ✓ |

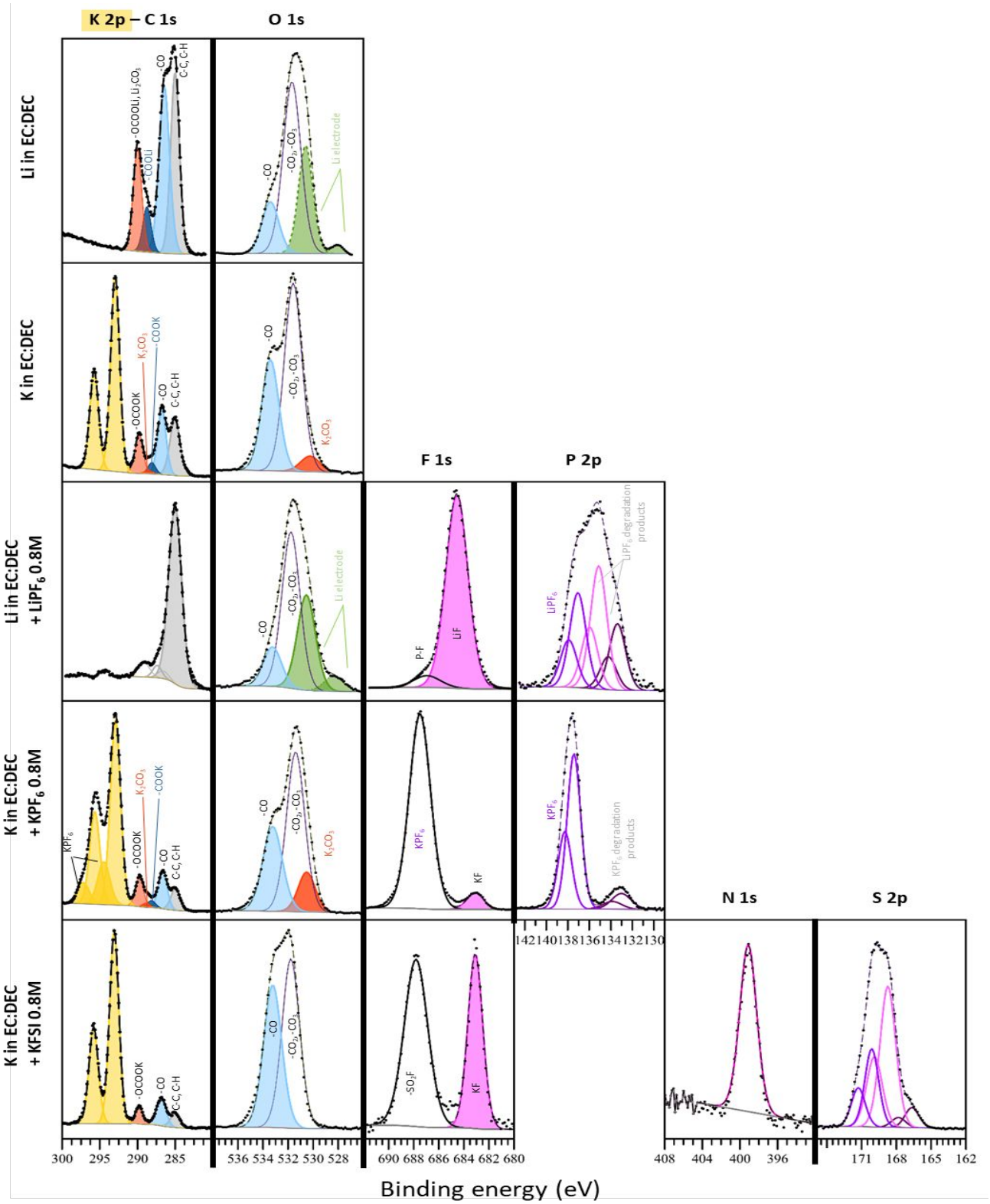



**Fig. S2** K 2p - C 1s, O 1s, F 1s, P 2p, N 1s and S 2p XPS core spectra of Li and K metal electrodes after storage for 3 weeks in EC:DEC w/wo 0.8M $MPF_6$ or KFSI salt, M being Li or K. Note that green-filled synthetic components are related to LiOH and $Li_2O$, initially present on the electrodes before the storage process (not shown here). Corresponding binding energies (eV) and atomic percentages (at.%) are reported in Table S2. To avoid any charge effect or calibration bias, peak assignment was done as much as possible based on the relative binding energy values (binding energy difference between the orbitals, as previously reported in the literature by some of us) and on other XPS studies.[1–10] Note that the C-C, C-H peaks were assigned to SEI species containing $CH_x$ such as $CH_3CH_2OCOOK$.


(1) Madec, L.; Petibon, R.; Xia, J.; Sun, J. P.; Hill, I. G.; Dahn, J. R. Understanding the Role of Prop-1-Ene-1,3-Sultone and Vinylene Carbonate in LiNi1/3Mn1/3Co1/3O2/Graphite Pouch Cells: Electrochemical, GC-MS and XPS Analysis. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (14), A2635–A2645. https://doi.org/10.1149/2.0741512jes.

(2) Wang, H.; Wang, H.; Chen, S.; Zhang, B.; Yang, G.; Gao, P.; Liu, J.; Fan, X.; Huang, Y.; Lin, J.; Shen, Z. A Depth-

Profiling Study on the Solid Electrolyte Interface: Bis(Fluorosulfuryl)Imide Anion toward Improved K+ Storage. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2* (11), 7942–7951. https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01428.

(3) Deng, L.; Zhang, Y.; Wang, R.; Feng, M.; Niu, X.; Tan, L.; Zhu, Y. Influence of KPF6 and KFSI on the Performance of Anode Materials for Potassium-Ion Batteries: A Case Study of MoS2. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (25), 22449–22456. https://doi.org/10.1021/acsami.9b06156.

(4) Madec, L.; Ellis, L. D. Exploring Interactions between Electrodes in Li[Ni x Mn y Co 1-Xy ]O 2 /Graphite Cells through Electrode/Electrolyte Interfaces Analysis . *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (14), A3718–A3726. https://doi.org/10.1149/2.1011714jes.

(5) Chen, Y.; Zhang, D.; Bian, X.; Bie, X.; Wang, C.; Du, F.; Jang, M.; Chen, G.; Wei, Y. Characterizations of the Electrode/Electrolyte Interfacial Properties of Carbon Coated Li 3 V 2 (PO 4 ) 3 Cathode Material in LiPF 6 Based Electrolyte. *Electrochim. Acta* **2012**, *79*, 95–101. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.082.

(6) Michan, A. L.; Parimalam, B. S.; Leskes, M.; Kerber, R. N.; Yoon, T.; Grey, C. P.; Lucht, B. L. Fluoroethylene Carbonate and Vinylene Carbonate Reduction: Understanding Lithium-Ion Battery Electrolyte Additives and Solid Electrolyte Interphase Formation. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (22), 8149–8159. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02282.

(7) Bodenes, L.; Dedryvère, R.; Martinez, H.; Fischer, F.; Tessier, C.; Pérès, J. P. Lithium-Ion Batteries Working at 85°C: Aging Phenomena and Electrode/Electrolyte Interfaces Studied by XPS. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159* (10), 1739–1746. https://doi.org/10.1149/2.061210jes.

(8) Parimalam, B. S.; Lucht, B. L. Reduction Reactions of Electrolyte Salts for Lithium Ion Batteries: LiPF 6 , LiBF 4 , LiDFOB, LiBOB, and LiTFSI . *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165* (2), A251–A255. https://doi.org/10.1149/2.0901802jes.

(9) Liu, Q. Q.; Ma, L.; Du, C. Y.; Dahn, J. R. Effects of the LiPO2F2 Additive on Unwanted Lithium Plating in Lithium-Ion Cells. *Electrochim. Acta* **2018**, *263*, 237–248. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.058.

(10) Andersson, A. M.; Herstedt, M.; Bishop, A. G.; Edström, K. The Influence of Lithium Salt on the Interfacial Reactions Controlling the Thermal Stability of Graphite Anodes. *Electrochim. Acta* **2002**, *47* (12), 1885–1898. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00044-0.

**Table S2.** XPS quantification table for Li and K metal electrodes after storage for 3 weeks in EC:DEC w/wo 0.8M $MPF_6$ or KFSI salt, M being Li or K.

| | Li EC:DEC | | K EC:DEC | | Li EC:DEC+0.8M $LiPF_6$ | | K EC:DEC+0.8M $KPF_6$ | | K EC:DEC+0.8M KFSI | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | BE (eV) | %at | BE (eV) | %at | BE (eV) | %at | BE (eV) | %at | BE (eV) | %at | **Assignment** |
| **C 1s** | 285.0 | 10.0 | 285.0 | 16.2 | 285.0 | 4.7 | 285.0 | 4.6 | 285.0 | 4.4 | C-C, C-H |
| | 286.4 | 11.0 | 286.8 | 15.7 | 286.6 | 0.2 | 286.6 | 7.5 | 286.8 | 8.4 | C-O |
| | | | 288.1 | 2.5 | | | 288.1 | 1.4 | | | $-CO_2K$ |
| | 288.7 | 2.4 | 288.6 | 0.8 | 287.4 | 0.2 | 288.9 | 0.8 | | | $-CO_2Li$ / $K_2CO_3$ |
| | 290.0 | 5.6 | 289.8 | 9.1 | 289.2 | 0.4 | 289.7 | 5.5 | 289.8 | 4.3 | ROCOOM + $Li_2CO_3$ / ROCOOM |
| | | | | 0.0 | | | | | | | |
| **F 1s** | 684.7 | 2.7 | 683.2 | 0.9 | 684.6 | 42.0 | 683.1 | 2.0 | 683.1 | 3.9 | MF |
| | 686.8 | 0.9 | 687.7 | 1.4 | 686.9 | 3.1 | 687.5 | 29.7 | 687.8 | 5.9 | F-P / $-SO_2F$ |
| **O 1s** | 528.1 | 0.6 | | | 528.4 | 0.2 | | | | | $Li_2O$ and LiOH from Li electrode |
| | 530.6 | 9.9 | | | 530.6 | 0.9 | | | | | |
| | | | 530.3 | 2.0 | | | 530.5 | 3.3 | | | $K_2CO_3$ |
| | 531.7 | 19.5 | 531.6 | 22.4 | 531.8 | 1.4 | 531.4 | 14.0 | 531.8 | 20.4 | $-CO_2/CO_3$ |
| | 533.4 | 5.6 | 533.4 | 12.9 | 533.2 | 0.4 | 533.2 | 8.0 | 533.2 | 17.6 | -CO |
| **Li 1s / K 2p** | 55.2 | 21.2 | 295.8-293.0 | 16.0 | 57.2 | 3.5 | 295.7-292.9 | 14.1 | 295.8-293.1 | 18.3 | |
| | 54.4 | 10.6 | | | 55.8 | 42.4 | 297.2-294.5 | 3.9 | | | |
| **P 2p** | | | | | 133.4-134.2 | 0.2 | 133.0-133.9 | 0.7 | | | $M_2PO_3F$ |
| | | | | | 135.1-136.0 | 0.3 | | | | | $MPO_2F_2$ |
| | | | | | 137.1-137.9 | 0.3 | 137.4-138.3 | 4.5 | | | $MPF_6$ |
| **S 2p** | | | | | | | | | 166.7-167.8 | 0.9 | $KSO_2F$ |
| | | | | | | | | | 168.7-169.9 | 6.6 | $KNSO_2$ |
| | | | | | | | | | 170.1-171.3 | 3.3 | $-NSO_2F$ |

### 3. Conclusions

Dans cette étude, les interfaces électrode/électrolyte de demi-cellules et de cellules complètes (à l'OCV), c'est-à-dire respectivement avec et sans potassium métal, ont été caractérisées par XPS. Les électrodes utilisées étaient à base de graphite ou de $KVPO_4F$. Les analyses ont révélé une contamination croisée importante lorsque du potassium métal est utilisé : la surface de l'électrode de travail lui faisant face est nettement recouverte de produits de dégradation de l'électrolyte provenant du K métal.

Puis, des analyses GC/MS, GC/FTIR et XPS, ont été menées après un simple trempage du potassium métal ou du lithium métal pendant 3 semaines dans le solvant EC:DEC seul. Une réactivité similaire avec la formation des gaz $CO_2$ et $C_2H_4$ ainsi que la formation d'une SEI riche en $CH_3CH_2OCOOK$ a pu être constatée. Néanmoins, cette SEI était plus épaisse et/ou plus homogène dans le cas du potassium que du lithium.

L'ajout d'un sel $MPF_6$ (M=K ou Li) dans le solvant a nettement affecté la réactivité chimique, retardant les réactions dégageant le gaz $C_2H_4$ pour le système à base de lithium, ou le gaz $CO_2$ dans le système à base de potassium. De plus, le gaz CO a aussi été détecté, mais les réactions chimiques impliquées semblent avoir été catalysées plus rapidement dans le cas du potassium (CO détecté dès 2 jours pour le potassium contre 3 semaines pour le lithium). Dans le cas du système à base de $KPF_6$, quatre gaz différents ont finalement été détectés après 8 mois de trempage : CO, $CO_2$, $C_2H_4$ mais aussi $C_2H_6$, contre trois pour $LiPF_6$ pour lequel aucune trace de $C_2H_6$ n'a été détectée.

L'utilisation du sel KFSI, au lieu de $KPF_6$, présente de nombreux avantages pour une utilisation en batterie. Tout d'abord il permet d'éviter que les gaz CO, $C_2H_4$ et $C_2H_6$ ne soient produits. Ensuite, une couche de passivation homogène et stable de l'électrode de potassium est observée. Enfin, il faut noter que cette SEI est riche en substances inorganiques, avec ~60% de produits de dégradation KFSI contre ~10% pour le système à base de $KPF_6$.

## Conclusions générales et perspectives

La simple présence de potassium métal au sein d'une électrode induit rapidement une contamination croisée alors même qu'aucun courant n'est appliqué. Une étude plus approfondie sur la compréhension des mécanismes de dégradation de l'électrolyte par voie chimique du potassium métal comparé au lithium métal indique clairement une réactivité différente et plus importante. L'étude

révèle que le sel KFSI semble être un bon candidat pour passiver l'électrode de potassium métal, en formant à sa surface une couche inorganique, contrairement à la SEI majoritairement organique issue de la dégradation de l'électrolyte à base de $KPF_6$. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus lors de l'étude (en configuration demi-cellule) de la SEI des CNFs, ce qui pourrait indiquer une contamination croisée. Ainsi, il ne faut pas réduire l'importance de l'avertissement donné dans ce chapitre – et dans la publication – quant à des différences de performances électrochimiques en cellule complète. Ces études mettent en garde quant à certaines données issues de travaux réalisés en configuration en demi-cellule, et justifient pour ces travaux de thèse l'intérêt de ne plus travailler en configuration demi-cellule pour l'étude de la SEI, mais directement en configuration cellule complète pour s'affranchir de toute contamination croisée. Néanmoins, d'autres études restent possibles en demi-cellule, notamment concernant les mécanismes de stockage des ions $K^+$ dans les matériaux actifs comme rapidement évoqué pour les CNFs.

L'une des perspectives de ce travail serait de réaliser des études théoriques pour expliquer les différences de réactivité en fonction de l'électrolyte. Pour cela, des premiers travaux actuellement non aboutis cherchent à calculer les énergies libres de Gibbs des sels (de lithium ou de potassium), des solvants et des composés de la SEI (notamment ROCOOM, $M_2CO_3$ et MF avec M métal alcalin). Le but est de déterminer les composés dont la formation est la plus thermodynamiquement favorable pour chaque système (c'est-à-dire notamment en fonction de l'alcalin) afin de comparer avec les résultats expérimentaux. D'autre part, nous avons pu voir dans le chapitre 1 que les ions potassium forment des complexes avec les molécules de solvant (et avec l'anion). La stabilité de ces complexes dépend de l'anion et du nombre de molécules de solvant coordinant le cation. La stabilité du complexe à la réduction en fonction du cation ($M^+$, avec M=Li ou K), c'est-à-dire la stabilité du complexe $(M^+)(EC)_x(DEC)_y(FSI^-$ ou $PF_6^-)$ après gain d'un ou plusieurs électrons, fait aussi partie des études en projet. Ces études seront comparées aux résultats expérimentaux déjà obtenus lors des trempages de potassium et lithium. Il serait aussi intéressant de les comparer avec la composition de la SEI d'une cellule symétrique K//K après cyclage afin de définir les espèces formées électrochimiquement en présence du potassium métal. Enfin, un changement d'électrolyte au cours du cyclage devrait permettre de découpler l'impact de la désolvatation de $K^+$ de l'impact de la SEI sur les performances en « plating/stripping ».[36,37]

## Bibliographie


(1) XU, Y., C. ZHANG, M. ZHOU, Q. FU, C. ZHAO, M. WU et Y. LEI (30 avril 2018). « Highly nitrogen doped carbon nanofibers with superior rate capability and cyclability for potassium ion batteries », *Nature Communications 2018 9:1*, vol. 9, n° 1, p. 1-11.

(2) SHEN, C., K. YUAN, T. TIAN, M. BAI, J.-G. WANG, X. LI, K. XIE, Q.-G. FU et B. WEI (6 février 2019). « Flexible Sub-Micro Carbon Fiber@CNTs as Anodes for Potassium-Ion Batteries », *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 11, n° 5, p. 5015-5021.

(3) ADAMS, R. A., J.-M. SYU, Y. ZHAO, C.-T. LO, A. VARMA et V. G. POL (31 mai 2017). « Binder-Free N- and O-Rich Carbon Nanofiber Anodes for Long Cycle Life K-Ion Batteries », *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 9, n° 21, p. 17872-17881.

(4) LIN, X., J. HUANG et B. ZHANG (1 mars 2019). « Correlation between the microstructure of carbon materials and their potassium ion storage performance », *Carbon*, vol. 143, p. 138-146.

(5) LIU, Y., F. FAN, J. WANG, Y. LIU, H. CHEN, K. L. JUNGJOHANN, Y. XU, Y. ZHU, D. BIGIO, T. ZHU et C. WANG (11 juin 2014). « In situ transmission electron microscopy study of electrochemical sodiation and potassiation of carbon nanofibers », *Nano Letters*, vol. 14, n° 6, p. 3445-3452.

(6) ZHAO, X., P. XIONG, J. MENG, Y. LIANG, J. WANG et Y. XU (19 septembre 2017). « High rate and long cycle life porous carbon nanofiber paper anodes for potassium-ion batteries », *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, n° 36, p. 19237-19244.

(7) HOSAKA, T., T. MATSUYAMA, K. KUBOTA, S. YASUNO et S. KOMABA (5 août 2020). « Development of KPF6/KFSA Binary-Salt Solutions for Long-Life and High-Voltage K-Ion Batteries », *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 12, n° 31, p. 34873-34881.

(8) WANG, H., D. ZHAI et F. KANG (2020). « Solid electrolyte interphase (SEI) in potassium ion batteries », *Energy and Environmental Science*, vol. 13, n° 12, p. 4583-4608.

(9) WANG, H., D. ZHAI et F. KANG (16 décembre 2020). « Solid electrolyte interphase (SEI) in potassium ion batteries », *Energy & Environmental Science*, vol. 13, n° 12, p. 4583-4608.

(10) XIE, J., J. LI, W. ZHUO et W. MAI (2020). « Recent progress of electrode materials cooperated with potassium bis(fluorosulfonyl)imide–containing electrolyte for K-ion batteries », *Materials Today Advances*, vol. 6, p. 100035.

(11) HARRIS, O. C., S. E. LEE, C. LEES et M. TANG (27 mai 2020). « Review: mechanisms and consequences of chemical cross-talk in advanced Li-ion batteries », *Journal of Physics: Energy*, vol. 2, n° 3, p. 032002.

(12) TOUJA, J., V. GABAUDAN, F. FARINA, S. CAVALIERE, L. CARACCIOLO, L. MADEC, H. MARTINEZ, A. BOULAOUED, J. WALLENSTEIN, P. JOHANSSON, L. STIEVANO et L. MONCONDUIT (2020). « Self-supported carbon nanofibers as negative electrodes for K-ion batteries: Performance and mechanism », *Electrochimica Acta*, vol. 362.

(13) FAN, X., L. CHEN, O. BORODIN, X. JI, J. CHEN, S. HOU, T. DENG, J. ZHENG, C. YANG, S. C. LIOU, K. AMINE, K. XU et C. WANG (16 juillet 2018). « Non-flammable electrolyte enables li-metal batteries with aggressive cathode chemistries », *Nature Nanotechnology*, vol. 13, n° 8.

(14) CHEN, W. J., C. X. ZHAO, B. Q. LI, Q. JIN, X. Q. ZHANG, T. Q. YUAN, X. ZHANG, Z. JIN, S. KASKEL et Q. ZHANG (1 juin 2020). « A Mixed Ether Electrolyte for Lithium Metal Anode Protection in Working Lithium–Sulfur Batteries », *Energy and Environmental Materials*, vol. 3, n° 2, p. 160-165.

(15) YAMADA, Y., et A. YAMADA (2015). « Review—Superconcentrated Electrolytes for Lithium Batteries », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, n° 14, p. A2406-A2423.

(16) SHI, F., A. PEI, D. T. BOYLE, J. XIE, X. YU, X. ZHANG et Y. CUI (6 août 2018). « Lithium metal stripping beneath the solid electrolyte interphase », *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 115, n° 34, p. 8529-8534.

(17) WANG, H., M. MATSUI, H. KUWATA, H. SONOKI, Y. MATSUDA, X. SHANG, Y. TAKEDA, O. YAMAMOTO et N. IMANISHI (2017). « A reversible dendrite-free high-areal-capacity lithium metal electrode », *Nature Communications*, vol. 8.

(18) EIJIMA, S., H. SONOKI, M. MATSUMOTO, S. TAMINATO, D. MORI et N. IMANISHI (2019). « Solid Electrolyte Interphase Film on Lithium Metal Anode in Mixed-Salt System », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 166, n° 3, p. A5421-A5429.

(19) YOUNESI, R., et F. BARDE (1 décembre 2017). « Electrochemical performance and interfacial properties of Li-metal in lithium bis(fluorosulfonyl)imide based electrolytes », *Scientific Reports*, vol. 7, n° 1.

(20) ZHAO, Y., C. FANG, G. ZHANG, D. HUBBLE, A. NALLAPANENI, C. ZHU, Z. ZHAO, Z. LIU, J. LAU, Y. FU et G. LIU (19 juin 2020). « A Micelle Electrolyte Enabled by Fluorinated Ether Additives for Polysulfide Suppression and Li Metal Stabilization in Li-S Battery », *Frontiers in Chemistry*, vol. 8.

(21) XIE, J., L. LIAO, Y. GONG, Y. LI, F. SHI, A. PEI, J. SUN, R. ZHANG, B. KONG, R. SUBBARAMAN, J. CHRISTENSEN et Y. CUI (1 novembre 2017). « Stitching h-BN by atomic layer deposition of LiF as a stable interface for lithium metal anode », *Science Advances*, vol. 3, n° 11.

(22) XIAO, N., W. D. MCCULLOCH et Y. WU (2017). « Reversible Dendrite-Free Potassium Plating and Stripping Electrochemistry for Potassium Secondary Batteries », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 139, n° 28, p. 9475-9478.

(23) WANG, H., D. YU, X. WANG, Z. NIU, M. CHEN, L. CHENG, W. ZHOU et L. GUO (2019). « Electrolyte Chemistry Enables Simultaneous Stabilization of Potassium Metal and Alloying Anode for Potassium-Ion Batteries », *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 58, n° 46, p. 16451-16455.

(24) FAN, L., R. MA, Q. ZHANG, X. JIA et B. LU (29 juillet 2019). « Graphite Anode for a Potassium-Ion Battery with Unprecedented Performance », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 58, n° 31, p. 10500-10505.

(25) WANG, H., H. WANG, S. CHEN, B. ZHANG, G. YANG, P. GAO, J. LIU, X. FAN, Y. HUANG, J. LIN et Z. SHEN (2019). « A depth-profiling study on the solid electrolyte interface: Bis(fluorosulfuryl)imide anion toward improved k+ storage », *ACS Applied Energy Materials*, vol. 2, n° 11, p. 7942-7951.

(26) ZHANG, W., W. K. PANG, V. SENCADAS et Z. GUO (15 août 2018). « Understanding High-Energy-Density Sn4P3 Anodes for Potassium-Ion Batteries », *Joule*, vol. 2, n° 8, p. 1534-1547.

(27) XIE, J., X. LI, H. LAI, Z. ZHAO, J. LI, W. ZHANG, W. XIE, Y. LIU et W. MAI (7 octobre 2019). « A Robust Solid Electrolyte Interphase Layer Augments the Ion Storage Capacity of Bimetallic-Sulfide-Containing Potassium-Ion Batteries », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 58, n° 41, p. 14740-14747.

(28) FAN, L., S. CHEN, R. MA, J. WANG, L. WANG, Q. ZHANG, E. ZHANG, Z. LIU et B. LU (1 juillet 2018). « Ultrastable Potassium Storage Performance Realized by Highly Effective Solid Electrolyte Interphase Layer », *Small*, vol. 14, n° 30, p. 1801806.

(29) LIU, S., J. MAO, L. ZHANG, W. K. PANG, A. DU et Z. GUO (1 janvier 2021). « Manipulating the Solvation Structure of Nonflammable Electrolyte and Interface to Enable Unprecedented Stability of Graphite Anodes beyond 2 Years for Safe Potassium-Ion Batteries », *Advanced Materials*, vol. 33, n° 1.

(30) KATOROVA, N. S., S. S. FEDOTOV, D. P. RUPASOV, N. D. LUCHININ, B. DELATTRE, Y.-M. CHIANG, A. M. ABAKUMOV et K. J. STEVENSON (26 août 2019). « Effect of Concentrated Diglyme-Based Electrolytes on the Electrochemical Performance of Potassium-Ion Batteries », *ACS Applied Energy Materials*, vol. 2, n° 8,

p. 6051-6059.

(31) CUI, R. C., H. Y. ZHOU, J. C. LI, C. C. YANG et Q. JIANG (1 août 2021). « Ball-Cactus-Like Bi Embedded in N-Riched Carbon Nanonetworks Enables the Best Potassium Storage Performance », *Advanced Functional Materials*, vol. 31, n° 33, p. 2103067.

(32) CHEN, K.-T., et H.-Y. TUAN (22 septembre 2020). « Bi–Sb Nanocrystals Embedded in Phosphorus as High-Performance Potassium Ion Battery Electrodes », *ACS Nano*, vol. 14, n° 9, p. 11648-11661.

(33) LEI, Y., D. HAN, J. DONG, L. QIN, X. LI, D. ZHAI, B. LI, Y. WU et F. KANG (1 janvier 2020). « Unveiling the influence of electrode/electrolyte interface on the capacity fading for typical graphite-based potassium-ion batteries », *Energy Storage Materials*, vol. 24, p. 319-328.

(34) HOSAKA, T., K. KUBOTA, H. KOJIMA et S. KOMABA (2018). « Highly Concentrated Electrolyte Solutions for 4 V Class Potassium-Ion Batteries »,.

(35) HOSAKA, T., S. MURATSUBAKI, K. KUBOTA, H. ONUMA et S. KOMABA (2019). « Potassium Metal as Reliable Reference Electrodes of Nonaqueous Potassium Cells », *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 10, n° 12, p. 3296-3300.

(36) BROWNING, K. L., R. L. SACCI et G. M. VEITH (27 janvier 2017). « Energetics of Na+ Transport through the Electrode/Cathode Interface in Single Solvent Electrolytes », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 164, n° 4, p. A580-A586.

(37) LI, Q., D. LU, J. ZHENG, S. JIAO, L. LUO, C. M. WANG, K. XU, J. G. ZHANG et W. XU (13 décembre 2017). « Li+-Desolvation Dictating Lithium-Ion Battery's Low-Temperature Performances », *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 9, n° 49, p. 42761-42768.

# Chapitre 4. Études en configuration demi-cellule : choix de l'électrolyte, et processus redox de matériaux d'électrode positive $KVPO_4F_xO_{1-x}$.

## Introduction

Malgré la réactivité du potassium métal avec l'électrolyte, il reste possible d'étudier les mécanismes entrant en jeu lors de l'intercalation/désintercalation des ions potassium dans certains matériaux d'électrode. Dans ce chapitre, nous nous intéressons principalement à deux matériaux d'électrode positive synthétisés par l'ICMCB (UMR 5026 CNRS/Université de Bordeaux/Bordeaux INP) : le $KVPO_4F$ et le $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$. Ces matériaux ont un potentiel de travail élevé (chapitre 1), ce qui est un atout dans le développement des batteries à haute densité d'énergie. D'après la littérature, la substitution totale du fluor par l'oxygène s'accompagne d'un changement structural : les octoaèdres réguliers $VO_4F_2$ deviennent des octaèdres $VO_6$ distordus, tandis que les tétraèdres $PO_4$ ne semblent pas modifiés.[1,2] Ainsi, des entités $V^{III}$ (octaèdres $VO_4F_2$) sont présentes au sein du matériau $KVPO_4F$, contre des entités $V^{IV}$ (octaèdres $VO_6$ soit $(V^{IV}=O)^{2+}$) pour $KVOPO_4$ : le matériau $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$ pourrait présenter une distribution intermédiaire de ces entités.[1-3] La stœchiométrie indique que le degré d'oxydation moyen du vanadium au sein de ces matériaux devrait être de +3,0 et +3,5 pour $KVPO_4F$ et $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$, respectivement. Ces deux matériaux sont initialement potassiés, et la désintercalation des ions potassium s'accompagne d'une augmentation du degré d'oxydation moyen. Une augmentation de +1 reflète une désintercalation de la totalité des ions potassium. Puis, le degré d'oxydation devrait diminuer au cours de l'intercalation des ions $K^+$ dans le matériau, jusqu'à revenir à sa valeur initiale dans le cas de processus redox réversibles. Le suivi de l'évolution du degré d'oxydation moyen au cours du cyclage permet donc de déterminer si les processus redox attendus ont bien été achevés au cours de la charge et de la décharge, ce qui permet de définir la réversibilité des processus. A noter que ce type d'étude permet aussi de remonter à la quantité d'électrons impliqués dans les processus redox du matériau actif : une quantité d'électrons (déduite des courbes galvanostatiques) supérieure à celle attribuable aux processus redox (degré d'oxydation moyen évalué par une technique d'analyse directe) signifie que des électrons ont été impliqués dans d'autres processus non liés au fonctionnement électrochimique du matériau en lui-même, telle que la dégradation de l'électrolyte lors de la formation de la SEI par exemple. La connaissance des processus redox au cours du cyclage est donc primordiale dans l'amélioration des matériaux d'électrode. Pour ces études, la configuration demi-cellule a été utilisée. Pour définir quel électrolyte peut être utilisé dans la gamme de potentiel de fonctionnement du matériau, une première étude succincte sur la stabilité de différents électrolytes a été menée : le solvant reste un mélange d'EC:DEC, mais le sel est soit $KPF_6$, soit KFSI, soit un mélange des deux à différentes concentrations. L'électrolyte le plus stable a été utilisé par la suite.

## I. Choix de l'électrolyte

Les sels de potassium KFSI et $KPF_6$ ont été utilisés pour les études du chapitre 3, et le sel KFSI semble être idéal pour la bonne passivation de l'électrode métallique et l'inhibition de dégagements gazeux. Néanmoins, comme mentionné dans le chapitre 1, l'utilisation du sel de potassium KFSI est aussi connu pour engendrer une corrosion du collecteur de courant en aluminium à haut potentiel. Dans ces travaux de thèse, les bornes de potentiel des cyclages galvanostatiques des électrodes positives sont 3,5 V et 5,0 V. Des analyses électrochimiques de voltammétrie cyclique ont donc été réalisées entre ces bornes de potentiel pour connaître la stabilité de l'électrolyte à base de KFSI (KFSI-EC:DEC à 0,8M) et du collecteur de courant en fonction du potentiel. La courbe obtenue lors du premier cycle est présentée sur la figure 1, ainsi qu'un agrandissement du voltamogramme en oxydation.

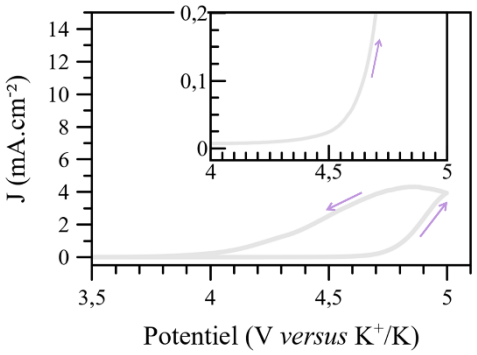



**Figure 1. Voltamogramme du premier cycle d'une électrode d'aluminium dans KFSI-EC:DEC à une concentration de 0.8M.**

Pour plus de clarté, les prochaines figures discutées seront des voltamogrammes tronqués (courbes en oxydation uniquement) et agrandies. Considérant les résultats de la figure 1, la stabilité du système est inférieure à 4,3 V : l'électrolyte ne peut être utilisé pour des batteries K-ions fonctionnant au-delà de ce potentiel. A haut potentiel, l'intensité du courant parcourant les piles boutons peut être due à l'oxydation de l'électrolyte, et/ou à une corrosion du collecteur de courant en aluminium. Dans le chapitre 1, une solution évoquée pour inhiber cette corrosion est l'utilisation du sel à forte concentration. Les expériences ont donc été réitérées pour une concentration de 5M et 8M, et les résultats sont présentés sur la figure 2.

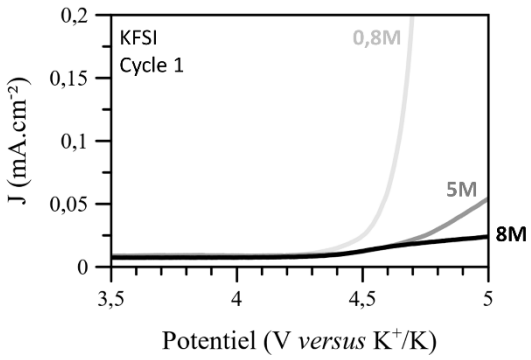



**Figure 2. Voltamogrammes du 1er cycle d'une électrode d'aluminium dans KFSI-EC:DEC à une concentration de 0,8M, 5M et 8M.**

D'après les résultats de la figure 2, la stabilité du système est inférieure à 4,5 V pour les électrolytes concentrés (5M ou 8M), soit un décalage de +0,2 V comparé au système 0,8M KFSI. Des observations similaires ont aussi été reportées dans la littérature pour différents solvants, lorsque les sels LiFSI, NaFSI et même KFSI sont utilisés.[4–8] De plus, l'intensité du courant parcourant les piles boutons à haut potentiel (> 4,5 V) est la moins élevée lorsque l'électrolyte concentré à 8M est utilisé, indiquant une amélioration de la stabilité à l'oxydation de l'électrolyte et/ou à la corrosion du collecteur de courant en aluminium. Néanmoins, comme le montre la figure 3, une concentration de 8M n'est pas une véritable solution car l'intensité du courant qui parcourt les piles boutons Al/K ne tend pas vers 0 mA au cours des cycles, mais augmente à haut potentiel. Ainsi, au quinzième cycle, le domaine de stabilité est décalé en dessous de 3,8 V.

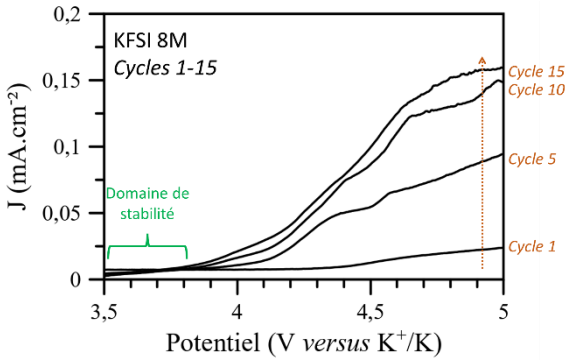



**Figure 3. Voltamogrammes du 1er, 5e, 10e et 15e cycles d'une électrode d'aluminium dans KFSI-EC:DEC à une concentration de 8M.**

Bien que l'électrolyte reste inadéquat pour une utilisation à haut potentiel, il faut noter que la forte concentration en sel a permis d'inhiber la corrosion du collecteur de courant, comme le montre les images SEM obtenues après 15 cycles présentées sur la figure 4.

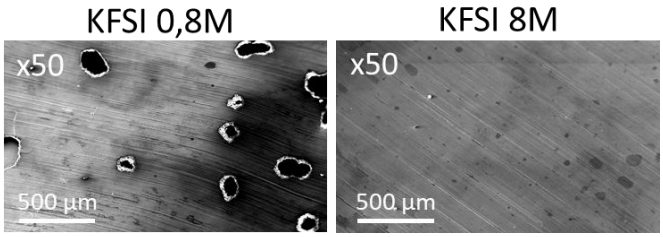



**Figure 4. Clichés SEM des électrodes d'aluminium réalisés après 15 cycles de voltammétrie cyclique (3,5-5,0 V, électrolyte KFSI-EC:DEC à une concentration de 0,8M et 8M).**

En comparaison, l'électrolyte $KPF_6$ 0,8M dans EC:DEC ne corrode pas l'aluminium (figure 5). Pour cet électrolyte, il semble que la surface soit passivée : une couche protectrice de type $AlF_3$ a pu être formée, préservant ainsi la couche native d'oxyde d'aluminium et donc le collecteur de courant.[7]

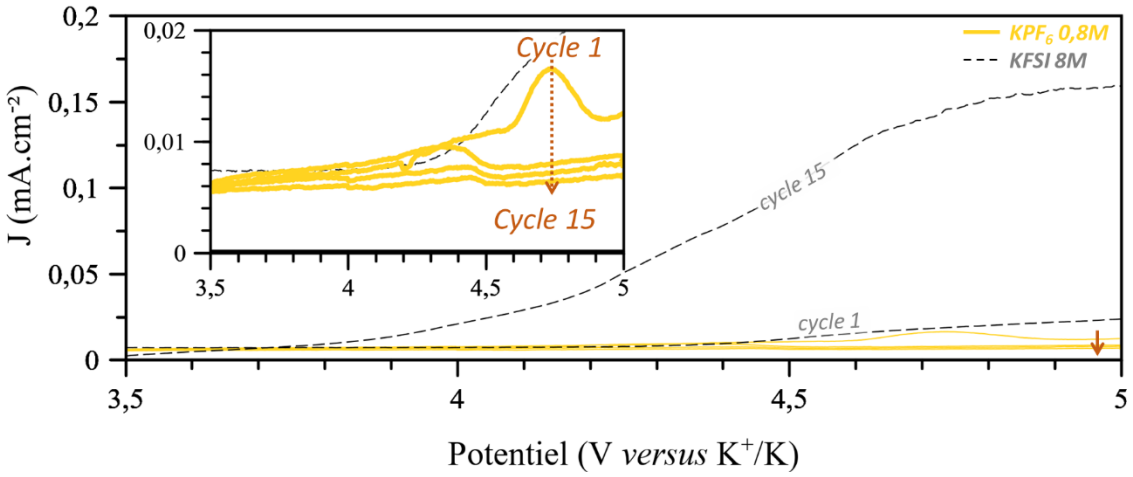



**Figure 5. Voltamogrammes du 1er, 5e, 10e et 15e cycles d'une électrode d'aluminium dans $KPF_6$-EC:DEC à une concentration de 0,8M, et voltamogrammes du 1er et 15e cycles d'une électrode d'aluminium dans KFSI-EC:DEC à une concentration de 8M.**

Enfin, inspiré de travaux similaires pour la technologie Li-ion,[4] l'effet synergique de l'utilisation combinée du sel KFSI et du sel $KPF_6$ sur le potentiel de stabilité cathodique a été évalué. La figure 6 présente les voltamogrammes pour des électrolytes dont la concentration totale en sel (KFSI + $KPF_6$) est de 0,8M, avec une concentration en sel KFSI variant entre 0M et 0,8M. Il est intéressant de noter que plus la concentration en sel KFSI augmente, plus la stabilité du système est repoussée vers un bas potentiel. Aucun des électrolytes à base de KFSI ne permet d'obtenir des systèmes stables jusqu'à 5V.

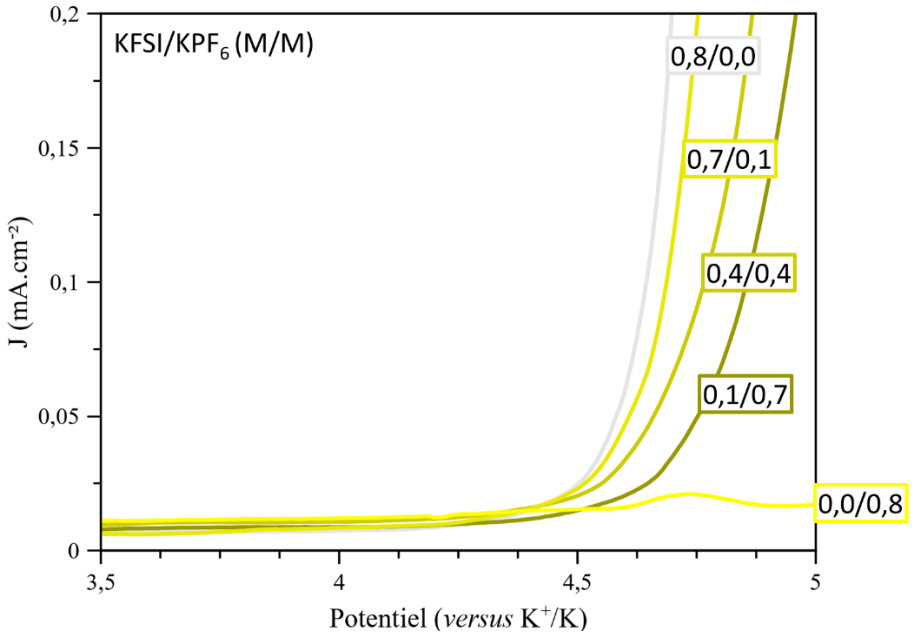



**Figure 6. Voltamogrammes du 1er cycle d'une électrode d'aluminium dans l'électrolyte KFSI 0,8M, KFSI+$KPF_6$ (0,7M/0,1M, 0,4M/0,4M et 0,1M/0,7M), et $KPF_6$ 0,8M.**

En conclusion, les résultats montrent que l'anion $FSI^-$ est l'espèce limitant le domaine de stabilité à 4,3 V. A haute concentration de KFSI (8M), la corrosion du collecteur de courant est freinée. Néanmoins, le potentiel de résistance à l'oxydation de l'électrolyte se décale au fur et à mesure des cycles, de sorte que le domaine de stabilité de l'électrolyte est inférieur à 3,8 V dès le 15e cycle. L'utilisation d'un électrolyte à base de $KPF_6$ (0,8M) permet de s'affranchir des problèmes d'oxydation de l'électrolyte ou de corrosion du collecteur de courant entre 3,5 V et 5 V. Ainsi, cet électrolyte é été utilisé pour la suite de ces travaux de thèse.

## II. Etude des processus redox du matériau $KVPO_4F$-C

### 1. Introduction

Cette étude vise à comprendre les processus d'oxydo-réduction mis en jeu lors de la charge et de la décharge de la cellule. Pour cela, des demi-cellules ont été assemblées, utilisant du potassium métal comme électrode de référence. Le matériau d'électrode positive étudié est le $KVPO_4F$, avec ou sans « coating » carboné. En effet, de précédents travaux ont rapporté que l'utilisation d'un « coating » carboné devrait permettre d'augmenter les performances électrochimiques du matériau.[9–13] L'impact de ce « coating » sur les performances électrochimiques a été révélé. Tous les matériaux ont été synthétisés et caractérisés par l'ICMCB (microscopie électronique à balayage, analyses thermogravimétriques couplées à de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, analyses de diffraction des rayons X sur poudre). Les études électrochimiques et XPS complémentaires ont été réalisées à l'IPREM dans le but d'étudier les processus d'oxydo-rédution du matériau actif.

Cette étude des processus d'oxydo-réduction se présente sous la forme d'un article publié dans un journal à comité de lecture.

### 2. Publication « Electrochemical redox processes involved in carbon-coated $KVPO_4F$ for high voltage K-ion batteries revealed by XPS analysis »

*Journal of The Electrochemical Society*, 2020 **167** 130527
1945-7111/2020/167(13)/130527/4/$40.00 © 2020 The Electrochemical Society ("ECS"). Published on behalf of ECS by IOP Publishing Limited

# Electrochemical Redox Processes Involved in Carbon-Coated $KVPO_4F$ for High Voltage K-Ion Batteries Revealed by XPS Analysis

**Laure Caracciolo,[1] Lénaïc Madec,[1,2,z] Emmanuel Petit,[2,3] Vincent Gabaudan,[2,4] Dany Carlier,[2,3,5] Laurence Croguennec,[2,3,5] and Hervé Martinez[1,2]**

[1]*CNRS/UNIV Pau & Pays Adour/E2S UPPA, Institut des Sciences Analytiques et de Physicochimie pour l'Environnement et les Matériaux, UMR5254, 64000 Pau, France*
[2]*Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), CNRS FR3459, 80039 Amiens Cedex, France*
[3]*CNRS, University Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB UMR5026, F-33600 Pessac, France*
[4]*ICG-AIME, Bat 15, cc 15-02, Université Montpellier, 34095 Montpellier cedex 5, France*
[5]*ALISTORE-ERI European Research Institute, FR CNRS #3104, Amiens, F-80039 Cedex 1, France*

K-ion batteries need efficient positive electrode materials with open structural frameworks to accommodate the large ionic radius of $K^+$. In that direction, polyanionic compounds are of great interest. Among them, $KVPO_4F$ is the most studied one. Its electrochemical redox processes still remain unclear, especially at high voltage. To tackle this issue, X-ray photoelectron spectroscopy was used to reveal the electrochemical redox processes of $K_xVPO_4F$. First, a carbon coating was performed and allowed increasing the overall electrochemical performance while mitigating electrolyte degradation at high voltage. Then, XPS analysis showed a high reversibility of the redox processes although the $K^+$ extraction (and insertion) from x = 0.5 to 0 was hindered, possibly by structural constraints while electrolyte degradation occurred mostly above 4.5 V.
© 2020 The Electrochemical Society ("ECS"). Published on behalf of ECS by IOP Publishing Limited. [DOI: 10.1149/1945-7111/abbb0c]

Manuscript submitted July 20, 2020; revised manuscript received September 10, 2020. Published October 1, 2020.

Supplementary material for this article is available online

The development of new electrochemical energy storage systems as alternatives to the Li-ion technology remains a key challenge due to the growth of energy storage demand. Alternative batteries based on abundant and thus low cost raw materials are required. Na-ion and K-ion batteries have attracted increasing interest during the last decade. Thanks to the low potential of the $K^+/K$ redox couple vs the other alkali metals in non-aqueous solvents, high voltage K-ion batteries (KIBs) could be developed.[1] Moreover, $K^+$ has the lowest Lewis acidity and desolvation energy compared to $Na^+$ and $Li^+$,[2] and thus higher ionic conductivity and faster electrode/electrolyte interface diffusion kinetics that would allow developing high power KIBs.

The high reactivity of K metal requires considering results obtained in half-cells with caution, especially the interaction between the electrolyte and the electrode surface. Indeed, migration of electrolyte degradation products can occur from the K metal to the working electrode.[3] Among negative electrode materials,[4] graphite is of great interest as it reversibly intercalates $K^+$ to form $KC_8$.[5–7] Promising electrochemical performance is obtained, with a reversible capacity of ~250 mAh.g$^{-1}$ up to hundreds of cycles and even for high practical loading (>20 mg cm$^{-2}$).[7–13] Regarding the safety issue, the average discharge potential of ~0.3 V vs $K^+/K$ makes graphite even more attractive for the application.

In fact, the major drawback of K-ion batteries is the need of positive electrode materials with open structural frameworks to accommodate the large ionic radius of $K^+$ (1.38 Å) compared to $Na^+$ (1.02 Å) and $Li^+$ (0.76 Å),[1,14] which is detrimental to the volumetric energy density.[15] Polyanionic compounds are of great interest as they are suitable host structures for the reversible $K^+$ intercalation as well as to deliver high voltage.[16] For instance, $KVPO_4F$ (KVPF) showed reversible capacity up to ~105 mAh.g$^{-1}$ with an average discharge potential of ~4.3 V vs $K^+/K$ and excellent rate performance.[17–22] In a full-cell configuration using graphite, the energy density has even been evaluated at 300 Wh.kg$^{-1}$, suggesting a promising material for further full-cell studies.[23] Regarding its electrochemical behaviour as a positive electrode material, KVPF shows 4 distinct potential domains in both charge and discharge, corresponding to successive phase transitions with an interesting limited lattice volume change of ~6.5%,[19] and the formation of intermediate phases $K_xVPO_4F$ at x = 0.75, x = 0.625 and x = 0.5. The reaction occurring at high voltage, between the composition $K_{0.5}VPO_4F$ and $VPO_4F$ still remains unclear, however, with simultaneous active material redox reaction and large electrolyte degradation. It may explain why the theoretical capacity of KVPF (131 mAh.g$^{-1}$) was never reached so far. Therefore, it is of great interest to better understand the electrochemical processes involved in KVPF positive electrode materials in KIBs in order to improve its performance.

The present work proposes to investigate the electrochemical redox processes involved in KVPF upon cycling in K metal batteries using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The impact of a carbon-coating on the electrochemical performance of KVPF was first evaluated, regarding its ability to improve the overall performance and mitigate the electrolyte degradation.

## Experimental

$KVPO_4F$ and carbon coated $KVPO_4F$ ($KVPO_4F$-C) were prepared by a two-step reaction. First, $VPO_4$ was obtained by mixing $V_2O_5$ (from Sigma-Aldrich, 99.6%) and $NH_4H_2PO_4$ (from Sigma-Aldrich, 99.99%) by high energy ball-milling (SPEX 8000 M mixer/mill at 1425 rpm) for 1 h followed by a thermal treatment at 800 °C for 7 h under Ar/$H_2$ (5%). Second, stoichiometric amounts of $KF.2H_2O$ (from Alfa Aesar, 98.5%, dried overnight under vacuum at 250 °C and stored in a glovebox under Ar) and $VPO_4$ were mixed without (KVPF) or with (KVPF-C) the addition of 10 wt.% sucrose (from Sigma-Aldrich, ACS reagent). The mixture was obtained by SPEX ball-milling for 1 h, pelletized and thermal treated at 650 °C for 8 h under Ar. Rietveld refinement of the X-ray diffraction patterns was performed using the FullProf software and considering an orthorhombic unit cell described in the $Pna2_1$ space group.[24] It confirmed the nature of the grey (KVPF) and black (KVPF-C) powders obtained (Fig. S1 is available online at stacks.iop.org/JES/167/130527/mmedia). The smaller cell parameters and especially volume cell obtained for $KVPO_4F$-C vs the $KVPO_4F$ phase reported and characterized in-depth by Fedotov et al.[17] suggest a partial $O^{2-}$ substitution for $F^-$ and thus the formation of $KVPO_4F_{1-y}O_y$. y was estimated to 0.1 from the study of the solid solution $KVPO_4F$ -

[z]E-mail: lenaic.madec@univ-pau.fr

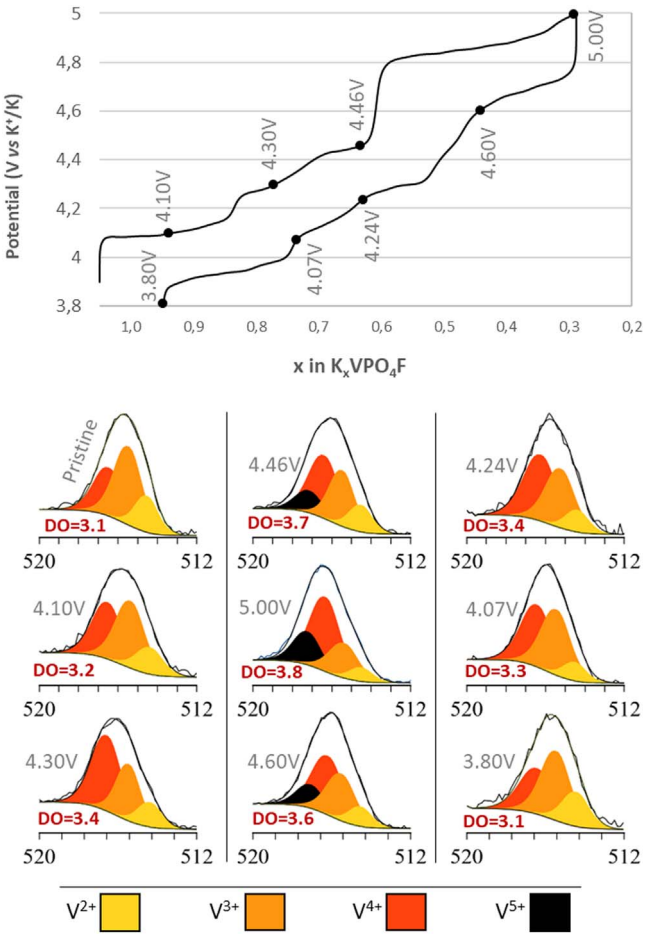



**Figure 1.** (a) Typical 3rd charge/discharge cycle (at C/5, 26 mA.g$^{-1}$) obtained for K//KVPF-C cells indicating at which potentials cells were stopped for the analysis of the redox processes involved in KVPF-C. (b) Vanadium 2p$_{3/2}$ XPS core spectra of $K_xV^{n+}PO_4F_{0.9}O_{0.1}$-C electrodes as recovered from K//KVPF-C cells during the 3rd cycle, as function of the potential.

$KVPO_4O$ (Table SI, and from $^{31}$P MAS NMR data not reported here). Note that the stoichiometry in K/V/P was determined by chemical analyses (Fig. S1). In addition, thermogravimetric analyses and scanning electron microscopy images confirmed the formation of a carbon coating (2.5 wt.% of C) for KVPF-C compared to KVPF (Fig. S2). Electrodes were prepared by mixing KVPF or KVPF-C, carbon black (Super P, BET = 62 m$^2$ g$^{-1}$, Alfa Aesar) and poly (vinylidene fluoride) according to a 70:25:5 weight ratio, in N-methyl-2-pyrrolidone (32:68 solvent:material weight ratio), by ball-milling for 1 h. The obtained slurry was cast on an aluminium current collector, dried for 24 h under Ar, and finally electrodes of 1.5 mg$_{KVPO_4F}$/cm$^2$ were punch out and dried under vacuum at 80 °C for 12 h. 2032 coin-type cells (316L stainless steel) were assembled under Ar using a Whatman (grade GF/D) and a polypropylene membrane (Celgard) as separators, K metal (99.95%, Alfa Aesar) as negative electrode and 100 $\mu$l of 0.8 M $KPF_6$ in a mixture of EC: DEC by volume as electrolyte ($KPF_6$, Sigma-Aldrich, ⩾99%; EC, Sigma-Aldrich, anhydrous, 99%; DEC, Sigma-Aldrich, anhydrous, ⩾99%). All potentials reported in the text are referred to $K^+$/K. Note that K metal polarization in symmetrical K//K cell was found negligible during open circuit voltage (<6 mV, Fig. S3) compared to the literature.[25] During plating/stripping at 0.04 mA cm$^{-2}$ (corresponding to the current used to cycle K//KVPF cells), however, a polarization of 0.1 V was measured. Cycling tests were performed at C/5 (26 mA.g$^{-1}$, i.e. the exchange of 1 $K^+$ in 5 h) and 20 °C using a VMP3 (Biologic, SAS France). Two formation cycles were first performed between 3.5–5 V vs $K^+$/K to minimize electrolyte degradation impact (Figs. S4 and 3), as discussed later. KVPF-C cells were then stopped at different potentials during the 3rd cycle and electrodes were recovered from the cells and washed twice with 1 ml of DEC during 30 s. XPS analysis was performed using an Escalab 250 Xi spectrometer, with a monochromatized Al K$\alpha$ radiation (h$\nu$ = 1486.6 eV). Electrodes were placed on a sample holder using uPVC insulation tape (3 M part number 655), and transferred to Ar filled glove box connected to the spectrometer. Using the standard charge compensation mode, core spectra were recorded with a 0.15 eV step and a constant 20 eV pass energy. Using CasaXPS software, the binding energy scale was calibrated from the KVPF oxygen peak at 530.0 eV. It is reminded that XPS probes about 5 to 10 nm depth of the sample surface, and here between 6–7 nm for the vanadium, i.e. not only the extreme surface atomic layers (0.5–1 nm) but also the deeper ones, which means a representative part of the bulk is also probed (Fig. S5). Moreover, at the extreme surface, the presence of defects may lead to vanadium with an oxidation state higher or lower than in the bulk. V 2p$_{3/2}$ core spectra of KVPF electrodes were thus fitted using peak positions and line shapes constraints corresponding to different oxidation states as determined from reference samples with $V^{n+}$ in a $PO_4$ environment (Fig. S5 and Table SII) in agreement with the literature.[26–30] This thorough procedure allows reliably following the evolution of the mean oxidation state upon cycling, especially considering that the mean oxidation state obtained by XPS (3.1) for the pristine KVPF-C material is in good agreement with the XRD analysis ($KVPO_4F_{1-y}O_y$ with y = 0.1).

## Results and Discussion

The impact of the carbon coating was evaluated regarding its ability to optimize the electrochemical performance of the material in KIBs and to mitigate the KVPF active material surface reactivity against the electrolyte. Overall, both KVPF and KVPF-C showed a similar charge/discharge profile at C/5 with 4 potential domains (Fig. S4), in very good agreement with the literature.[19] However KVPF-C showed a lower average polarization of ~230 mV compared to ~300 mV for KVPF (Fig. S4) and a better capacity retention after 70 cycles compared to KVPF (76% vs 62%, (Fig. S6). For both systems, a significant high-potential hysteresis is observed, suggesting that the main capacity loss would be related to the high-potential domain. Since KVPF and KVPF-C have close particles size (Fig. S2), the carbon coating was shown—as expected—to promote better transport properties within the positive electrode, lower polarization of the cell, smaller electrolyte degradation at high voltage and thus optimized performances. XPS analysis confirmed a significantly lower solid electrolyte interphase coverage at the KVPF-C surface compared to KVFP after the first cycle (Table SIII). Note that the lower electrolyte degradation is explained by a passivation effect of the carbon coating at the KVPF surface. Based on these results, KVPF-C was therefore selected to study the electrochemical redox processes involved in $KVPO_4F$ upon cycling.

Figure 1a shows the typical 3rd charge/discharge cycle obtained for K//KVPF-C cells and indicates at which potentials the prepared cells were stopped to perform the analysis of the redox processes involved in KVPF-C. Note that charge/discharge profiles obtained for all the cells showed very close polarization and capacities (Fig. S7), highlighting the great reproducibility of the electrochemical results so that reliable XPS analysis is expected on materials recovered ex situ from this series of cells. Figure 1b shows the V 2p$_{3/2}$ XPS core spectra of $K_xV^{n+}PO_4F$-C electrodes as recovered from K//KVPF-C cells during the third cycle at C/5, as function of the K content. For more information, the full V 2p core spectra can be found in Fig. S8. XPS analysis revealed that the pristine KVPF-C showed the presence of $V^{2+}$, $V^{3+}$ and $V^{4+}$ (Fig. 1b) although only $V^{3+}$ and $V^{4+}$ were expected based on the $KVPO_4F_{0.9}O_{0.1}$-C formula. Note that $V^{2+}$ was also observed for the $VPO_4$ precursor (Fig. S5). However, considering the very low amount (<1wt.%) of

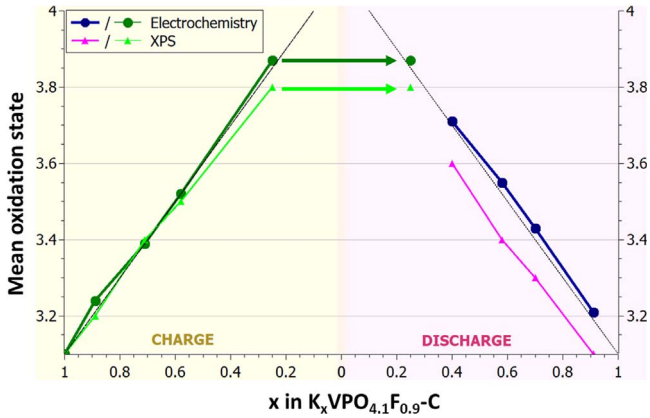



**Figure 2.** Vanadium mean oxidation state (DO) of $KVPO_4F_{0.9}$-$O_{0.1}$-C, as the K content changed during the 3rd cycle, determined from the charge/discharge capacity on one side and from the analysis of the XPS spectra on the other side. Grey lines represent the theoretical DO based on the $KVPO_4F_{0.9}$-$O_{0.1}$-C formula.

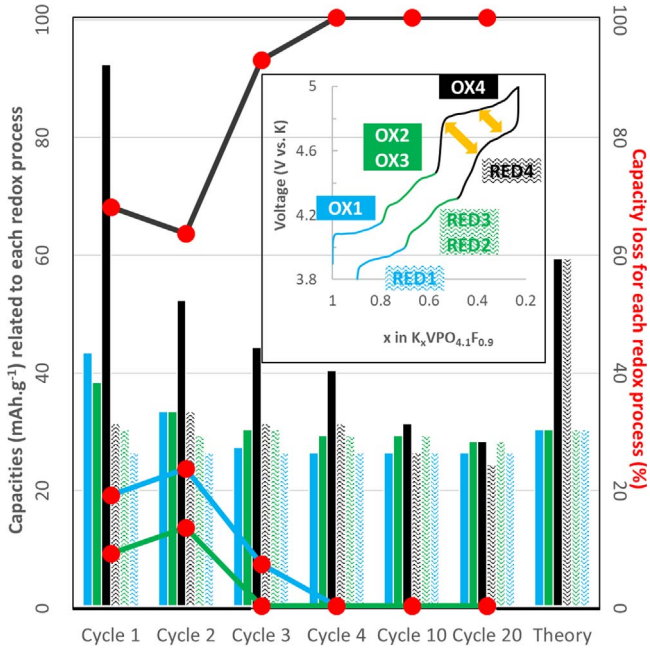



**Figure 3.** Capacity ($mAh.g^{-1}$) related to the 1st, 2nd, 3rd and 4th redox processes as obtained from the derivative of the galvanostatic charge/discharge curves. Note that the 2nd and 3rd potential domainss were combined as they cannot be perfectly dissociated after few cycles (not shown). Corresponding capacity loss (%) between oxidation and reduction is also reported by the curves with the red points. Theoretical capacity of the different redox processes based on the $KVPO_4F_{0.9}$-$O_{0.1}$C formula (118 $mAh.g^{-1}$) are also reported for comparison.

$VPO_4$ impurity in the KVPF-C material (Fig. S1), the presence of $V^{2+}$ is likely to originate from the KVPF-C extreme surface. This was supported by the decrease of the $V^{2+}$ contribution during oxidation as discussed thereafter.

After charge of the cell to 4.10 V, i.e. during the 1st oxidative potential domain, the peak associated with $V^{4+}$ increased while the $V^{3+}$ and $V^{2+}$ ones decreased (respectively +7%, −4% and −3%). At almost the end of the 2nd potential domain at 4.30 V (i.e. at the composition of about $K_{0.625}VPO_4F$), the peak associated with $V^{4+}$ increased while the peaks associated with $V^{3+}$ and $V^{2+}$ decreased (respectively +15%, −12% and −3%). At the end of the 3rd potential domain at 4.46 V (i.e. for approx. $K_{0.5}VPO_4F$), a new peak, attributed to $V^{5+}$ appeared (+13%) while the $V^{4+}$, $V^{3+}$ and $V^{2+}$ peaks decreased (−11%, −1% and −1%, respectively). This phenomenon further continued after the 4th potential domain at 5.00 V, so that the $V^{5+}$, $V^{4+}$, $V^{3+}$ and $V^{2+}$ peaks represent 20%, 50%, 23% and 7%, respectively. Note that despite the remaining $V^{3+}$ and $V^{2+}$ even at the end of charge, the corresponding mean oxidation states were in good agreement with the theoretical/electrochemical ones, as discussed thereafter. Note that remaining of $V^{3+}$ and $V^{2+}$ at the end of charge should arise from specific vanadium environment at the KVPF surface. During discharge, opposite phenomena were observed (Fig. 1b), indicating a high reversibility of the redox processes involved in KVPF-C upon cycling in the potential window 3.5–5 V vs $K^+$/K.

The evolution of the vanadium mean oxidation state as the K content changed during the 3rd cycle for $KVPO_4F_{0.9}$-$O_{0.1}$C and determined from both the charge/discharge capacity ($DO_{elec}$) and XPS analysis ($DO_{xps}$) is reported in Fig. 2.

Until the end of the 3rd potential domain, i.e. at 4.46 V, a very good agreement was observed between the vanadium mean oxidation states determined from the electrochemistry and from XPS analysis. On the contrary, at the end of the 4th potential domain, i.e. at 5.00 V, $DO_{elec}$ was +3.9 while $DO_{xps}$ was only +3.8. This discrepancy indicates that about 25% of the electrons exchanged in the last potential domain are not related to $K^+$ deintercalation from KVPF-C but to electrolyte degradation. This is in agreement with the high irreversible capacity observed for the 4th potential domain between the charge and the next discharge (Fig. 1a). Moreover, the evolution of the capacities associated with the different potential domains for the first 20 cycles showed that electrolyte degradation is mainly associated with the 4th potential domain as shown in Fig. 3 by the large difference in height between the full and hatched black bars. Nevertheless, during the first two cycles, irreversibility was observed throughout the reaction, the latter being much more pronounced at high voltage (about 60%, Fig. 3). During the next cycles, a stabilization was observed with an excellent efficiency below 4.6 V (same height for the full and hatched blue and green bars), and thus a capacity loss almost exclusively associated with the high voltage domain (about 90%) and the composition range $K_{0.5}VPO_4F$-C—$VPO_4F$-C. This highlights the relevance of using the 3rd cycle to perform the redox processes study instead of the 1st cycle. During discharge, $DO_{xps}$ decreased back to +3.1 (Fig. 2), indicating a complete reversibility of the redox processes. This result fully supports the limitation of the participation of the electrolyte degradation to high voltage, only after the 2nd cycle as shown in Fig. 3.

Importantly, only 0.7 $K^+$ were extracted from $KVPO_4F_{0.9}$-$O_{0.1}$-C (Fig. 2) instead of 0.9 theoretically. Especially, the capacity associated with the 1st, 2nd and 3rd potential domains nearly reached the theoretical ones and remained almost constant from cycles 3 to 20 (Fig. 3). On the contrary, the 4th potential domain capacity continuously decreased to about half the theoretical one from cycle 3 to 20 (Fig. 3). Interestingly, no polarization increase (due to the accumulation of electrolyte degradation products) was observed (Fig. S9). Thus, the 4th potential domain capacity decrease is not explained by the cut-off potential being reached before the end of the domain. Instead, these results likely originate from structural constraints hindering the extraction (and insertion) of $K^+$ from $x = 0.5$ to $x = 0$ as proposed previously.[19,31] To evaluate the possibility to further extract the remaining $K^+$, a cell was hold at 5 V for 18 h during the 3rd cycle and the corresponding $DO_{xps}$ was +3.9 (Fig. S10), in agreement with the evolution of the cell parameters determined by XRD (not shown). This result highlights that despite the electrolyte degradation process, it is still possible to extract the potassium but the process is much slower, more likely due to a structural constraint such as cell volume reduction. This structural constraint could increase the $K^+$ migration barrier, inducing a decrease in the $K^+$ diffusion coefficient,[31] slowing the global extraction process.

## Conclusions

In conclusion, the carbon coating of the KVPF material was found beneficial to the overall electrochemical performance while mitigating electrolyte degradation at high voltage. Then, by comparing the average oxidation state derived from electrochemical and XPS analysis, the electrochemical redox processes of $K_xVPO_{4.1}F_{0.9}$-C were revealed. Interestingly, a high reversibility was found although the $K^+$ extraction (and insertion) from $x = 0.5$ to $x = 0$ was hindered, possibly by structural constraints. Moreover, the severe electrolyte degradation issue, observed mostly above 4.5 V, is currently under further investigation, as well as possible KVPF dissolution in order to successfully mitigate these irreversible degradation reactions using electrolyte additives and enable highly efficient KVPF based full K-ion cells.

## Acknowledgments

The authors thank the financial support of E2S-UPPA, Région Nouvelle Aquitaine and the French National Research Agency (STORE-EX Labex Project ANR-10-LABX-76-01 and TROPIC project ANR-19-CE05-0026-01). The authors thank Cathy DENAGE, Etienne DURAND and Eric LEBRAUD (ICMCB) for their help with SEM, TGA-FTIR and XRD analyses, respectively. Authors also thank Joël GAUBICHER (IMN-Nantes) for fruitful discussions about redox processes in KVPF.

## ORCID

Lénaïc Madec https://orcid.org/0000-0002-7681-1681

## References

1. K. Kubota, M. Dahbi, T. Hosaka, S. Kumakura, and S. Komaba, *Chem. Rec.*, **18**, 1 (2018).
2. T. A. Pham, K. E. Kweon, A. Samanta, V. Lordi, and J. E. Pask, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 21913 (2017).
3. L. Madec, V. Gabaudan, G. Gachot, L. Stievano, L. Monconduit, and H. Martinez, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 34116 (2018).
4. V. Gabaudan, L. Monconduit, L. Stievano, and R. Berthelot, *Front. Energy Res.*, **7**, 46 (2019).
5. Z. Jian, W. Luo, and X. Ji, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 11566 (2015).
6. J. C. Pramudita, V. K. Peterson, J. A. Kimpton, and N. Sharma, *Powder Diffr.*, **32**, S43 (2017).
7. L. Fan, R. Ma, Q. Zhang, X. Jia, and B. Lu, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **58**, 10500 (2019).
8. S. Komaba, T. Hasegawa, M. Dahbi, and K. Kubota, *Electrochem. Commun.*, **60**, 172 (2015).
9. W. Luo et al., *Nano Lett.*, **15**, 7671 (2015).
10. Y. An, H. Fei, G. Zeng, L. Ci, B. Xi, S. Xiong, and J. Feng, *J. Power Sources*, **378**, 66 (2018).
11. X. Niu, L. Li, J. Qiu, J. Yang, J. Huang, Z. Wu, J. Zou, C. Jiang, J. Gao, and L. Wang, *Solid State Ionics*, **341**, 2 (2019).
12. R. A. Adams, A. Varma, and V. G. Pol, *J. Power Sources*, **410–411**, 124 (2019).
13. M. Carboni, A. J. Naylor, M. Valvo, and R. Younesi, *RSC Adv.*, **9**, 21070 (2019).
14. C. Vaalma, D. Buchholz, and S. Passerini, *Curr. Opin. Electrochem.*, **9**, 41 (2018).
15. X. Wu, D. P. Leonard, and X. Ji, *Chem. Mater.*, **29**, 5031 (2017).
16. T. Hosaka, T. Shimamura, K. Kubota, and S. Komaba, *Chem. Rec.*, **19**, 735 (2019).
17. S. S. Fedotov, N. R. Khasanova, A. S. Samarin, O. A. Drozhzhin, D. Batuk, O. M. Karakulina, J. Hadermann, A. M. Abakumov, and E. V. Antipov, *Chem. Mater.*, **28**, 411 (2016).
18. K. Chihara, A. Katogi, K. Kubota, and S. Komaba, *Chem. Commun.*, **53**, 5208 (2017).
19. H. Kim, D. H. Seo, M. Bianchini, R. J. Clément, H. Kim, J. C. Kim, Y. Tian, T. Shi, W. S. Yoon, and G. Ceder, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1 (2018).
20. H. Kim, Y. Ishado, Y. Tian, and G. Ceder, *Adv. Funct. Mater.*, **29**, 1 (2019).
21. J. Liao, Q. Hu, X. He, J. Mu, J. Wang, and C. Chen, *J. Power Sources*, **451**, 1 (2020).
22. Z. Liu, J. Wang, and B. Lu, *Sci. Bull.*, **65**, 1242 (2020).
23. T. Hosaka, K. Kubota, A. S. Hameed, and S. Komaba, *Chem. Rev.*, **120**, 6358 (2020).
24. J. Rodriguez-Carvajal, *Phys. B*, **192**, 55 (1993).
25. T. Hosaka, S. Muratsubaki, K. Kubota, H. Onuma, and S. Komaba, *J. Phys. Chem. Lett.*, **10**, 3296 (2019).
26. G. Silversmit, D. Depla, H. Poelman, G. B. Marin, and R. De Gryse, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, **135**, 167 (2004).
27. A. Benayad, H. Martinez, A. Gies, B. Pecquenard, A. Levasseur, and D. Gonbeau, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, **150**, 1 (2006).
28. A. Benayad, H. Martinez, A. Gies, B. Pecquenard, A. Levasseur, and D. Gonbeau, *J. Phys. Chem. Solids*, **67**, 1320 (2006).
29. B. Fleutot, H. Martinez, B. Pecquenard, J. B. Ledeuil, A. Levasseur, and D. Gonbeau, *J. Power Sources*, **180**, 836 (2008).
30. E. Hryha, E. Rutqvist, and L. Nyborg, *Surf. Interface Anal.*, **44**, 1022 (2012).
31. S. S. Fedotov, N. D. Luchinin, D. A. Aksyonov, A. V. Morozov, S. V. Ryazantsev, M. Gaboardi, J. R. Plaisier, K. J. Stevenson, A. M. Abakumov, and E. V. Antipov, *Nat. Commun.*, **11**, 1484 (2020).

# SUPPORTING INFORMATION

## Electrochemical redox processes involved in carbon-coated $KVPO_4F$ for high voltage K-Ion batteries revealed by XPS analysis

Laure Caracciolo[a], Lénaïc Madec[a,d,†], Emmanuel Petit [b,d], Vincent Gabaudan[c,d], Dany Carlier [b,d,e], Laurence Croguennec [b,d,e] and Hervé Martinez[a,d]

[a] CNRS/ UNIV Pau & Pays Adour/ E2S UPPA, Institut des Sciences Analytiques et de Physicochimie pour l'Environnement et les Matériaux, UMR5254, 64000, Pau, France

[b] CNRS, University Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB UMR5026, F-33600 Pessac, France

[c] ICG-AIME, Bat 15, cc 15-02, Université Montpellier 2, Pl. E. Bataillon, 34095 Montpellier cedex 5, France

[d] Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), CNRS FR3459, 33 Rue Saint Leu, 80039 Amiens Cedex, France

[e] ALISTORE-ERI European Research Institute, FR CNRS #3104, Amiens, F-80039 Cedex 1, France

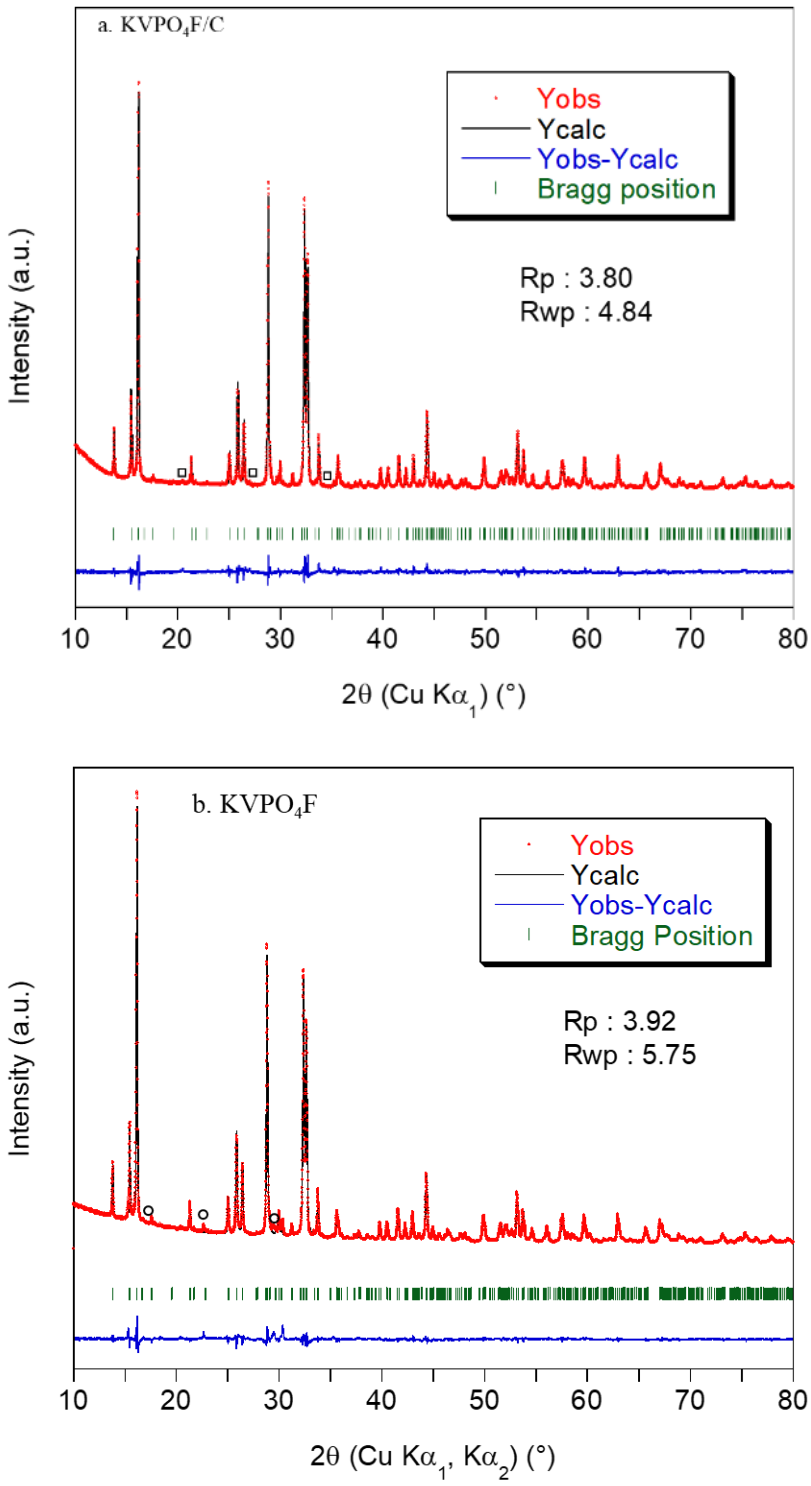



**Fig. S1**. Comparison of the Rietveld refinements of the X-ray diffraction data recorded for the carbon-coated (a) and the bare (b) $KVPO_4F$ materials. $VPO_4$ (□) was found as an impurity into the $KVPO_4F$-C compound, whereas $KVP_2O_7$ (o) was found into the bare $KVPO_4F$ compound. The elemental analyses performed using ICP-OES gave the K:V:P stoichiometry of 0.97(2):1.01(3):1.02(2) and 0.93(3):1.01(3):1.07(2) for $KVPO_4F$-C and $KVPO_4F$ respectively. To perform ICP-OES, approximately 15 mg of powder were dissolved into hot HCl (33%). After complete dissolution, the solution was adjusted into a 100 mL deionized water containing flask.

**Table S1**. Unit cell parameters obtained for KVPF and KVPF-C from the Rietveld refinement of their X-ray diffraction patterns, and their comparison with the literature [1-5]

| Compound | Space group | a (Å) | b (Å) | c (Å) | V (Å$^3$) |
|---|---|---|---|---|---|
| $KVPO_4F$/C (this work) | $Pna2_1$ | 12.8193(6) | 6.3960(3) | 10.6083(3) | 869.8(1) |
| $KVPO_4F$ (this work) | $Pna2_1$ | 12.8225(3) | 6.3972(2) | 10.6120(3) | 870.5(1) |
| $KVPO_4F$ [1] | $Pna2_1$ | 12.8200(3) | 6.3952(1) | 10.6115(2) | 869.99(3) |
| $KVPO_4F$ [2] | $Pna2_1$ | 12.8075(2) | 6.3896(1) | 10.5662(1) | 864.68(2) |
| $KVPO_4O$ [2] | $Pna2_1$ | 12.7548(2) | 6.3656(1) | 10.5042(2) | 852.86(3) |
| $KVPO_4F$ [3] | $Pna2_1$ | 12.8423(1) | 6.40785(3) | 10.62974(6) | 874.74(1) |
| $KVPO_4F_{0.64}O_{0.36}$ [3] | $Pna2_1$ | 12.8235(1) | 6.39630(6) | 10.5860(1) | 868.30(1) |
| $KVPO_4F$ [4] | $Pna2_1$ | 12.817(8) | 6.395(4) | 10.600(5) | 868.8(1) |
| $KVPO_4F$ [5] | $Pna2_1$ | 12.8576(3) | 6.3982(2) | 10.6442(2) | 875.66(5) |

[1] Fedotov et al. Chem. Mater. 2016, 28, 411-415
[2] Chihara et al. Chem. Commun., 2017,53, 5208-5211
[3] Kim et al. Advanced Energy Materials, 2018, 8(26), 1801591-1801591
[4] Kim et al. Adv. Funct. Mater. 2019, 29, 1902392
[5] Goubard-Bretesché et al. Mater. Chem. Front., 2019

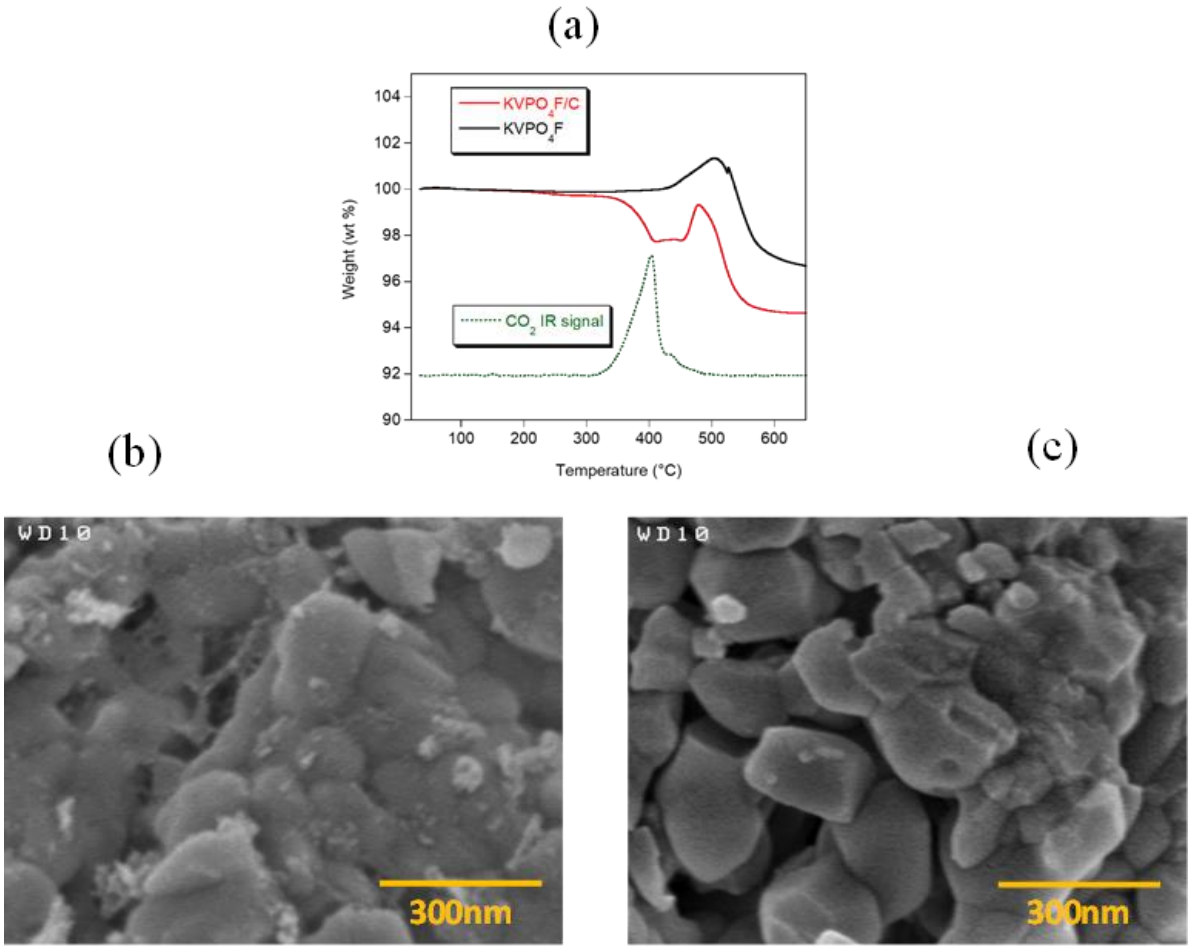



**Fig. S2**. TGA coupled with FTIR analyses of $KVPO_4F$-C and $KVPO_4F$ were performed on approximately 50 mg of powder under air at a rate of 5°C.min$^{-1}$ until 650°C in order to determine the amount of carbon in the composite material (2.5 wt.%) (a), as well as the comparison of the SEM images obtained for $KVPO_4F$/C (b) and $KVPO_4F$ (c). The loss of fluorine as HF is observed in (a) at temperatures higher than 500°C.

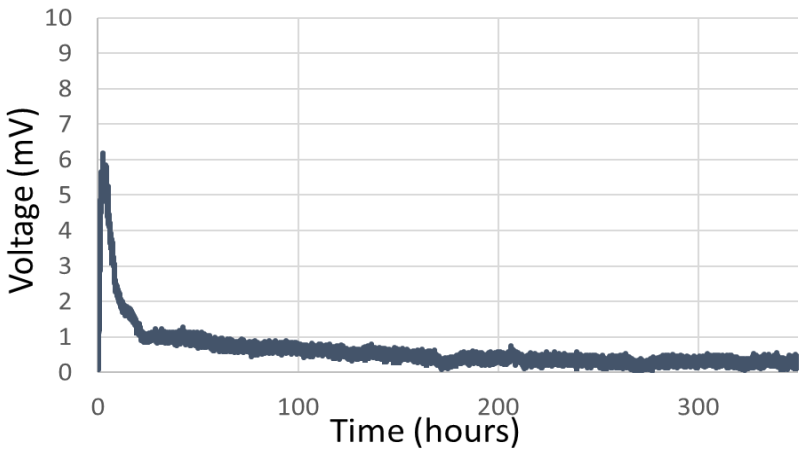



**Fig. S3**. Typical open circuit voltage profile of a symmetric K//K cell using 0.8M $KPF_6$ in a mixture of EC:DEC (in volume) as electrolyte.

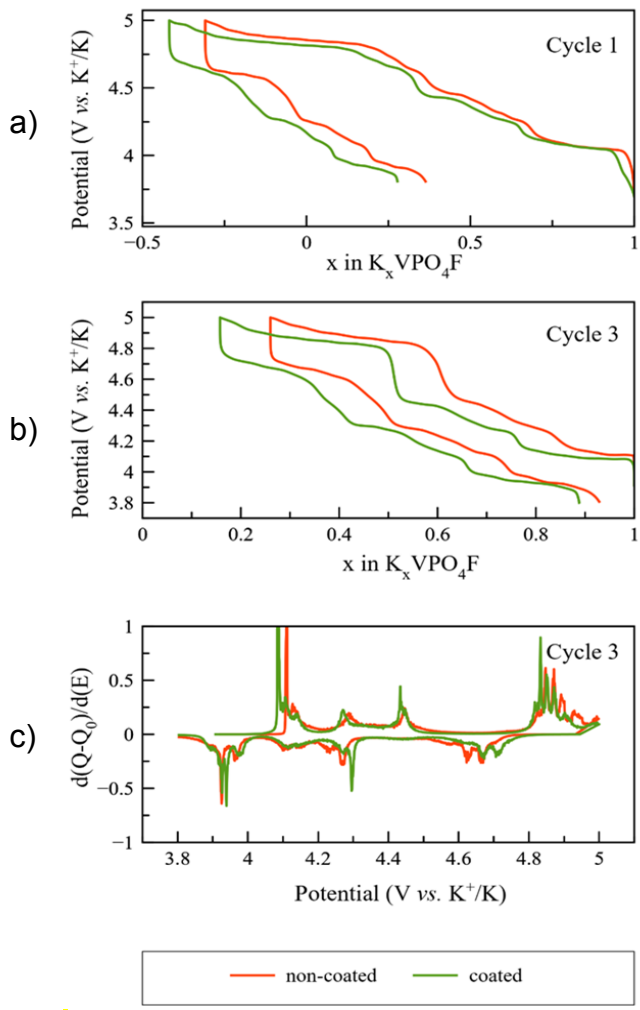



**Fig. S4**. Voltage profiles of the 1st (a) and 3rd (b) cycles obtained for the K//KVPF (red curves) and K//KVPF-C (green curves) electrochemical cells at C/5 (26 $mA.g^{-1}$, *i.e.* the exchange of $1K^+$ in 5 hours) and 20°C. As observed, x is significantly higher than 1 during the first cycle. Thus, XPS analyses were performed during the 3rd cycle, where much lower electrolyte degradation occurs, as observed. (c) Differential capacity versus V during the 3rd cycle.

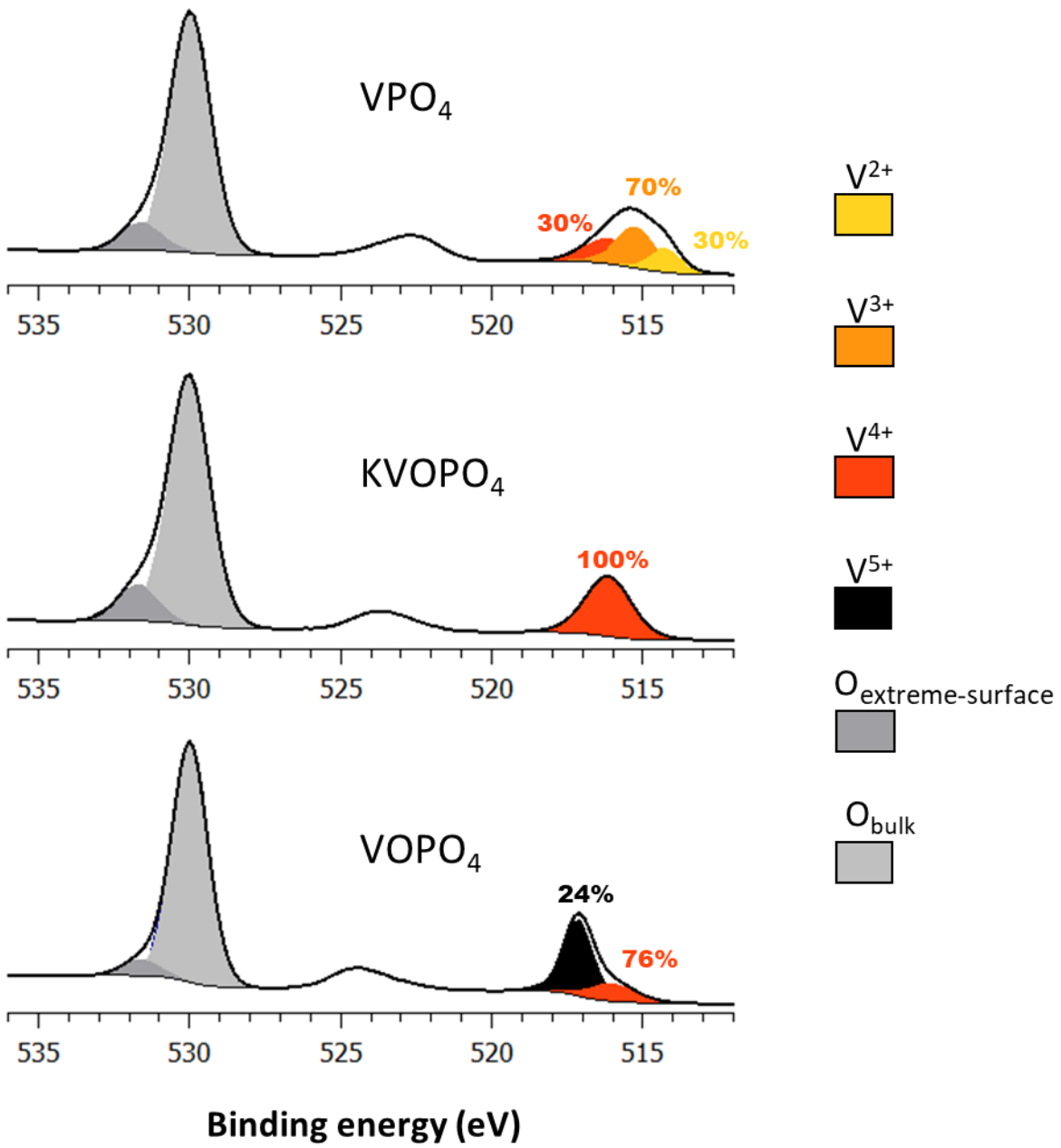



**Fig. S5.** Vanadium 2p and Oxygen 1s XPS core spectra of $VPO_4$ (top), $KVOPO_4$ (middle) and $VOPO_4$ (bottom). Note that the ratio $O_{extreme\text{-}surface}/O_{bulk}$ is lower than 0.15 for all samples, highlighting that XPS probes mostly the material bulk. Moreover, the inelastic mean free path (IMFP, i.e. is the average distance that photoelectrons travel between inelastic collisions in a material) of vanadium was calculated according to the TPP-2M formula. [6] For all oxide samples in this study, the $V_{IMFP}$ was found between 2.1-2.3 nm, in agreement with the universal IMFP curve. Thus, considering that the majority (~95 %) of electrons are emitted from a depth corresponding to 3xIMFP, the probing XPS depth for the V2p core spectra is between 6 and 7 nm, indicating that the bulk is essentially probed.

[6] S.Tanuma et al. Surface and Interface Analysis, 2003, 35, 268-285

**Table S2**. Binding energy and parameters used to fit the Vanadium $2p_{3/2}$ XPS core spectra of $VPO_4$, $KVOPO_4$ and $VOPO_4$.

| | Oxidation state | O1s | $V^{2+}$ | | $V^{3+}$ | | $V^{4+}$ | | $V^{5+}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Binding energy (eV) | Binding energy (eV) | FWHM | Binding energy (eV) | FWHM | Binding energy (eV) | FWHM | Binding energy (eV) | FWHM |
| $V^{+III}PO_4$ | +3.0 | 530.0 | 514.4 | 1.4 | 515.4 | 1.4 | 516.2 | 1.8 | - | - |
| $KV^{+IV}OPO_4$ | +4.0 | 530.0 | - | - | - | - | 516.2 | 1.8 | - | - |
| $V^{+V}OPO_4$ | +4.8 | 530.0 | - | - | - | - | 515.9 | 1.6 | 517.1 | 1.2 |
| Constraints | | 530.0 | 514.4-514.5 | 1.3-1.6 | 515.2-515.5 | 1.4-1.6 | 515.9-516.4 | 1.6-1.8 | >517.0 | 1.3-1.5 |

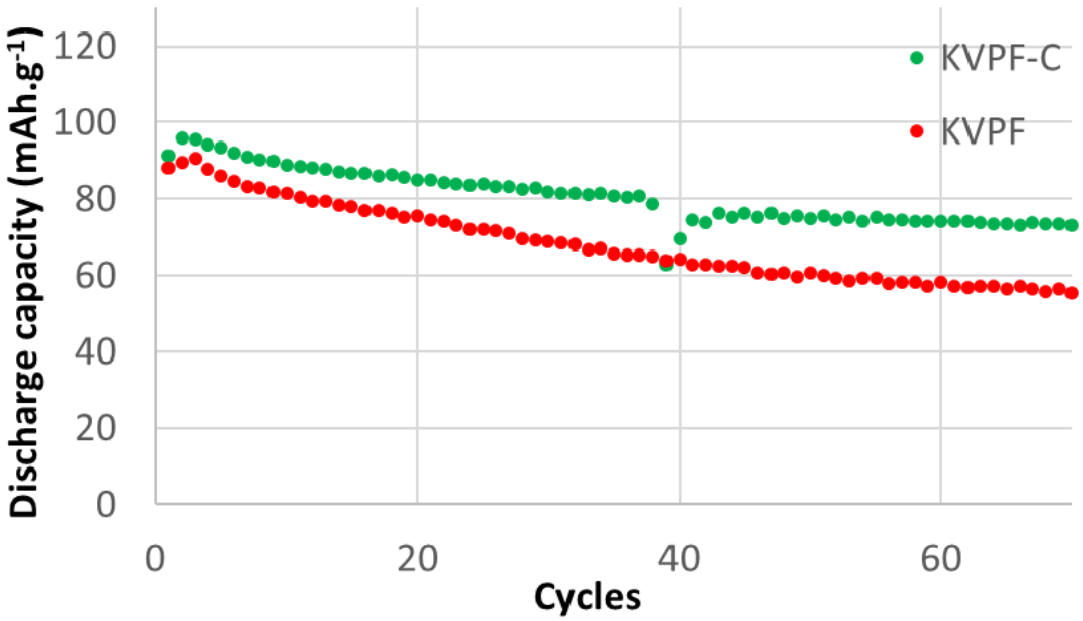



**Fig. S6**. Evolution of the discharge capacity versus cycle number for K//KVPF and K//KVPF-C cells at C/5 (26 $mA.g^{-1}$, *i.e.* the exchange of $1K^+$ in 5 hours) and 20°C. Note that the lower capacities at cycles 38-40 for K//KVFP-C may be explained by the formation of gas that temporary lowered the capacity, as this latter returned to its previous value in the following cycles.

**Table S3**. Atomic percentage (at.%) of electrode materials and electrolyte degradation products as derived from XPS quantification for KVPF and KVPF-C electrodes after the first cycle.

| XPS after 1 cycle | at.% of electrode materials KVPF(-C), PVdF, carbon black | at.% of electrolyte degradation products KF, ROCOOK, $K_2CO_3$, -PO- species, … |
|---|---|---|
| Non-coated KVPF | 33.6 | 66.4 |
| Coated KVPF | 46.3 | 53.7 |

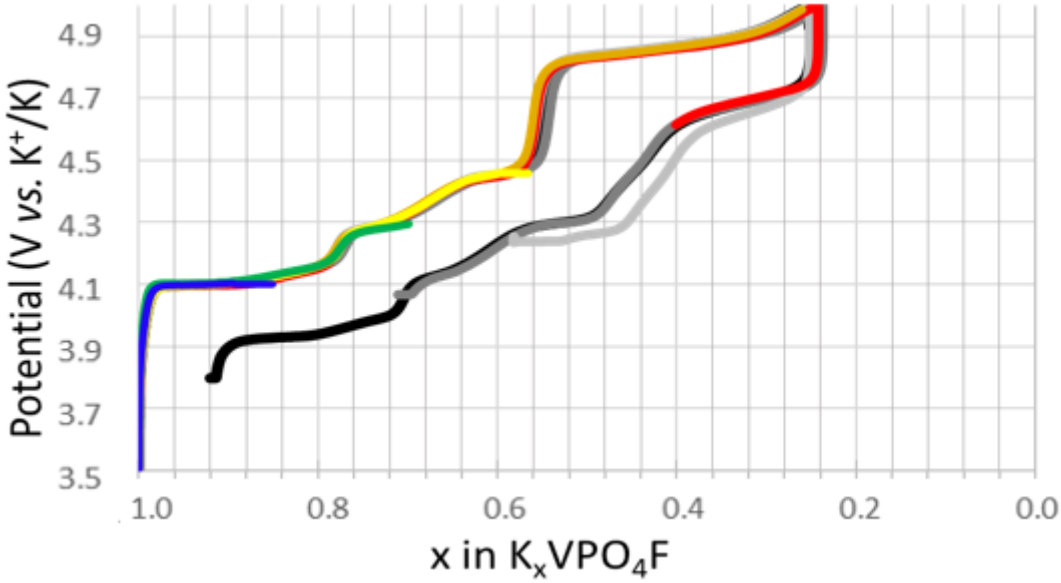



**Fig. S7**. Charge/discharge profiles of a series of K//KVPF-C cells stopped at different potentials during the 3rd cycle performed at C/5 (26 mA.$^{g-1}$, *i.e.* the exchange of 1$K^+$ in 5 hours) to study the electrochemical redox processes involved in KVPF-C.

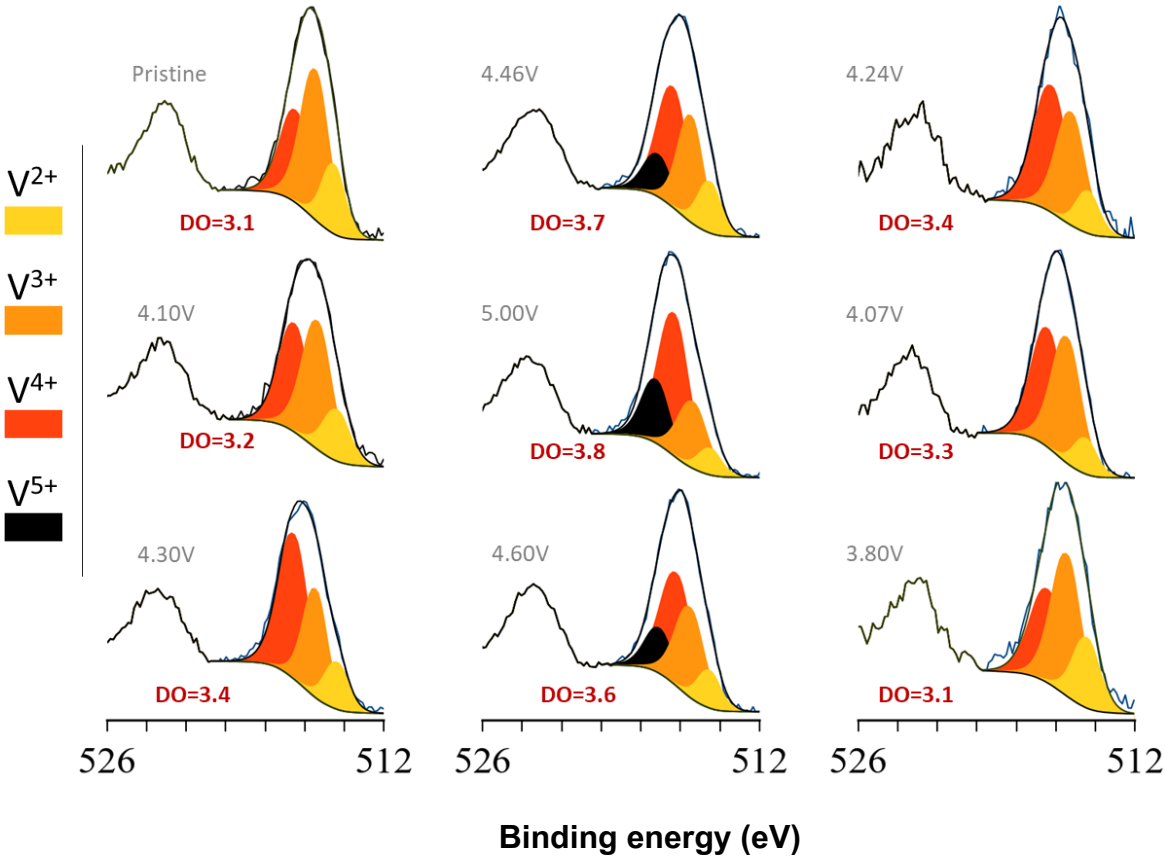



**Fig. S8**. Vanadium 2p XPS core spectra of $K_xV^{n+}PO_4F$-C electrodes recovered from K//KVPF-C cells during the 3rd cycle, as function of the potential.

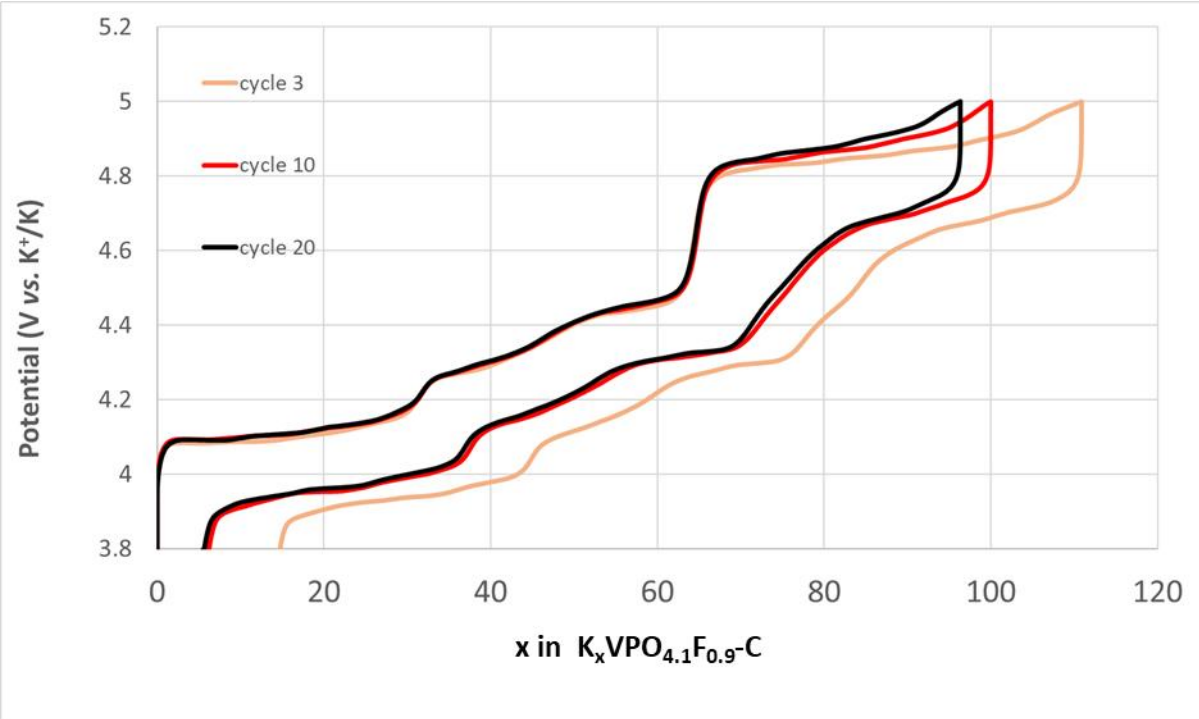



**Fig. S9.** Voltage profiles of the 3rd, the 10th and 20th cycles obtained for a K//KVPF-C electrochemical cell at C/5 (26 mA.g$^{-1}$, *i.e.* the exchange of 1K$^{+}$ in 5 hours) and 20°C. For an easier comparison, capacities were normalized so that the last potential domain starts at x=0.5. As observed, no change of polarization occurred during cycling.

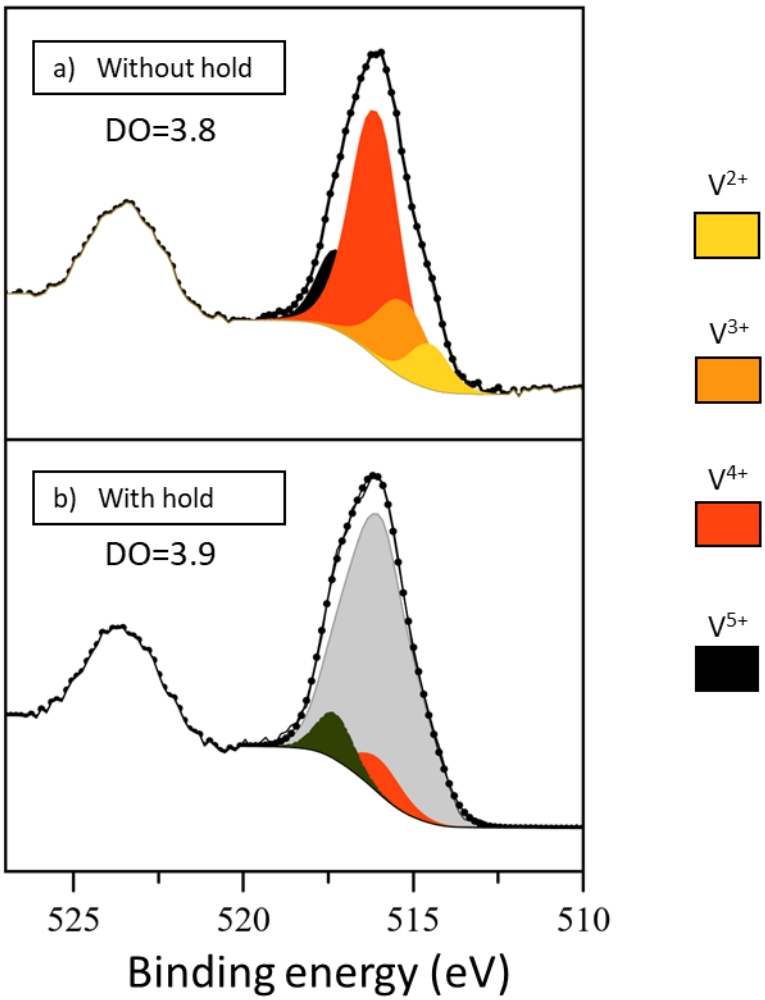



**Fig. S10.** Vanadium 2p XPS core spectrum of $K_xVPO_4F$-C electrode recovered from K//KVPF-C cell stopped at a) 5 V during the 3rd cycle and b) 5 V followed by a 18h potential hold during the 3rd cycle. The grey component is the envelope corresponding to the XPS spectrum of a $K_xVPO_4F$-C electrode recovered from a K//KVPF-C cell stopped at 5V during the 3rd cycle (*i.e.* without potential hold). This highlights the increase of $V^{4+}$ and $V^{5+}$ peaks, corresponding to a mean oxidation of +3.9 (compared to +3.8 without potential hold).

### 3. Conclusions

Les meilleures performances électrochimiques du $KVPO_4F$ ayant un « coating » carboné sont liées à une passivation du matériau actif entraînant une atténuation de la dégradation de l'électrolyte à haut potentiel. Les analyses XPS de ces électrodes, plus précisément de l'orbitale $2p_{3/2}$ du vanadium, ont permis de connaître le degré d'oxydation moyen du vanadium avant cyclage et pendant le cyclage. Le degré d'oxydation moyen issu des analyses XPS du matériau non-cyclé est de +3,1. Ce résultat suggère une légère substitution du fluor par l'oxygène : $KVPO_4F_{1-y}O_y$ avec y=0,1, en adéquation avec les analyses de diffraction des rayons X sur poudre. Puis, des analyses XPS des électrodes cyclées et arrêtées à différents potentiels au cours de la charge et de la décharge ont révélé l'évolution du degré d'oxydation moyen au cours de la dépotassiation/potassiation. Les résultats montrent une bonne réversibilité des processus redox, mais pour x>0,64 (c'est-à-dire pour un potentiel supérieur à 4,5 V) l'extraction du potassium est freinée. Des contraintes structurales pourraient être à l'origine de ce phénomène. A la place de l'extraction totale des ions $K^+$, une importante dégradation de l'électrolyte a lieu pour un potentiel supérieur à 4,5 V. Il est intéressant de noter qu'une étude visant à connaître l'origine de la perte de capacité en cyclage du matériau $KVPO_4F$ (sans « coating » carboné, électrolyte $KPF_6$ 0,7M dans EC:DEC) a été menée par l'université de Berkeley (Californie)[3], et publiée un mois après la soumission de l'article présenté précédemment. Leurs résultats indiquent aussi une perte de capacité induite par une dégradation de l'électrolyte à haut potentiel, et après comparaison des performances en cyclage pour différents solvants l'étude recommande d'utiliser un électrolyte à base de EC:PC, bien que le résultat reste insatisfaisant (perte de capacité linéaire entre le 100$^e$ et 200$^e$ cycle d'environ 0,1 $mAh.g^{-1}$ par cycle, pour une rétention de capacité de 63% au 200$^e$ cycle).

Quelle que soit l'approche utilisée (passivation du matériau actif ou optimisation de l'électrolyte), le point clé pour l'amélioration des performances électrochimiques est la réduction de la dégradation de l'électrolyte à haut potentiel. Des études supplémentaires sur ces différentes approches suivent actuellement ces travaux de thèse dans le cadre de l'ANR TROPIC (*Towards inovative PotassIum-ion full-Cells*).

## III. Etude des processus redox du matériau $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$

### 1. Introduction

A partir des résultats d'une première étude de l'ICMCB sur les matériaux $KVPO_4F_xO_{1-x}$ (figure 7), c'est-à-dire pour différents taux de substitution du fluor par l'oxygène, le matériau $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$ a été sélectionné car présentant une courbe galvanostatique ayant un minimum de saut de potentiel (courbe « lissée », préférée pour des applications industrielles car permettant de connaître l'état de charge de la cellule par mesure de la tension) tout en ayant la plus faible polarisation et le plus haut taux d'extraction des ions potassium au sein de la série substituée.

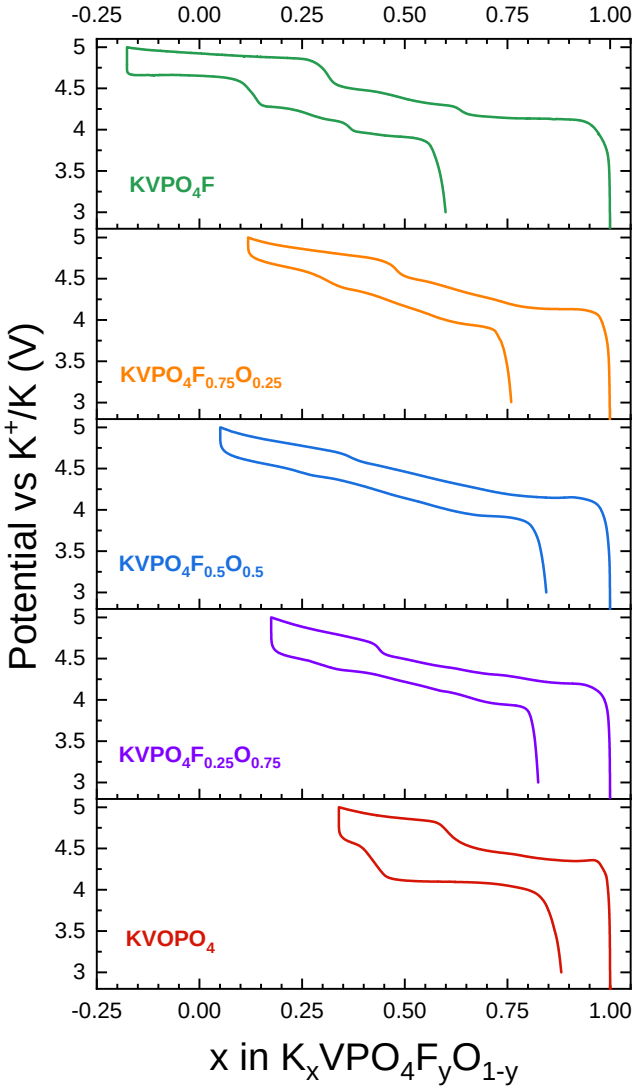



**Figure 7. Courbes galvanostatiques du 1er cycle des électrodes de $KVPO_4F_xO_{1-x}$ (figure telle que transmise par l'ICMCB).**

Le protocole expérimental pour l'étude des processus redox du matériau $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$ est strictement identique à celui utilisé pour l'étude du matériau $KVPO_4F$-C. Il est rappelé que les bornes de potentiel lors du cyclage galvanostatique sont 3,5-5,0 V. Comme précisé dans le chapitre 2, des analyses DRX et XAS menées par l'ICMCB confirment un degré d'oxydation moyen de +3,5, induit par la présence d'entités $V^{III}$ (octaèdres $VO_4F_2$) et $V^{IV}$ (octaèdres $VO_6$ soit $(V^{IV}=O)^{2+}$) au sein du matériau de départ non cyclé.

Néanmoins, la formulation de l'électrode diffère légèrement : 70% de matériau actif, 20% de noir de carbone et 10% de PVDF (contre 70, 25, 5 pour $KVPO_4F$). Cette formulation a été choisie pour continuer après ces travaux de thèse les recherches sur les batteries potassium-ion, car permettant d'obtenir des électrodes moins fragiles tout en conservant une proportion relativement élevée de noir de carbone. En effet, il a déjà été reporté pour $KVPO_4F$ qu'une importante proportion de noir de carbone permettait d'obtenir une meilleure tenue en cyclage.[2] De plus, les électrodes ont été densifiées (utilisation d'une presse hydraulique, force de 55 $kN.cm^{-2}$ appliquée pendant 2 minutes, soit l'application de 4 tonnes pour une électrode de 9,5 $cm^2$). Aucun « coating » carboné n'a été appliqué actuellement, mais des travaux sur différents « coatings » carbonés sont actuellement poursuivis grâce à une collaboration entre l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (UMR 7361), l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (UMR 5253 CNRS/UM/ENSCM), et l'Institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux (UMR 5026).

### 2. Évolution du degré d'oxydation moyen

La superposition des courbes galvanostatiques au 3$^e$ cycle des électrodes $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$ analysées par XPS est donnée sur la figure 8. Tout comme pour l'étude précédente, une bonne reproductibilité des résultats est observée. A noter que contrairement au matériau $KVPO_4F$ pour lequel 4 plateaux distincts étaient observables sur la courbe galvanostatique (en oxydation et en réduction), le matériau $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$ présente une courbe galvanostatique « lissée », avec un unique saut de potentiel en oxydation pour x=0,5 (soit un potentiel de 4,7 V), difficilement observable en réduction. Cette allure « lissée » peut provenir d'une augmentation du nombre de sites K et V différents, engendrant de plus nombreux changements d'énergies lors de la désintercalation/intercalation des ions potassium, comme cela a déjà été reporté dans la littérature pour le composé $KVPO_{4,0}F_{0,64}O_{0,36}$.[2] Pour plus de clarté, les potentiels d'arrêt des cellules ainsi que les valeurs des degrés d'oxydation moyens déduits de la courbe électrochimique sont aussi reportés sur la figure 8.

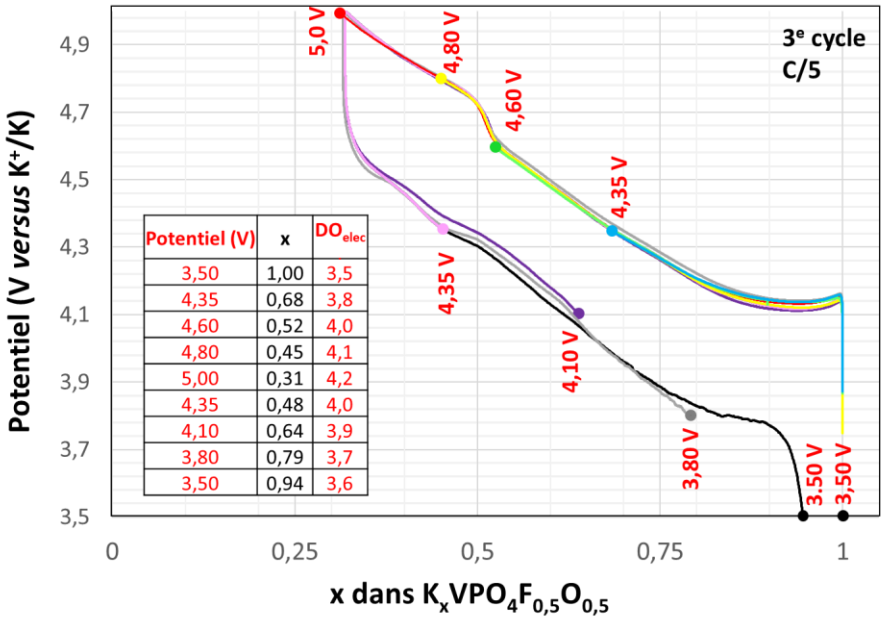



**Figure 8. Courbes galvanostatiques des électrodes de $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$ arrêtées au 3e cycle à différents potentiels.**

En se basant uniquement sur l'interprétation de la figure 8, une première hypothèse serait que tous les ions $K^+$ ne se désintercalent pas du matériau. En effet, au maximum, x=0,3 dans $K_xVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$. Ainsi, le degré d'oxydation moyen déduit de la courbe galvanostatique ($DO_{elec}$) atteint au maximum la valeur de +4,2 au lieu de +4,5 (tableau de la figure 8).

Les spectres XPS du vanadium 2p sont présentés sur la figure 9. Les contraintes appliquées pour la déconvolution des spectres sont les mêmes que celles de l'étude précédente. Les spectres ont été calibrés sur l'oxygène du matériau (O 1s) à 530,0 eV. La calibration ainsi obtenue est en adéquation avec la valeur de l'énergie de liaison de l'orbitale $2p_{3/2}$ du phosphore (133,0 ±0,1 eV pour chaque spectre, non montré ici). L'analyse quantitative est donnée dans le tableau 1, ainsi que les valeurs des degrés d'oxydation moyens ($DO_{XPS}$, en rouge dans le tableau 1) déduits de l'analyse quantitative.

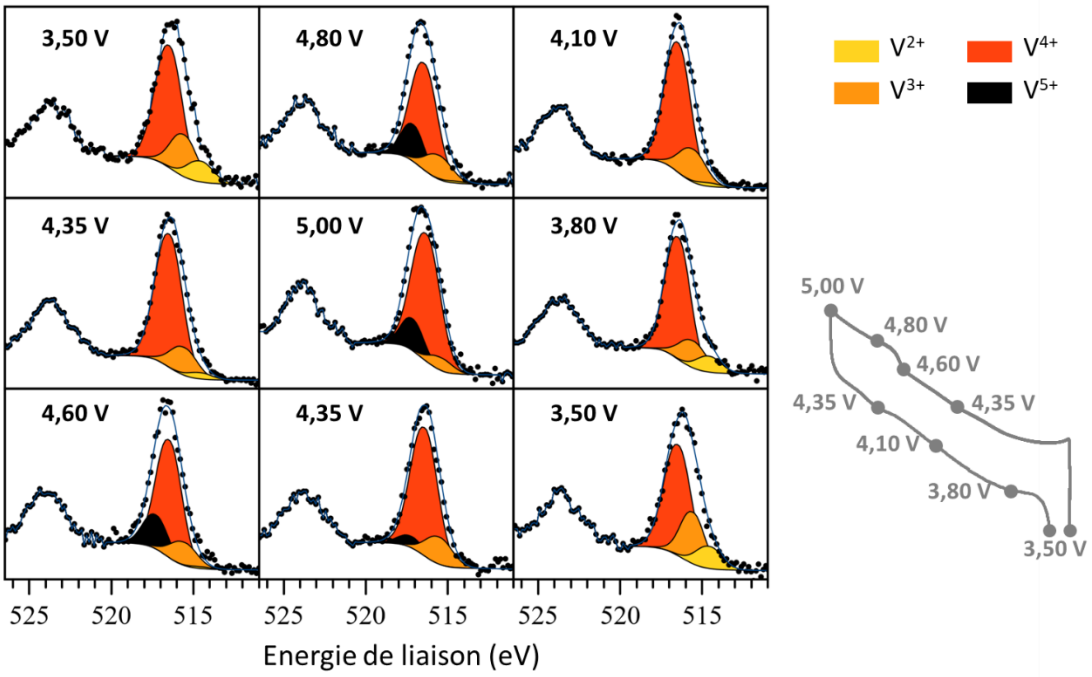



**Figure 9. Spectres XPS V $2p_{3/2}$ des électrodes de $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$ arrêtées au 3e cycle à différents potentiels.**

**Tableau 1. Analyse quantitative des spectres XPS V $2p_{3/2}$ des électrodes de $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$ arrêtées au 3e cycle à différents potentiels, et degré d'oxydation moyen déduit ($DO_{xps}$).**

| Potentiel d'arrêt | 3.50 V | | 4.35V | | 4.60V | | 4.80V | | 5.0V | | 4.35V | | 4.10V | | 3.80V | | 3.5V | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Energie de liaison (eV) | At. % | Energie de liaison (eV) | At. % | Energie de liaison (eV) | At. % | Energie de liaison (eV) | At. % | Energie de liaison (eV) | At. % | Energie de liaison (eV) | At. % | Energie de liaison (eV) | At. % | Energie de liaison (eV) | At. % | Energie de liaison (eV) | At. % |
| | | | | | 517,3 | 18,7 | 517,1 | 19,1 | 517,1 | 15,6 | 517,2 | 6,6 | 517,1 | | | | | |
| | 516,4 | 65,2 | 516,4 | 79,9 | 516,4 | 66,6 | 516,4 | 65,2 | 516,3 | 77,8 | 516,4 | 77,1 | 516,4 | 77,7 | 516,4 | 73,2 | 516,4 | 62,1 |
| | 515,5 | 23,2 | 515,5 | 16,7 | 515,5 | 13,8 | 515,5 | 14,7 | 515,4 | 6,6 | 515,5 | 16,3 | 515,5 | 20,4 | 515,5 | 17,3 | 515,5 | 25,7 |
| | 514,5 | 11,6 | 514,5 | 3,4 | 514,5 | 0,9 | 514,5 | 1,1 | | | | | 514,5 | 1,9 | 514,5 | 9,5 | 514,5 | 12,1 |
| $DO_{XPS}$ | 3,5 | | 3,8 | | 4,0 | | 4,0 | | 4,1 | | 3,9 | | 3,8 | | 3,6 | | 3,5 | |

L'évolution du degré d'oxydation moyen en fonction de x dans $K_xVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$ est donné sur la figure 10 : ils sont issus de la courbe galvanostatique (capacité en charge/décharge) et de l'analyse quantitative des spectres XPS du vanadium (« électrochimie » et « XPS » sur la légende, respectivement). Le dernier point obtenu en charge a été reporté en décharge pour plus de lisibilité. Les droites en pointillé noir donnent les degrés d'oxydation qui devraient théoriquement être observés tout au long de la charge (fond jaune) et de la décharge (fond rose).

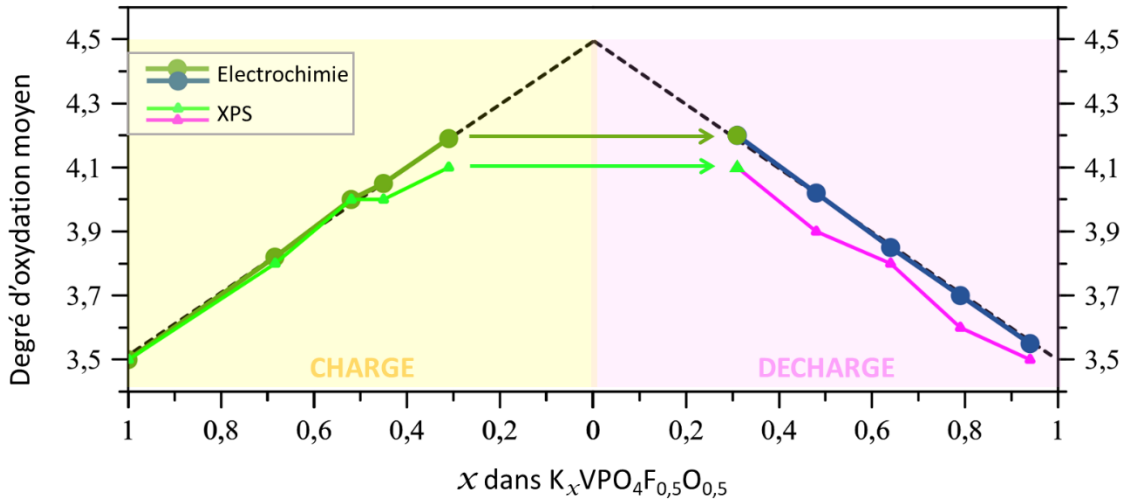



**Figure 10. Evolution du degré d'oxydation moyen en fonction de x dans $K_xVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$, issu de la capacité en charge/décharge ou de l'analyse quantitative des spectres XPS. Les lignes pointillées indiquent le degré d'oxydation moyen attendu basé sur la stœchiométrie de $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$.**

Les résultats indiquent d'une part que pour x=1 (début de charge) et x=0,9 (fin de décharge), $DO_{xps_charge} = DO_{xps_décharge} = +3,5$. Les processus redox ayant eu lieu durant le cyclage sont donc réversibles.

D'autre part, pour x=0,7 (fin de charge), $DO_{xps} = +4,1$. Cette valeur est inférieure à celle déduite de la courbe galvanostatique ($DO_{elec} = +4,2$), et est largement inférieure à celle attendue pour une désintercalation totale de ions potassium (+4,5). La différence entre le spectre XPS du matériau en fin de charge (5 V) et celui du matériau totalement désintercalé (matériau $VPO_4F_{0,5}O_{0,5}$, fourni par l'ICMCB) est mise en évidence sur la figure 11, avec un épaulement visible à basse énergie de liaison. Cette différence confirme qu'en fin de charge, tous les ions n'ont pas été extraits du matériau $K_xVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$.

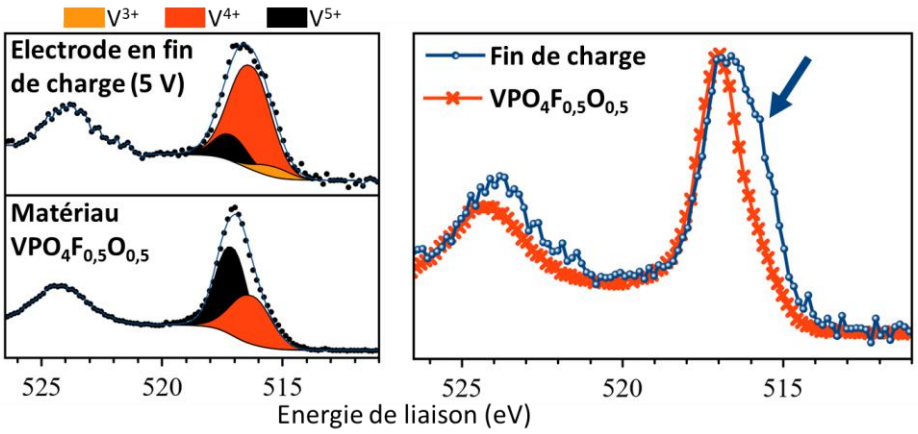



**Figure 11. Spectres XPS V $2p_{3/2}$ de l'électrode de $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$ arrêtée au 3e cycle à 5 V et du matériau $VPO_4F_{0,5}O_{0,5}$.**

Il est possible qu'à l'instar du matériau $KVPO_4F$-C étudié précédemment, une dégradation de l'électrolyte ait lieu à haut potentiel. Plus précisément, les degrés d'oxydation moyens obtenu par XPS et par électrochimie diffèrent au-delà de x=0,52 (c'est-à-dire pour un potentiel supérieur à 4,6 V) : le degré d'oxydation moyen obtenu par XPS devient inférieur (de 0,1) à celui déduit de l'électrochimie. Une explication possible est que la faible quantité d'ions potassium devant être théoriquement désintercalée entre x=0,52 et x=0,45 correspond à une augmentation du degré d'oxydation moyen de +0,07, difficilement observable par XPS. Ceci est supporté par la superposition des deux spectres XPS du vanadium correspondant aux potentiels 4,6 V et 4,8 V, pour lesquels aucune différence notable n'est observée (figure 12). Cependant, l'écart (0,1) entre $DO_{xps}$ et $DO_{elec}$ est conservé durant la fin de la charge et durant toute la décharge (figure 10) : il semble que la perte de capacité puisse, tout comme pour le matériau $KVPO_4F$-C, être attribuée à la dégradation de l'électrolyte au cours de la charge.

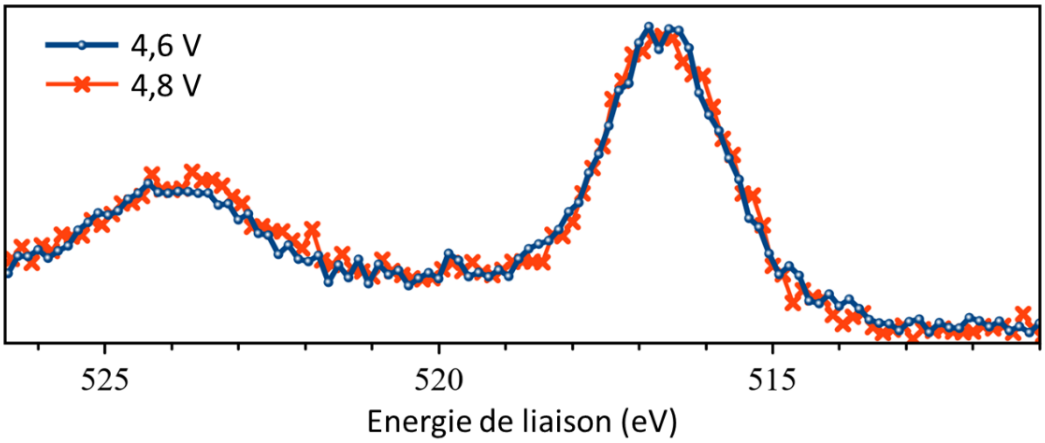



**Figure 12. Superposition des spectres XPS de cœur V 2p des électrodes arrêtées à 4,6 V et 4,8 V.**

### 3. Impact du potentiel de coupure en charge.

Pour définir si la dégradation de l'électrolyte est principalement attribuable à un cyclage à haut potentiel, les bornes de potentiel ont été ajustées de sorte que le potentiel de coupure en oxydation soit de 4,8 V. La figure 13 présente les courbes galvanostatiques au 1er, 5e et 80e cycle des cellules cyclées entre différentes bornes de potentiel : 3,5-5,0 V, ou 3,5-4,8 V. Concernant les cycles 1 et 5, quel que soit le potentiel de coupure, un saut de potentiel débutant vers 4,6 V est observé en oxydation, et un saut de potentiel s'achevant vers 4,4 V est observé en réduction. Les courbes galvanostatiques se superposent parfaitement en oxydation (3,5-4,8 V). En réduction, la seule différence observée est à haut potentiel (surligné en vert sur la figure 13). Les courbes se superposent à nouveau parfaitement dès lors que le saut de potentiel est achevé (vers 4,4 V). Ainsi, la différence de potentiel de coupure en oxydation n'impacte pas la perte de capacité globale observée entre la charge et la décharge, comme présenté sur la figure 13 (flèches noires) : il semble donc que la perte de capacité entre la charge et la décharge soit plutôt liée à une dégradation de l'électrolyte entre 3,5 V et 4,8 V.

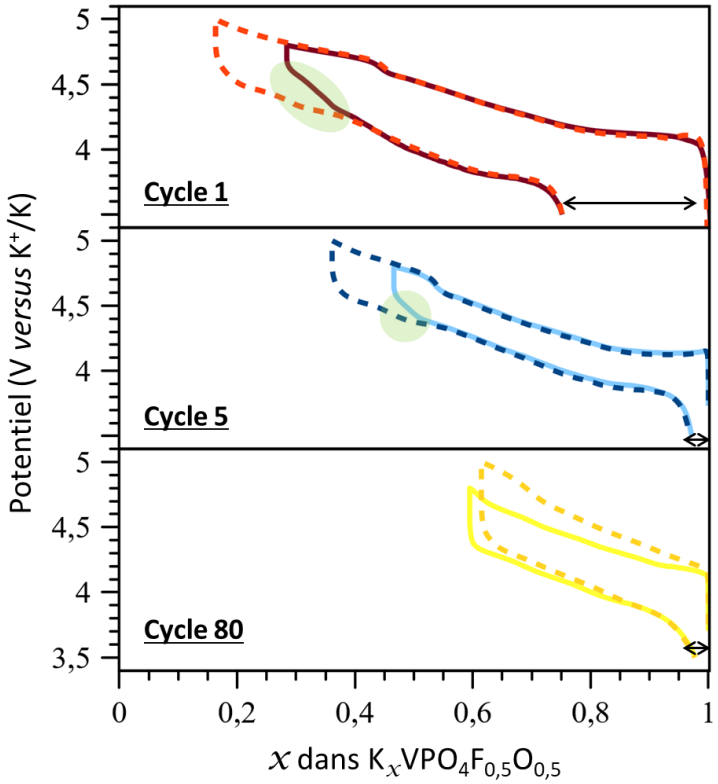



**Figure 13 Courbes galvanostatiques du 1er, 5e et 80e cycle des électrodes de $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$ cyclées soit entre 3,5 et 5V (traits pointillés), soit entre 3,5 et 4,8 V (traits pleins).**

La capacité associée au « bas » potentiel et « haut » potentiel de chaque cycle est détaillé sur la figure 14 : barres de couleur bleue et noire sur l'histogramme, respectivement. Le « bas » potentiel en oxydation est défini par le domaine entre 3,5 V et 4,6 V environ (avant le saut de potentiel), contre 4,4 V et 3,5 V en réduction (fin du saut de potentiel). La perte de capacité (en %) alors calculée entre l'oxydation et la réduction à « haut » ou « bas » potentiel a été tracée en pointillés sur l'histogramme de la figure 14.

Les résultats confirment que la différence de potentiel de coupure en oxydation n'impacte pas la perte de capacité globale observée entre la charge et la décharge. De plus, dès le 3$^{e}$ cycle, plus de 90% de la perte de capacité globale est associée au domaine à « haut » potentiel (>4,6 V) : ces résultats sont similaires à ceux obtenus lors de l'étude précédente sur le matériau $KVPO_4F$-C.

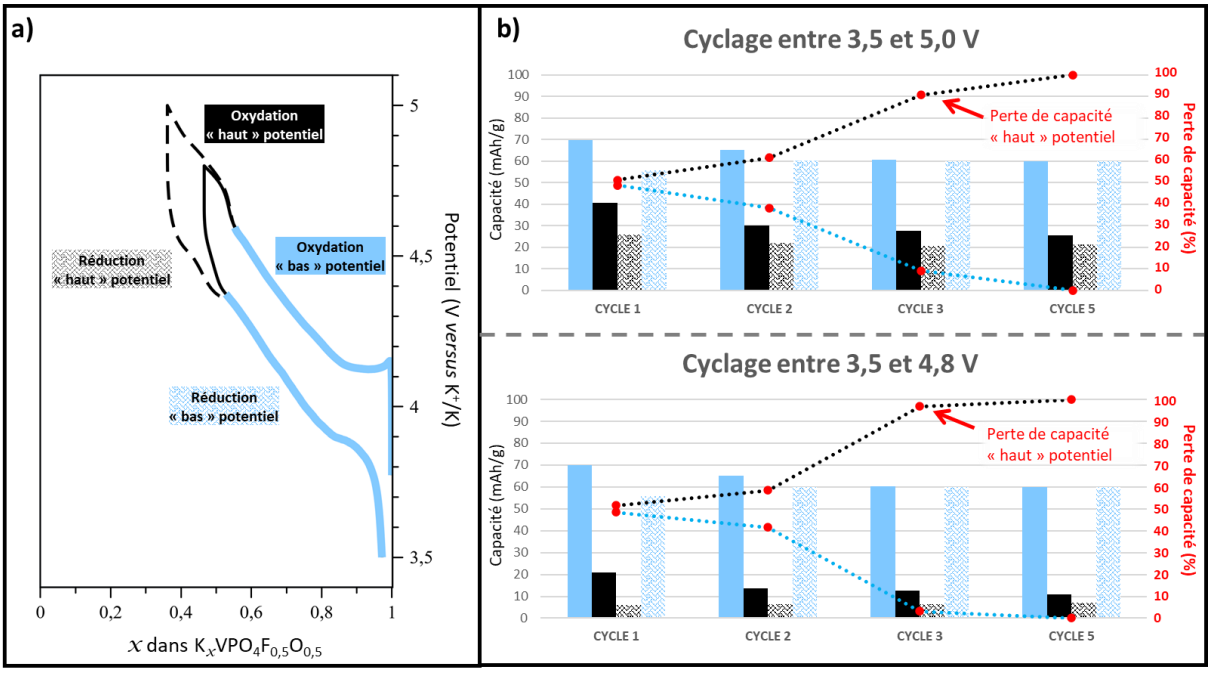



**Figure 14. a) Courbes galvanostatiques du 5$^{e}$ cycle des électrodes de $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$ cyclées soit entre 3,5 et 5,0 V (traits pointillés), soit entre 3,5 et 4,8 V (traits pleins). La couleur bleue est associée aux processus redox à « bas » potentiel, jusqu'au saut de potentiel (non inclus). La couleur noire est associée aux processus redox à « haut » potentiel, c'est-à-dire à partir du début du saut de potentiel. b) Capacités (mAh.g$^{-1}$) associées aux processus redox à « bas » et « haut » potentiel telles que déduites des courbes galvanostatiques dérivées de charge/décharge. Les capacités perdues entre les processus d'oxydation et de réduction (%) sont représentées par les points rouges.**

À noter que la perte de capacité au 3e cycle associée au « bas » potentiel est de 0,7 mAh.g$^{-1}$, ce qui correspond à une surestimation de 0,005x de potassium dans $K_xVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$ (courbe galvanostatique). Cette surestimation devrait aussi entraîner une différence (théoriquement de 0,005) entre $DO_{XPS}$ et $DO_{elec}$, mais une si faible différence ne peut être constatée par XPS.

Pour résumer, la perte de capacité entre la charge et la décharge est la même quel que soit le potentiel de coupure (4,8 V ou 5,0 V) et est liée à un potentiel supérieur à 4,6 V. Globalement, il semblerait donc que la perte de capacité soit liée au saut de potentiel entre 4,6 V et 4,8 V, ce qui est en accord avec les résultats XPS précédents. Il est possible qu'à l'instar du matériau $KVPO_4F$-C, la dégradation de l'électrolyte à haut potentiel se fasse en partie à la place de l'extraction des ions potassium du matériau. Cette hypothèse est en accord avec les résultats des analyses XAS *operando* réalisées par l'ICMCB : la position du seuil (région XANES) est déplacée vers les hautes énergies au cours de la charge, ce qui correspond à une augmentation du degré d'oxydation moyen du vanadium. Néanmoins, la vitesse de déplacement est ralentie à haut potentiel (figure 15), indiquant que l'extraction des ions est freinée.

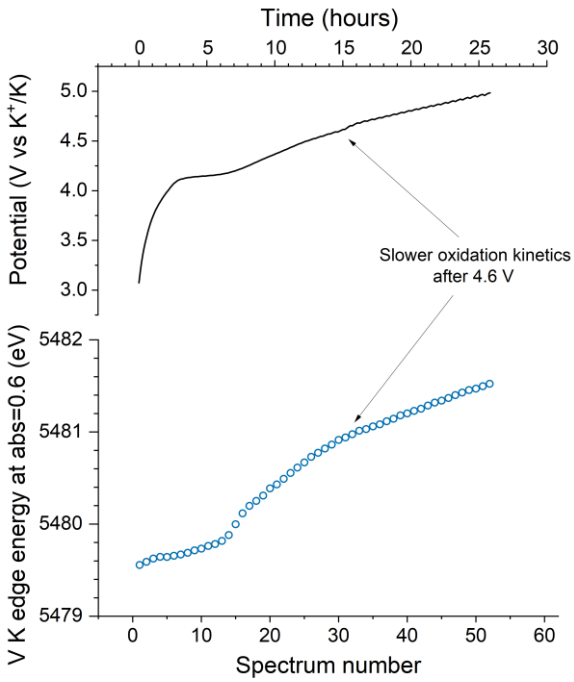



**Figure 15. Courbe galvanostatique de $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$ (C/20) et énergie du seuil K du vanadium obtenue à partir des spectres XANES issus des analyses *operando* (analyses et figure réalisées par l'ICMCB).**

Concernant les performances électrochimiques (figure 16a), les capacités en charge et en décharge sont initialement plus importantes lorsque le potentiel de coupure est de 5,0 V comparé à 4,8 V. Cependant, la tendance est inversée à partir du 65$^{e}$ cycle (figure 16b), montrant ainsi qu'un faible potentiel de coupure serait plus adapté pour ce matériau. A noter cependant que la faible capacité en décharge au dernier cycle (117$^{e}$), de 43 mAh.g$^{-1}$, reste insuffisante, notamment au regard de la capacité massique théorique du matériau (132 mAh.g$^{-1}$).

La diminution de la capacité en décharge dans le cas d'un cyclage à haut potentiel (3,5-5,0 V) comparé à un cyclage entre 3,5 et 4,8 V est probablement liée à l'augmentation de la polarisation au cours des cycles, comme observé pour le 80$^{e}$ cycle représenté précédemment sur la figure 13. Cette polarisation implique que le potentiel de coupure est atteint plus rapidement, tronquant ainsi la capacité en charge et par conséquence en décharge.

Par ailleurs, on peut noter que l'efficacité coulombique est légèrement améliorée dans le cas du potentiel de coupure plus faible : 95% contre 93% au 80$^{e}$ cycle pour un cyclage jusqu'à 5 V (figure 16a). Ces résultats pourraient indiquer une SEI plus importante formée à haut potentiel, engendrant une accumulation continuelle d'espèces à la surface de l'électrode pouvant entraîner une augmentation de la polarisation.

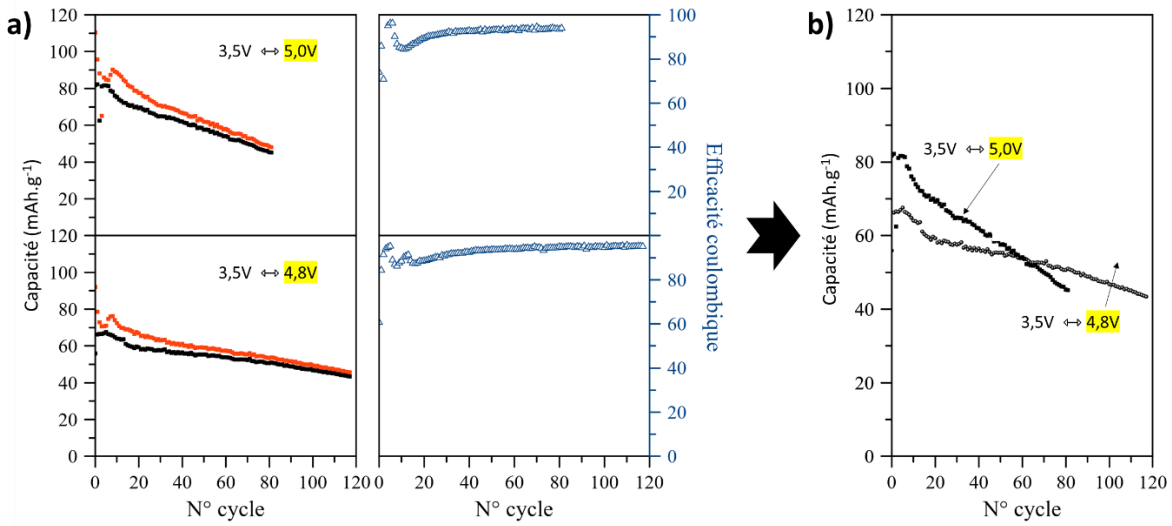



**Figure 16. Performances en cyclage des électrodes de $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$ cyclées soit entre 3,5 et 5,0 V, soit entre 3,5 et 4,8 V.**

### 4. Conclusions

Les analyses XPS et électrochimiques indiquent des processus redox réversibles entre la charge et la décharge. De plus, une importante dégradation de l'électrolyte à haut potentiel (>4,6 V) semble avoir lieu, et serait directement responsable de la perte de capacité entre la charge et la décharge du matériau. Étonnamment, quel que soit le potentiel de coupure en oxydation (4,8 V ou 5,0 V), la perte de capacité est la même. À 5,0 V, les analyses XPS effectuées montrent que tous les ions potassium n'ont pas été désintercalés du matériau. Il est possible qu'un cyclage à plus haut potentiel, c'est-à-dire supérieur à 5,0 V, permette d'en désintercaler une plus grande quantité. Néanmoins, il faudrait que l'électrolyte reste stable. Or, nous avons observé qu'au contraire un cyclage à plus bas potentiel (3,5-4,8 V) améliore la tenue en cyclage. Cette différence a pour origine l'augmentation plus importante de la polarisation dans le cas d'un cyclage jusqu'à 5,0 V, et pourrait notamment être expliquée par une dégradation différente de l'électrolyte à haut potentiel, engendrant une SEI différente. Il conviendrait de confirmer cette hypothèse par des analyses complémentaires (notamment XPS).

## Conclusions générales

Après avoir sélectionné pour sa stabilité l'électrolyte $KPF_6$ 0,8M EC:DEC pour l'étude en demi-cellule, les mécanismes entrant en jeu lors de la désintercalation/intercalation des ions potassium de deux matériaux d'électrode positive ont été étudiés : le $KVPO_4F$-C et le $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$. Le $KVPO_4F$-C a été préféré au $KVPO_4F$ sans « coating » carboné de par ses meilleures performances en cyclage.

Les analyses XPS des électrodes de $KVPO_4F$-C et de $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$, plus précisément de l'orbitale $2p_{3/2}$ du vanadium, ont permis de connaître le degré d'oxydation moyen du vanadium avant cyclage et à différents points du cyclage. Il a pu être montré que le degré d'oxydation moyen issu des analyses XPS du matériau $KVPO_4F$-C non-cyclé est de +3,1, suggérant une légère substitution du fluor par l'oxygène ($KVPO_4F_{1-y}O_y$ avec y=0,1, confirmé par DRX). Le degré d'oxydation de +3,5 obtenu pour $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$ est quant à lui en adéquation avec la stœchiométrie du matériau. Puis, des analyses XPS des électrodes cyclées et arrêtées à différents potentiels au cours de la charge et de la décharge ont révélés l'évolution de degré d'oxydation moyen au cours de la dépotassiation/potassiation. Les résultats montrent une bonne réversibilité des processus redox pour les deux matériaux. Néanmoins, pour x>0,5, l'extraction du potassium est freinée. A la place de l'extraction des ions $K^+$, une dégradation de l'électrolyte a lieu.

Bien que cela puisse paraître contre-intuitif, aucune dégradation de l'électrolyte n'est constatée pour un potentiel supérieur à 4,8 V pour $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$ : il semble que la perte de capacité en décharge soit directement liée au saut de potentiel observé à 4,7 V et à une augmentation de la polarisation. Des études sur ces matériaux d'électrode positive menées en collaboration par l'ICGM, l'ICMCB et l'IPREM sont en cours et se poursuivront après ces travaux de thèse, afin de comprendre précisément l'origine de la perte de capacité en cyclage, et d'y remédier.

## Bibliographie


(1) CHIHARA, K., A. KATOGI, K. KUBOTA et S. KOMABA (4 mai 2017). « KVPO4F and KVOPO4 toward 4 volt-class potassium-ion batteries », *Chemical Communications*, vol. 53, n° 37, p. 5208-5211.

(2) KIM, H., D. H. SEO, M. BIANCHINI, R. J. CLÉMENT, H. KIM, J. C. KIM, Y. TIAN, T. SHI, W. S. YOON et G. CEDER (2018). « A New Strategy for High-Voltage Cathodes for K-Ion Batteries: Stoichiometric KVPO4F », *Advanced Energy Materials*, vol. 8, n° 26, p. 1-12.

(3) KIM, H., Y. TIAN et G. CEDER (24 juillet 2020). « Origin of Capacity Degradation of High-Voltage KVPO4F Cathode », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 167, n° 11, p. 110555.

(4) HJ, K., V. N, Y. H et M. ST (23 septembre 2020). « High-Voltage Stability in KFSI Nonaqueous Carbonate Solutions for Potassium-Ion Batteries: Current Collectors and Coin-Cell Components », *ACS applied materials & interfaces*, vol. 12, n° 38, p. 42723-42733.

(5) PONROUCH, A., D. MONTI, A. BOSCHIN, B. STEEN, P. JOHANSSON et M. R. PALACIN (3 décembre 2014). « Non-aqueous electrolytes for sodium-ion batteries », *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, n° 1, p. 22-42.

(6) OTAEGUI, L., E. GOIKOLEA, F. AGUESSE, M. ARMAND, T. ROJO et G. SINGH (30 novembre 2015). « Effect of the electrolytic solvent and temperature on aluminium current collector stability: A case of sodium-ion battery cathode », *Journal of Power Sources*, vol. 297, p. 168-173.

(7) LI, C. lei, S. wei ZENG, P. WANG, Z. juan LI, L. YANG, D. ni ZHAO, J. WANG, H. ning LIU et S. you LI (1 mai 2021). « Mechanism of aluminum corrosion in LiFSI-based electrolyte at elevated temperatures », *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 31, n° 5, p. 1439-1451.

(8) WU, X., et Z. DU (1 août 2021). « Study of the corrosion behavior of LiFSI based electrolyte for Li-ion cells », *Electrochemistry Communications*, vol. 129, p. 107088.

(9) CHEN, Y., D. ZHANG, X. BIAN, X. BIE, C. WANG, F. DU, M. JANG, G. CHEN et Y. WEI (2012). « Characterizations of the electrode/electrolyte interfacial properties of carbon coated Li 3 V 2 (PO 4 ) 3 cathode material in LiPF 6 based electrolyte », *Electrochimica Acta*, vol. 79, p. 95-101.

(10) SHEN, L., Y. LI, S. ROY, X. YIN, W. LIU, S. SHI, X. WANG, X. YIN, J. ZHANG et Y. ZHAO (4 mars 2021). « A robust carbon coating of Na3V2(PO4)3 cathode material for high performance sodium-ion batteries », *Chinese Chemical Letters*.

(11) B, Y., et S. A (25 janvier 2021). « Carbon coating of electrode materials for lithium-ion batteries », *https://doi.org/10.1680/jsuin.20.00044*, vol. 9, n° 2-3, p. 92-110.

(12) LI, H., et H. ZHOU (9 janvier 2012). « Enhancing the performances of Li-ion batteries by carbon-coating: present and future », *Chemical Communications*, vol. 48, n° 9, p. 1201-1217.

(13) WANG, J., et X. SUN (2012). « Understanding and recent development of carbon coating on LiFePO 4 cathode materials for lithium-ion batteries », *Energy and Environmental Science*, vol. 5, n° 1, p. 5163-5185.

# Chapitre 5. Études en configuration cellule complète

## Introduction

Ce chapitre de thèse expose les premiers résultats relatifs aux cellules complètes assemblées en configuration 3 électrodes : les travaux présentés sont actuellement non aboutis et se focalisent uniquement sur le matériau $KVPO_4F$-C pour l'électrode positive (matériau fourni par l'ICMCB, étudié au chapitre 4) et les CNFs pour l'électrode négative (électrodes de fibres de carbone autosupportées fournies par l'ICGM, étudiées au chapitre 3). Les résultats serviront de base pour la poursuite des recherches menées conjointement par l'IPREM, l'ICMCB et l'ICGM dans le cadre de l'ANR TROPIC.

Dans ces travaux, il s'agit d'adapter la composition de l'électrode négative par essais successifs car pour les cellules complètes, la difficulté d'assemblage réside dans l'optimisation du ratio des matériaux actifs $\frac{m(Electrode\ positive)}{m(Electrode\ négative)}$ et plus précisément du ratio des capacités surfaciques $R_{CS}$. Ce ratio $R_{CS}$ sera expliqué dans la première partie de ce chapitre.

En effet, un excès en matériau actif d'électrode positive impliquerait que tous les ions potassium extraits du matériau actif au cours de la charge ne puissent être adsorbés/intercalés dans le matériau d'électrode négative, et soient donc déposés à la surface sous forme de potassium métal, favorisant la croissance de dendrites.
Un excès en matériau actif d'électrode négative implique une quantité superflue du nombre de grains de matériau actif, et donc une consommation de l'électrolyte plus importante pour passiver cette électrode.
De plus, le supplément de matériau au sein de la cellule amoindrit sa densité d'énergie.

Ces premiers travaux cherchent donc à définir les conditions idéales d'assemblage en termes de performances électrochimiques.

## I. Méthodologie d'assemblage

Les électrodes positives ont un diamètre de 9,5 mm, contre 12 mm pour les électrodes négatives. Les électrodes se font face au sein de la cellule et seule la partie « couverte » de l'électrode négative par l'électrode positive participe aux réactions électrochimiques. Ainsi, pour calculer les masses des électrodes à utiliser pour l'assemblage d'une cellule complète, il faut connaître les grammages surfaciques de chaque électrode, qui correspondent à la masse de matériau actif par unité de surface. Or, pour une même masse de matériau actif, la capacité délivrée par une électrode de CNFs est différente de celle délivrée par une électrode de $KVPO_4F$-C, car les capacités massiques de ces matériaux sont différentes. Pour prendre en compte cette différence lors de l'assemblage de la cellule, il faut s'appuyer sur la capacité surfacique, c'est-à-dire la capacité qui devrait être délivrée par unité de surface de chaque électrode. Elle est calculée selon la formule suivante :

$$Capacité_surfacique = \frac{Capacité\ massique}{surface\ de\ l'électrode} \times m_{matériau\ actif}$$

La capacité massique théorique devrait être utilisée pour le calcul de la capacité surfacique. Néanmoins, puisque le matériau $KVPO_4F$-C délivre une capacité massique réversible de 90 $mAh.g^{-1}$, il est préférable de s'appuyer sur cette valeur pour l'étude des performances en cyclage. Concernant les CNFs, la capacité massique théorique n'est pas connue. D'après l'étude du chapitre 3, la capacité massique réversible est de l'ordre de 200 $mAh.g^{-1}$, et sert ici de valeur cible.

Le ratio $R_{CS} = \frac{Capacité\ surfacique\ (Electrode\ négative)}{Capacité\ surfacique\ (Electrode\ positive)}$ indique rapidement quelle électrode est en excès dans la cellule complète. Pour avoir un excès d'électrode négative et ainsi éviter le « plating » du potassium sur cette électrode, il doit être théoriquement au minimum égal à 1. Les caractéristiques des électrodes utilisées pour l'assemblage des cellules sont reportées dans le tableau 1.

**Tableau 1. Caractéristiques des électrodes utilisées. $R_{CS_théo}$ et $R_{CS_rev}$ indiquent les ratios des capacités surfaciques calculées en se basant sur les capacités théoriques et réversibles, respectivement. *valeur basée sur la capacité réversible.**

| Matériau d'électrode | Capacité ($mAh.g^{-1}$) | | Grammage surfacique $mg.cm^{-2}$ (matériau actif) | | Capacité surfacique ($mAh.cm^{-2}$) estimée basée sur la capacité | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | théorique | | réversible | |
| | Théorique | Réversible (10 premiers cycles) | Electrode 1 | Electrode 2 | Electrode 1 | Electrode 2 | Electrode 1 | Electrode 2 |
| CNFs (-) | - | 200 | 0,62 | 1,06 | 0,124* | 0,212* | 0,124 | 0,212 |
| $KVPO_4F$-C (+) | 131 | 90 | 1,38 | 1,78 | 0,181 | 0,233 | 0,124 | 0,160 |
| | | | | | $R_{CS_théo}$ = 0,7 | $R_{CS_théo}$ = 0,9 | $R_{CS_rev}$ = 1,0 | $R_{CS_rev}$ = 1,3 |

## II. Assemblage avec $R_{CS_rev}$ = 1

Pour ce ratio, les fibres devraient pouvoir adsorber/intercaler tous les ions potassium du matériau d'électrode positive (aucun « plating » du potassium sur les fibres ne devrait donc avoir lieu). La figure 1 montre la courbe galvanostatique obtenue lors de la première charge du matériau $KVPO_4F$-C et lors de la première décharge des CNFs, et rappelle l'assemblage de la cellule utilisée. Pour ce premier assemblage, la borne de potentiel limite en oxydation de l'électrode positive a été fixée à 4,9 V afin de limiter la dégradation de l'électrolyte à haut potentiel.

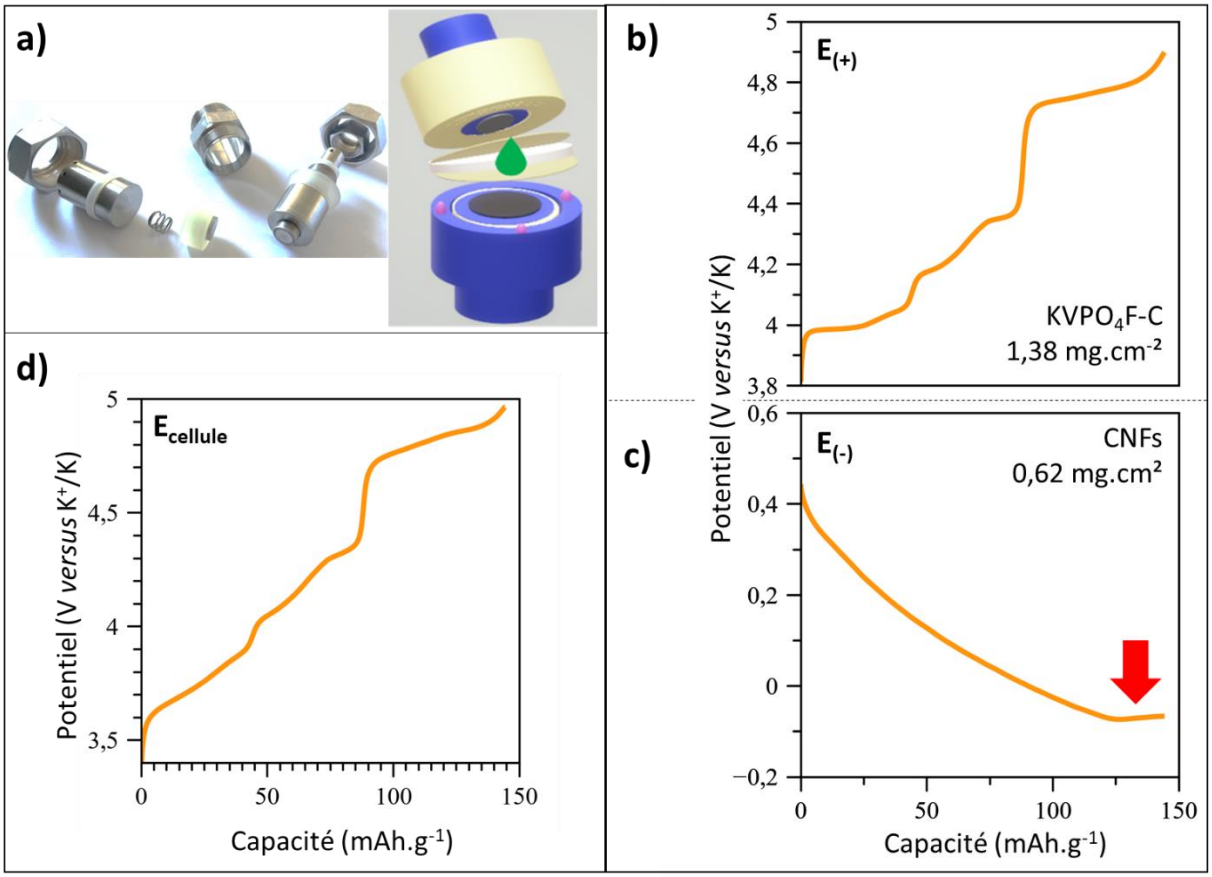



**Figure 1. a) Assemblage de la cellule complète utilisée b) courbes électrochimiques du premier cycle d'oxydation de $KVPO_4F$-C et c) de réduction des CNFs. d) Courbe électrochimique de la cellule complète.**

Les quatre plateaux caractéristiques du matériau $KVPO_4F$-C sont identifiés sur la figure 1b. Les potentiels associés sont inférieurs à ceux obtenus en configuration demi-cellule, et le potentiel moyen

de l'électrode positive est de 4,28 V, soit 0,06 V inférieur à celui mesuré en configuration demi-cellule (pour un même potentiel de coupure). Ceci s'explique par la sollicitation (« plating » ou « stripping ») de l'électrode de référence en configuration demi-cellule, qui induit une polarisation. D'après les résultats du chapitre 3, la valeur absolue de la polarisation associée au phénomène de « plating » ou de « stripping » est de 0,06 V. Cette valeur est cohérente avec la différence du potentiel moyen observé en demi-cellule comparé à celui observé en cellule complète. Ces différences sont schématisées sur la figure 2.

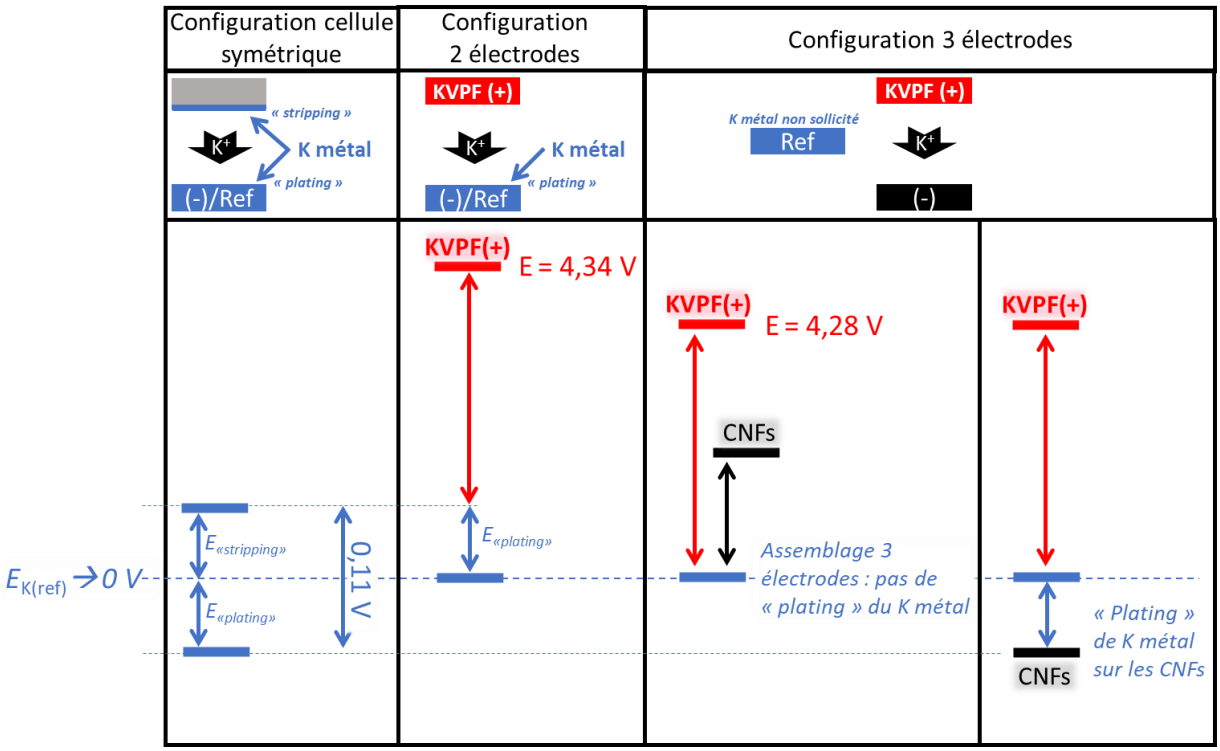



**Figure 2. Schéma (non à l'échelle) illustrant les différences de potentiel observées entre la configuration 2 électrodes et la configuration 3 électrodes lors de la charge de la cellule.**

Concernant l'électrode négative (figure 1c), le potentiel est initialement de 0,45 V, soit 1,5 V inférieur à celui obtenu lors des études en demi-cellule. Ce potentiel décroit dans un premier temps jusqu'à atteindre une valeur de -0,072 V, puis augmente légèrement jusqu'à se stabiliser à environ -0,067 V (flèche rouge sur la figure 1c). En toute rigueur, une valeur négative indique un « plating » du potassium sur l'électrode de CNFs. Cependant, le « plating » devrait aussi se traduire par une

modification de l'allure de la courbe électrochimique, qui n'est réellement observé qu'au potentiel de -0,072 V, suggérant ainsi que le « plating » correspond plutôt au domaine indiqué par une flèche rouge sur la figure 1b. Cette valeur de potentiel est équivalente à celle du « plating » d'une pastille de K métal (-0,06 V, selon l'estimation du chapitre 3, page 116). A noter que cette valeur peut différer en fonction du matériau (sur lequel est réalisé le « plating ») et de la « qualité » de la SEI formée (tel que discuté au chapitre 3), pouvant elle-même dépendre du nombre de cycles effectués.

Enfin, il est nécessaire de préciser que le « plating » du potassium métal sur les CNFs n'est pas attendu pour $R_{CS_rev}$ = 1 (calcul basé sur les capacités moyennes réversibles obtenues au cours des 10 premiers cycles lors des études en configuration demi-cellule), mais est prévu pour $RCS_{_théo}$=0,7 (calcul basé sur la capacité massique théorique de $KVPO_4F$-C, qui devrait être proche de la capacité réversible au premier cycle). Pour éviter le phénomène de « plating », il est donc nécessaire de travailler avec un ratio $R_{CS_rev}$ > 1.

## III. Assemblage avec $R_{CS_rev}$ > 1

Une cellule présentant un excès de 30% de fibres de carbone a ainsi été assemblée. Les bornes de potentiel de l'électrode de $KVPO_4F$-C en cyclage sont de 3,8 et 5,0 V. Les courbes électrochimiques du cycle 1 et 45 de l'électrode positive ont dans un premier temps été superposées (et normalisées pour plus de clarté) avec celles obtenues lorsque du potassium métal est utilisé comme électrode négative en configuration 3 électrodes. Les courbes électrochimiques de $KVPO_4F$-C sont présentées sur la figure 3a.

Lors de la première oxydation en cellule complète (c'est-à-dire avec CNFs), le 1$^{er}$ et dernier palier de potentiel du matériau $KVPO_4F$-C sont visibles à 4,02 V et 4,78 V, soit 0,06 V inférieur à la valeur obtenue lorsque du potassium métal est utilisé en tant qu'électrode négative. Ces résultats sont similaires à ceux donnés précédemment (pour $R_{CS_rev}$ = 1). Globalement, en configuration cellule complète, la polarisation entre la charge et la décharge est de ~80 mV, indiquant une amélioration lorsque du potassium métal n'est pas utilisé en tant qu'électrode négative en configuration 3 électrodes (~130 mV lorsqu'il est utilisé). De plus, la polarisation augmente peu en cellule complète (+ 15 mV environ, surligné en bleu sur la figure 3a), tandis que pour la configuration avec potassium métal une augmentation de +120 mV environ est observée (surligné en rouge sur la figure 3a).

Ainsi, en cellule complète, bien qu'il y ait une accumulation probable de produits de dégradation à la surface de l'électrode positive, cela n'a que peu d'impact sur la polarisation. Ceci indique une très bonne réversibilité des processus redox de $KVPO_4F$-C. De plus, il est possible qu'une SEI passivante soit principalement formée lors des premiers cycles ; cette hypothèse est supportée par la faible efficacité coulombique en cellule complète au 1$^{er}$ cycle (62%) puis sa stabilisation dès le 6$^{e}$ cycle (>90%, contre une stabilisation au 25$^{e}$ cycle pour une valeur de 85% en demi-cellule, figure 3b). La perte de capacité en cyclage en cellule complète peut alors être attribuée à la perte de potassium dit « cyclable », car consommé dans la formation de la SEI. A noter qu'il reste possible que les produits de dégradation formés lors de l'oxydation migrent à l'électrode négative. Dans le cas où la contre-électrode est du potassium métal (demi-cellule), la forte réactivité du potassium métal et des interactions croisées pourraient expliquer la rapide augmentation de la polarisation et la faible efficacité coulombique.

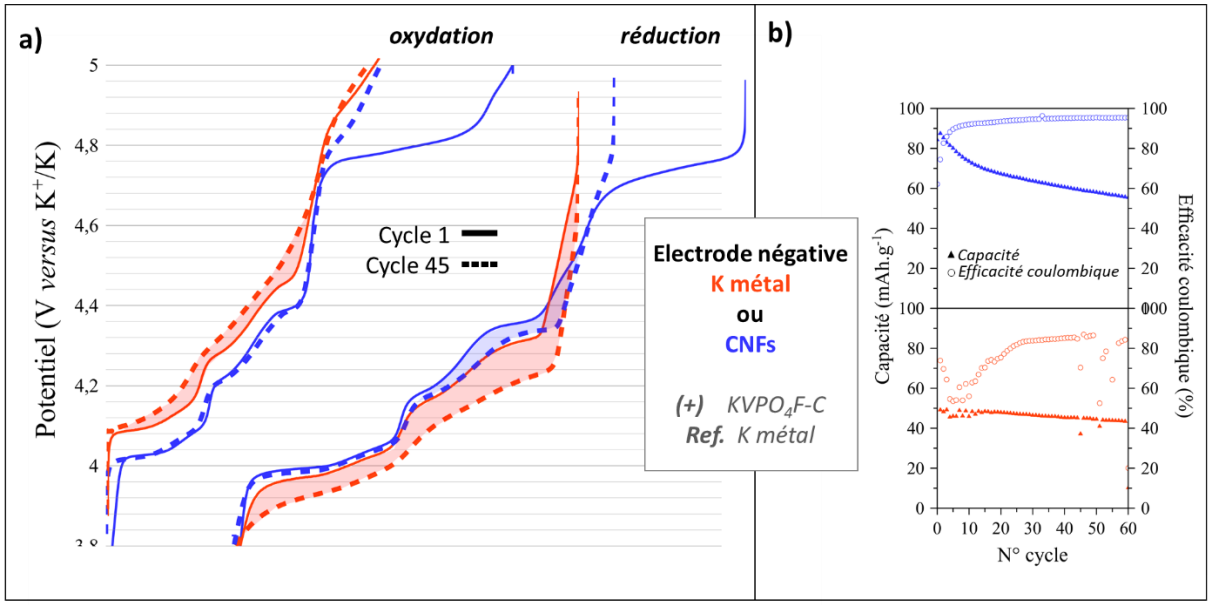



**Figure 3. Comparaison pour une configuration 3 électrodes, en fonction de l'électrode négative utilisée, des a) Courbes galvanostatiques de $KVPO_4F$-C normalisées (axe des abscisses) du 1$^{er}$ et 45$^{e}$ cycles (polarisation surlignée). b) capacités en décharge et efficacités coulombiques.**

Enfin, pour ne se focaliser que sur la cellule complète, le 1$^{er}$, 5$^{e}$ et 45$^{e}$ cycles de l'électrode négative sont présentés sur la figure 4. Pour les CNFs, le potentiel n'atteint pas de valeur négative pour le ratio $R_{cs_rev}$=1,3, il semble donc qu'aucun « plating » n'ait lieu. Néanmoins, il faut souligner les points suivants :

- L'allure de la courbe galvanostatique lors du premier cycle de réduction indique une dégradation de l'électrolyte différente de celle obtenue en demi-cellule (chapitre 3.I) : pas d'épaulement net à environ 0,7 et 0,3 V.

- Au cours des cycles, le potentiel diminue en fin de réduction. Or, la capacité de l'électrode négative est bridée par celle de l'électrode positive : plus la capacité est bridée, plus le potentiel mesuré devrait donc être élevé. Le phénomène inverse est observé, indiquant une diminution de la capacité des fibres au cours des cycles.

- Au cours des cycles, au début du processus de réduction (pour une capacité affichée inférieure à 40 mAh.g$^{-1}$ environ), une augmentation du potentiel est mesurée. De la même façon, le potentiel en oxydation dépasse largement 1 V et ce dès le premier cycle, puis augmente au cours des cycles.
  Cette augmentation reste incomprise car de tels potentiels (>1 V) ne devraient permettre ni l'adsorption de $K^+$ à la surface des fibres ni leur insertion dans les fibres d'après l'étude en demi-cellule du chapitre 3.I.

- L'extraction du potassium des CNFs devrait se faire à bas potentiel, inférieur à 1 V d'après les études en demi-cellule. Globalement, si l'on ne considère que la capacité inférieure à 1 V, on constate qu'au premier cycle la capacité en réduction est de 116 mAh.g$^{-1}$ contre 11 mAh.g$^{-1}$ en oxydation. Au 45$^{e}$ cycle, la capacité est de 24 mAh.g$^{-1}$ en réduction, et est nulle en oxydation.

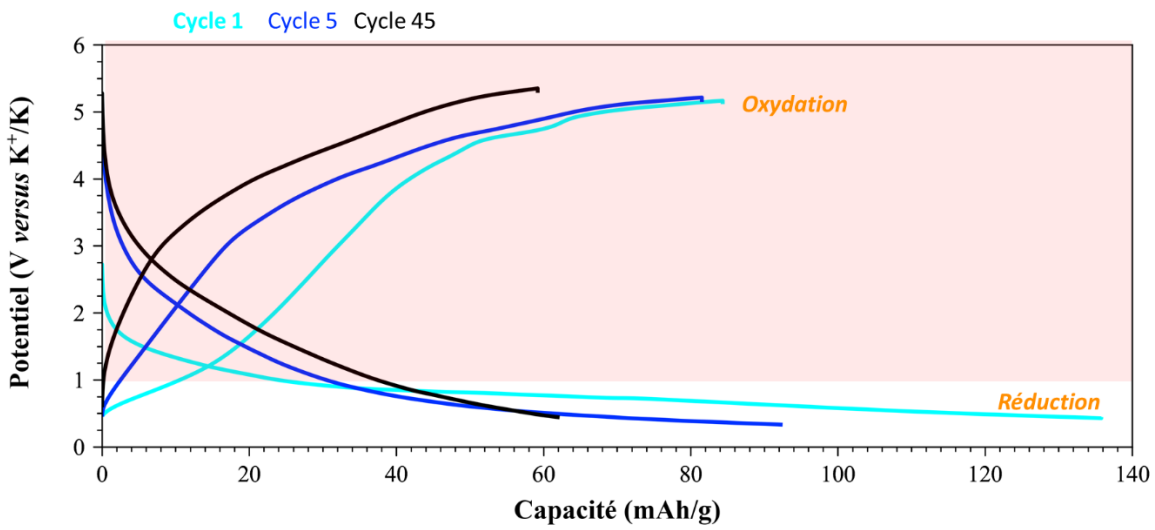



**Figure 4. Courbes galvanostatiques des cycles 1, 5 et 45 des CNFs en configuration cellule complète avec $R_{CS_rev}$ = 1,3.**

L'électrode positive semble, quant à elle, ne pas subir de dysfonctionnement. Le fonctionnement des CNFs n'est donc actuellement pas compris, mais pourrait provenir de problèmes inhérents aux fibres et/ou à la cellule 3 électrodes utilisée. En effet, le séparateur (commun à toutes les électrodes, initialement blanc) change de couleur au cours des cycles. Après arrêt et ouverture de la cellule, il a l'apparence donnée sur la figure 5. Tout le séparateur est coloré, indiquant que des espèces de dégradation de l'électrolyte sont présentes au niveau de chaque électrode. L'électrode de référence en potassium métal n'a donc pas été suffisamment isolée, et peut interagir avec les autres électrodes.

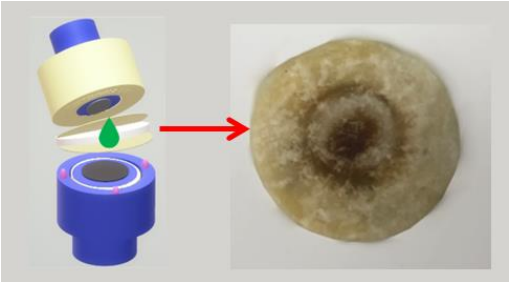


**Figure 5. Photo de la couleur du séparateur après cyclage (64e cycle).**

### Conclusions et perspectives

La configuration spatiale des cellules 3 électrodes utilisées engendre probablement des interactions entre l'électrode métallique et les autres électrodes. Les études se poursuivent actuellement avec des cellules présentant un assemblage en « T » (figure 6), permettant d'éloigner physiquement l'électrode de référence. Pour cet assemblage, un premier séparateur empêche l'électrode négative et l'électrode positive d'être en contact, et un deuxième séparateur est utilisé pour l'électrode de référence. Chaque séparateur est imbibé par 50 µL d'électrolyte (c'est-à-dire la même quantité que pour un assemblage pile-bouton), contre 350 µL pour l'électrode utilisée dans ce chapitre. Ce point est important car les travaux d'une nouvelle thèse (dans le cadre de l'ANR TROPIC) ont montré qu'une quantité d'électrolyte trop importante favorise la dégradation de l'électrolyte et conduit à des pertes de capacités plus rapides en cyclage.

Les recherches sont actuellement poursuivies conjointement entre l'ICGM, l'ICMCB et l'IPREM pour l'assemblage de nouvelles cellules 3 électrodes. Le matériau d'électrode positive sélectionné est le $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$ sans « coating » carboné dans un premier temps. Bien que les CNFs aient présentées des performances électrochimiques intéressantes en demi-cellule, une électrode négative en graphite (collecteur de courant en cuivre) dont la formulation a été optimisée a été préférée notamment pour son grammage plus important et son collecteur de courant la rendant moins fragile. Ces deux critères sont indispensables pour se rapprocher graduellement de systèmes ayant un TRL (*Technology Readiness Level*, niveau de maturité technologique) plus élevé.

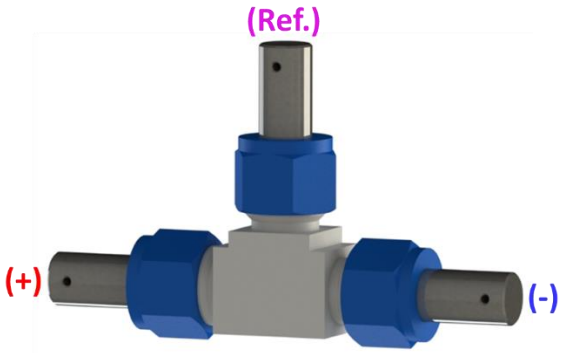



**Figure 6. Cellule trois électrodes utilisée pour la suite des recherches sur les cellules complètes.**

# Conclusions générales et perspectives

L'augmentation de la production d'énergies renouvelables – indispensable à la création d'une société durable – implique un besoin croissant en systèmes de stockage stationnaires. Les batteries Li-ion sont actuellement les plus utilisées, car présentant de grandes densités d'énergie massique et volumique. En parallèle de l'optimisation de l'optimisation de leurs performances, de nouvelles recherches ont vu le jour afin de développer des batteries dont les constituants sont plus abondants et moins coûteux. Le succès de la technologie Na-ion a motivé les recherches sur la technologie K-ion, qui semble être prometteuse pour le stockage stationnaire au vu du faible potentiel standard du couple $K^+/K$ et de la faible énergie de désolvatation de l'ion $K^+$, favorables au développement de batteries à hautes densités d'énergie et de puissance.

Le développement de cette technologie passe notamment par la compréhension des phénomènes interfaciaux, car l'impact de la « qualité » de la SEI (*Solid Electrolyte Interphase*) formée sur les performances électrochimiques est avéré depuis plusieurs années. Néanmoins, le caractère naissant de la technologie K-ion a entraîné des approximations dans la littérature quant à l'étude de la SEI par XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*), qui est une technique d'analyse de surface de la composition chimique très répandue. En effet, aucune base de données de référence sur laquelle appuyer l'interprétation des spectres XPS n'était disponible. Pourtant, basé sur les effets d'états initiaux, un décalage des énergies de liaison doit être observé lors de l'étude de composés potassiés comparé à ceux lithiés. Ainsi, une étude XPS a été menée et fait notamment l'objet d'une partie du chapitre 2, comparant les énergies de liaison absolues et relatives de sels de lithium, sodium et potassium, et de divers composés organiques potassiés fréquemment cités dans la littérature pour être des composés de la SEI. Si les résultats ne montrent pas d'impact significatif de l'alcalin lors de l'étude des sels, les valeurs des énergies de liaison sont fortement impactées lors de l'étude des composés organiques.

Basée sur l'expertise du laboratoire sur les batteries Li-ion et Na-ion, la stratégie de travail consiste à étudier en configuration demi-cellule les propriétés intrinsèques en cyclage de matériaux d'électrode positive et négative.

Ainsi, une première étude compare les performances électrochimiques d'électrodes négatives en fibres de carbone autosupportées (CNFs) en configuration demi-cellule, pour deux électrolytes différents : le sel KFSI ou le sel $KPF_6$ à une concentration de 0,8M dans un mélange d'éthylène carbonate et de diéthylène carbonate. Globalement, les résultats révèlent une stabilisation environ quatre fois plus rapide de l'efficacité coulombique pour l'électrolyte à base de KFSI, mais aussi des valeurs de capacités inférieures lors de la réduction du matériau. La comparaison de la composition chimique de la SEI des CNFs a permis d'observer une SEI plus inorganique, plus passivante, et plus stable formée au premier cycle pour l'électrolyte à base de KFSI. Néanmoins, la meilleure efficacité coulombique ainsi prêtée à la qualité de la SEI pourrait être le fruit de la réactivité du potassium métal et d'interactions croisées. La SEI – et donc l'efficacité coulombique – pourrait très bien différer en configuration cellule complète. La même conclusion est à appliquer concernant les plus faibles capacités massiques en réduction des CNFs pour l'électrolyte à base de KFSI : la polarisation en « stripping » du potassium métal tronque les capacités, faussant ainsi l'interprétation des données électrochimiques.

En parallèle, dès les premiers travaux de recherche, une réactivité importante du potassium métal – utilisé en tant que contre-électrode – a été observée. Des produits de dégradation formés à l'électrode métallique migrent jusqu'à l'électrode de travail et viennent la contaminer, sans qu'aucun courant ne soit appliqué. Les mécanismes de dégradation par voie chimique de l'électrolyte en contact avec du potassium métal (comparé avec du lithium métal) ont alors été étudiés. Les résultats soulignent une importante différence de réactivité et révèlent que l'électrolyte à base de KFSI semble être la meilleure option pour passiver l'électrode de potassium métal, grâce à la formation d'une couche inorganique à sa surface. De plus, cet électrolyte limite aussi les dégagements gazeux comparé à l'électrolyte à base de $KPF_6$.

La réactivité chimique du potassium métal démontrée précédemment n'affecte pas les études relatives au fonctionnement des matériaux d'électrodes. Ainsi, après une courte étude à l'issue de laquelle l'électrolyte à base du sel $KPF_6$ – n'impliquant pas de corrosion du collecteur de courant – a été sélectionné, deux matériaux de cathodes présentant un profil de courbe galvanostatique intéressant ont été choisis : le $KVPO_4F$ avec « coating » carboné et le $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$. Pour ces deux matériaux, le vanadium devrait céder un électron au cours de l'oxydation, de sorte que leur degré d'oxydation devrait augmenter de +1. Des analyses XPS ont permis d'évaluer le degré d'oxydation moyen, et ont révélé que i) pour les deux matériaux, avant cyclage des électrodes, le vanadium est

multivalent au sein du matériau ii) les processus d'oxydo-réduction sont réversibles entre la charge et la décharge iii) le degré d'oxydation maximal n'est pas atteint iv) la perte de capacité en cyclage est liée au haut potentiel (> 4,5 V). Il est possible que des contraintes structurales liées à la diminution du volume de la maille au cours de la dépotassiation soient à l'origine de la difficulté à extraire les ions, impliquant une dégradation préférentielle de l'électrolyte à haut potentiel. Pour limiter ces phénomènes, la formulation d'un électrolyte plus stable peut être envisagée, et/ou l'utilisation d'un « coating » carboné pour l'électrode positive. En effet, l'étude avait préalablement montré qu'un « coating » carboné diminuait la dégradation de l'électrolyte à la surface de l'électrode positive pour le matériau $KVPO_4F$.

Globalement, cette thèse a débuté en octobre 2018 notamment grâce aux premières recherches sur les batteries K-ion de Vincent Gabaudan, qui commençait alors sa 3$^{e}$ année de thèse à l'ICGM. Durant un an, nous avons travaillé ensemble sur l'étude des matériaux – synthétisés par l'ICMCB – $KVPO_4F$ et $KVPO_4F$-C. L'ensemble des travaux réalisés depuis, dont certains ont fait l'objet de publications parues dans des journaux à comité de lecture, ont permis une première approche du fonctionnement des batteries K-ion et ont ouvert des perspectives passionnantes dans le domaine.

Afin de comprendre l'origine des différences de réactivité entre le lithium et le potassium, de nouvelles études théoriques ont débuté : le calcul des énergies libres de Gibbs des sels, des solvants et des composés de la SEI (cellules lithium ou potassium) permettrait de déterminer les composés dont la formation est la plus thermodynamiquement favorable. La stabilité des complexes $(M^+)(EC)_x(DEC)_y(FSI^-$ ou $PF_6^-)$ à la réduction en fonction du cation ($M^+$, avec M=Li ou K) fait aussi partie des études en projet.

Par ailleurs, des cellules en configuration 3 électrodes ont été assemblées : des électrodes de $KVPO_4F$-C ont été utilisées face à des électrodes de CNFs (cellules complètes) ou de potassium métal (demi-cellule), l'électrode de référence étant toujours du potassium métal. Les résultats indiquent une polarisation plus faible entre la charge et la décharge et au cours du cyclage pour le matériau $KVPO_4F$-C en configuration cellule complète (c'est-à-dire lorsque des CNFs sont utilisées), ce qui est un résultat encourageant. Pour les études en cellules complètes, les cyclages longs ne sont possibles que si le ratio des grammages de chaque électrode (positive et négative) est optimisé. Malheureusement, le dispositif expérimental utilisé pour ces premiers essais ne permet pas d'isoler suffisamment le

potassium métal, de sorte qu'il n'a pas été possible de définir si les dysfonctionnements observés à l'électrode négative avaient pour origine un mauvais fonctionnement de l'électrode négative ou/et étaient issus du dispositif expérimental en lui-même. Les travaux sur les cellules complètes se poursuivent dans le cadre de l'ANR TROPIC qui a débuté en novembre 2019 (collaboration IPREM, ICGM et ICMCB) et avec laquelle de nouvelles thèses ont commencé. Ainsi, Badre Larhrib (doctorant basé à l'IPREM) assemble actuellement des cellules complètes en utilisant des électrodes de $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$ et de graphite, après avoir optimisé leur formulation. Il utilise un nouveau dispositif expérimental permettant d'utiliser la même quantité d'électrolyte que pour les études en configuration demi-cellule, tout en éloignant le potassium métal des autres électrodes afin d'éviter toute interférence. Il aura par la suite pour mission de travailler sur la compréhension des phénomènes interfaciaux lors des études en cellule complète, en s'appuyant notamment sur l'expertise XPS développée spécifiquement pour les batteries K-ion au cours de mes travaux de thèse.

Toujours dans le cadre de l'ANR TROPIC, Romain Wernert (basé à l'ICMCB) travaille sur la synthèse, la caractérisation et la compréhension de nouveaux matériaux d'électrode positive dont le matériau $KVPO_4F_{0,5}O_{0,5}$ étudié au cours de mes travaux de thèse.

Cette collaboration entre l'IPREM, l'ICGM et l'ICMCB sur les batteries K-ion s'est par ailleurs solidifiée avec les travaux de recherche de Louiza Larbi (IS2M/ICGM) sur les *Hard Carbon* en tant que matériaux d'électrodes négatives et sur le développement de nouveaux « coatings » carbonés pour électrodes positives – qui devraient diminuer la dégradation de l'électrolyte à la surface des grains de matériau actif – , ainsi qu'avec les travaux de recherche de Phuong Nam Le Pham (ICGM) sur l'impact des électrolytes concentrés sur les performances électrochimiques et sur les différents mécanismes d'intercalation et insertion dans le graphite.

# Annexes

## I. Glossaire

| | |
|---|---|
| CB | noir de carbone |
| CMC | carboxyméthylcellulose |
| CNFs | nanofibres de carbone |
| CNT | nanotubes de carbone |
| DEC | carbonate de diéthylène |
| DFT | théorie de la fonctionnelle de la densité |
| DME | diméthyléther |
| $DO_{elec}$ | degré d'oxydation moyen déduit des courbes galvanostatiques |
| $DO_{XPS}$ | degré d'oxydation moyen déduit des analyses XPS |
| DRX | diffraction des rayons X |
| EC | carbonate d'éthylène |
| EMC | carbonate d'éthyle méthyle |
| FEC | carbonate de fluoroéthylène |
| FTIR | spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier |
| GC | chromatographie en phase gaz |
| GIEC | groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat |
| HOMO | orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par au moins un électron |
| KFSI/KFSA | potassium bis(fluorosulfonyl)imide |
| KTFSI/KTFSA | potassium trifluoromethanesulfonimide |
| LUMO | orbitale la plus basse en énergie non occupée par un électron |
| MS | spectroscopie de masse |
| NMP | N-méthyl pyrrolidone |
| OCV | potentiel à circuit ouvert |
| PAQS | sulfure de polyanthraquinone |
| PB | bleu de Prusse |
| PBA | analogue bleu de Prusse |
| PEO | poly(oxyde d'éthylène) |
| PTCDA | dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique |
| PVDF | polyfluorure de vinylidène |
| RCS | ratio des capacités surfaciques |
| rGO | oxyde de graphène réduit |
| SEI | interface électrode/électrolyte |
| SEM | microscopie électronique à balayage |
| VC | carbonate de vinylène |
| XANES | spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X |
| XAS | spectrométrie d'absorption des rayons X |
| XPS | spectroscopie photoélectronique à rayonnement X |

## II. Article « Self-supported carbon nanofibers as negative electrodes for K-ion batteries: Performance and mechanism ».

Electrochimica Acta 362 (2020) 137125

Contents lists available at ScienceDirect

Electrochimica Acta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/electacta

# Self-supported carbon nanofibers as negative electrodes for K-ion batteries: Performance and mechanism

Justine Touja[a,b], Vincent Gabaudan[a,b], Filippo Farina[a], Sara Cavaliere[a,c], Laure Caracciolo[b,d], Lénaïc Madec[b,d,*], Hervé Martinez[b,d], Athmane Boulaoued[e], Joachim Wallenstein[e], Patrik Johansson[e,f], Lorenzo Stievano[a,b,f], Laure Monconduit[a,b,f,**]

[a] ICGM, Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France
[b] Réseau sur le Stockage Électrochimique de l'Énergie (RS2E), CNRS, Amiens, France
[c] Institut Universitaire de France (IUF), Paris, France
[d] CNRS/ UNIV Pau & Pays Adour/ E2S UPPA, IPREM, UMR5254, 64000 Pau, France
[e] Department of Physics, Chalmers University of Technology, SE-412 96 Gothenburg, Sweden
[f] ALISTORE-European Research Institute, CNRS FR 3104, 80039 Amiens, France

ARTICLE INFO

*Article history:*
Received 9 June 2020
Revised 15 September 2020
Accepted 16 September 2020
Available online 19 September 2020

*Keywords:*
K-ion batteries
Self-supported electrode
Carbon nanofibers
$K^+$ storage mechanism
Solid electrolyte interphase

ABSTRACT

Self-standing carbon nanofibers (CNF) were electrospun and tested in K-ion batteries (KIB). The comparison of the electrochemical performance of KIB using potassium bis(fluorosulfonyl)imide (KFSI) and potassium hexafluorophosphate ($KPF_6$) carbonate-based electrolytes revealed that, despite the coulombic efficiency is more readily stabilized with KFSI than with $KPF_6$, the long-term cycling is quite the same, with a specific capacity of 200 mAh.g$^{-1}$ for the CNF electrode. Post-mortem X-ray photoelectron spectroscopy analysis shows a more stable solid electrolyte interphase (SEI) for KIB employing KFSI. Finally, the $K^+$ ion storage mechanism was investigated by combining cyclic voltammetry and *operando* Raman spectroscopy, showing a combination of adsorption and intercalation processes.

The rate capability is, however, better with the $KPF_6$ salt due to SEI layers formed at both CNF and K metal electrode, highlighting that full cell may lead to even superior results.

© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Lithium-ion batteries (LIB) have been widely employed for portable devices and electrical vehicles, but the limited resources and the uneven distribution of lithium cause great concerns for large scale application such as stationary energy storage. In the last decade, the research based on batteries working with Earth's crust abundant elements such as sodium or potassium has been widely developed [1]. Beyond the interest of using abundant elements that can lead to lower prices of precursors and electrolyte salts, potassium-ion batteries (KIB) exhibit in particular other significant advantages. For instance, the low standard potential of the $K^+$/K couple (−2.95 V vs. SHE) in organic EC:DEC solvents, even compared to $Li^+$/Li (−2.80 V vs. SHE) is promising for the development of high energy density batteries. Moreover, the high ionic conductivity of potassium-based electrolytes, deriving from the weak Lewis acidity of $K^+$, is favorable for the development of high power density batteries.

Regarding negative electrodes, as for LIB, most studies focus on carbonaceous materials such as graphite, hard carbon, or carbon nanotubes [2,3]. The electrochemical intercalation of potassium into graphite was studied by different groups using both *ex situ* and *in situ* characterization techniques, which showed a staging mechanism up to the formation of $KC_8$ with a theoretical capacity of 279 mAh.g$^{-1}$ [4–8]. Very recently, outstanding performance (constant reversible capacity of around 255 mAh.g$^{-1}$ for over 2000 cycles) was obtained for KIB with graphite in high loading [9]. However, all such electrodes need to be formulated with a binder and supported on a current collector, which led to a dead volume/weight inside the battery and higher costs. Self-supported electrodes are thus of considerable interest in order to increase the overall energy density by removing the weight of binder, conductive additive, and current collector [10]. Self-standing electrodes made of carbon nanofibers (CNF) of differ-

* Corresponding authors at: CNRS/ UNIV Pau & Pays Adour/ E2S UPPA, IPREM, UMR5254, 64000 Pau, France.
** Corresponding authors at: ICGM, Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France.
*E-mail addresses:* lenaic.madec@univ-pau.fr (L. Madec), laure.monconduit@umontpellier.fr (L. Monconduit).

https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137125
0013-4686/© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

ent natures were tested in LIB, presenting good capacities ranging between 250 and 350 mAh.g$^{-1}$ at 30 mA.g$^{-1}$, which is close to the specific capacity of graphite (370 mAh.g$^{-1}$) [11–14]. Similar performance (250 mAh.g$^{-1}$ at 50 mAh.g$^{-1}$) can be obtained for sodium-ion batteries [15–18]. More recently, CNF were applied as anodes for KIB (Table S1) delivering capacities near that of graphite [19]. The potassium storage mechanism for CNF has both capacitive and faradaic contributions whose proportions can be altered by the carbonization temperature. Higher temperatures lead to the formation of graphitic domains for potassium intercalation [20]. In contrast, oxygen functionalization increases the capacitive behavior [21]. Other modifications such as doping with heteroatoms [22], or encapsulating CNTs in the fibers [23], have been proposed to enhance the electronic conductivity and increase the active sites for potassium storage. In most cases using CNF-based anodes, however, the first cycle coulombic efficiency (CE) is lower than 50%, due to the electrolyte decomposition and the concomitant formation of a solid electrolyte interphase (SEI) at the electrode surface. Recently, it was shown that the use of potassium bis(fluorosulfonyl)imide (KFSI) as the electrolyte salt produces a much more efficient SEI than that formed in the more conventional potassium hexafluorophosphate ($KPF_6$) salt [9,24,25].

In this work, we carefully investigate the electrochemical performance of self-supported CNF prepared by electrospinning as negative electrodes in KIB. As the performance is strongly influenced by the electrolyte, two different carbonate-based electrolytes were tested, using either KFSI or $KPF_6$ salts. To rationalize their performance in more detail, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was performed to determine the nature and the evolution of the SEI upon cycling. Finally, a specific focus was put on understanding the electrochemical storage mechanism of the CNF by using a combination of cyclic voltammetry and *operando* Raman spectroscopy.

## 2. Results and discussion

### 2.1. Characterizations of CNF

The morphology of the CNF mat was examined using scanning electron microscopy (SEM) showing a uniform network with an average fiber diameter of 250 nm (Fig. 1a inset). The X-ray diffraction (XRD) pattern (Fig. 1a) revealed a broad peak at $2\theta = 25°$ corresponding to the (002) reflection of graphite and a small large contribution centered at 43° corresponding to the (101) reflections of a turbostratic carbon structure [26]. The Raman spectrum (Fig 1b) displays two bands at 1350 and 1580 cm$^{-1}$, corresponding to the disordered (D-band) and graphitized (G-band) sp$^2$ carbon, respectively. The $I_D/I_G$ ratio of 1.7 calculated by fitting the spectrum with three Lorentzian and two Gaussian components indicates a disordered structure with local graphite inclusions (turbostratic domains) typical of electrospun PAN-derived CNF (Fig. S1) [26–29]. The presence of these turbostratic domains is confirmed with the transmission electron microscopy (TEM) image (Fig. 1c). The nitrogen adsorption-desorption curve of CNF, which is a type IV isotherm with type H3 hysteresis loop, corresponds to a *meso*/macro porous structure with a Brunauer–Emmet–Teller (BET) surface area of 30 m$^2$.g$^{-1}$ and an average pore width of 5 nm (Fig. 1d). The electronic conductivity of the self-standing mat was *ca.* 30 S.cm$^{-1}$ [30]. The carbon 1s and oxygen 1s XPS core spectra (Fig. 1e, 1f), from which a sp$^2$/sp$^3$ ratio of ~23 was calculated, indicate that the carbon is mostly graphitic, but that a consistent amount of non-graphitic carbon is also present. Altogether, the bulk (XRD), the close-to-surface (Raman), and the surface (XPS) assessments of the degree of graphitization show that the fibers contain ordered graphitized domains of relatively small sizes (< 2.5 nm, according to Raman spectroscopy).

### 2.2. Half-cell cycling performance

The electrochemical performance of the CNF mats as KIB negative electrodes was evaluated in half-cells *vs.* K metal using 0.8 M KFSI in EC:DEC and 0.8 M $KPF_6$ in EC:DEC electrolytes (Fig. 2). Overall, whatever the electrolyte, the galvanostatic profiles (Fig. 2a, d) exhibit three distinct pseudo-plateaus at 0.7, 0.5 and 0.2 V during the first discharge.

The first irreversible plateau at 0.7 V can be attributed to the formation of the SEI, occurring mainly during the first cycle. A significant difference in reversibility is observed as a function of the salt: the KFSI-based electrolyte shows a much better CE (63%) than the $KPF_6$-based one (45%). The latter performance is better than most data in the literature, all of which were cycled with a $KPF_6$-based electrolyte (Table S1) [19–21]. Moreover, the stabilization of the CE takes longer to reach for the $KPF_6$-based electrolyte: 99.5% is reached first after 50 cycles, whereas only 10 cycles are needed for the KFSI-based electrolyte. A capacity retention of *ca.* 200 mAh.g$^{-1}$ over 50 cycles is obtained for both electrolytes (Fig. 2b, e). Thus the SEI seems to be less efficient for the first cycles with $KPF_6$, but after thirty cycles it stabilizes and the batteries performance are very close.

The rate capability test, using current densities from 25 mA.g$^{-1}$ to 1000 mA.g$^{-1}$, (Fig. 2c, f), shows lower capacities at low rate and more rapid capacity fading for the KFSI- than for the $KPF_6$-based electrolyte (only 60 mAh.g$^{-1}$ at 500 mA.g$^{-1}$). Moreover the $KPF_6$-based electrolyte can sustain a capacity of 150 mAh.g$^{-1}$ at 1000 mA.g$^{-1}$. The better performance of CNF with KPF6 electrolyte when the current is increased may be due to the fact that the electrolyte decomposition is reduced at high current rates. It is worth noticing that both salts show close ionic conductivities at room temperature, 7.9 and 10.6 mS.cm$^{-1}$ for $KPF_6$ (0.8 M) and KFSI (0.8 M) in EC:DEC respectively. On the other hand it is now well known that the high reactivity of K metal results in specific reaction of electrolytes on its surface, which can influence the other electrode/electrolyte interface via a cross-talk mechanism [31]. Thus we have simply measured the polarization of the K plating/stripping of K//Al cells as function of the rate (corresponding to the C-rate used in Fig. 2) for 0.8 M KFSI and 0.8 M $KPF_6$ in EC:DEC. The latter shows a lower polarization (Fig. S2), thus highlighting that full cell (with CNF electrode) may lead to better rate capability.

In both electrolytes, the CNF electrodes withstand these high current densities without being damaged, since they retain capacities close to initial ones when back to a lower current density, *i.e.*, 130 mAh.g$^{-1}$ (KFSI) and 200 mAh.g$^{-1}$ ($KPF_6$) at 200 mA.g$^{-1}$, which is higher than graphite, known to suffer at high current densities [8].

### 2.3. SEI passivation/stability

As the high electrolyte reactivity at the K metal surface can produce electrolyte degradation species able to migrate to the CNF electrodes, the SEI at the CNF surface may arise from electrolyte degradation generated at both the K metal and CNF electrodes, as previously demonstrated [31]. As a consequence, as function of electrolyte the electrode/electrolyte interface can hereby be heavily modified and impact the battery performance. To rationalize the different electrochemical behavior observed, especially the coulombic efficiency (CE), XPS was measured to identify the SEI layer. After the first cycle, both the C 1s and the O 1s core spectra have completely changed compared to the pristine electrode, by coverage by electrolyte degradation species, resulting in a large decrease of the C=C peak from the CNF (Fig. S3, Tables S2, S3). From the XPS quantification data, the content of each species (in at.%) detected at the CNF electrodes surface after 1 cycle and 50

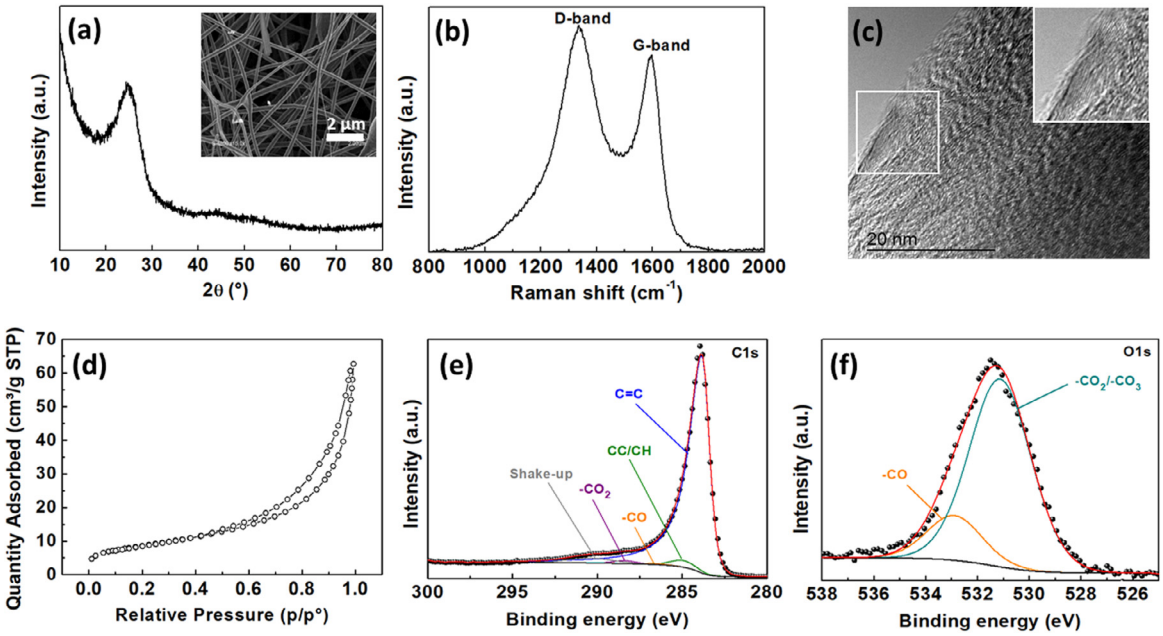



**Fig. 1.** Characterization of the pristine self-supported mat of CNF. (a) XRD pattern with SEM image (inset), (b) Raman spectrum, (c) TEM image, (d) nitrogen adsorption/desorption isotherm, and XPS spectra (e) of C 1S and (f) O 1s regions.

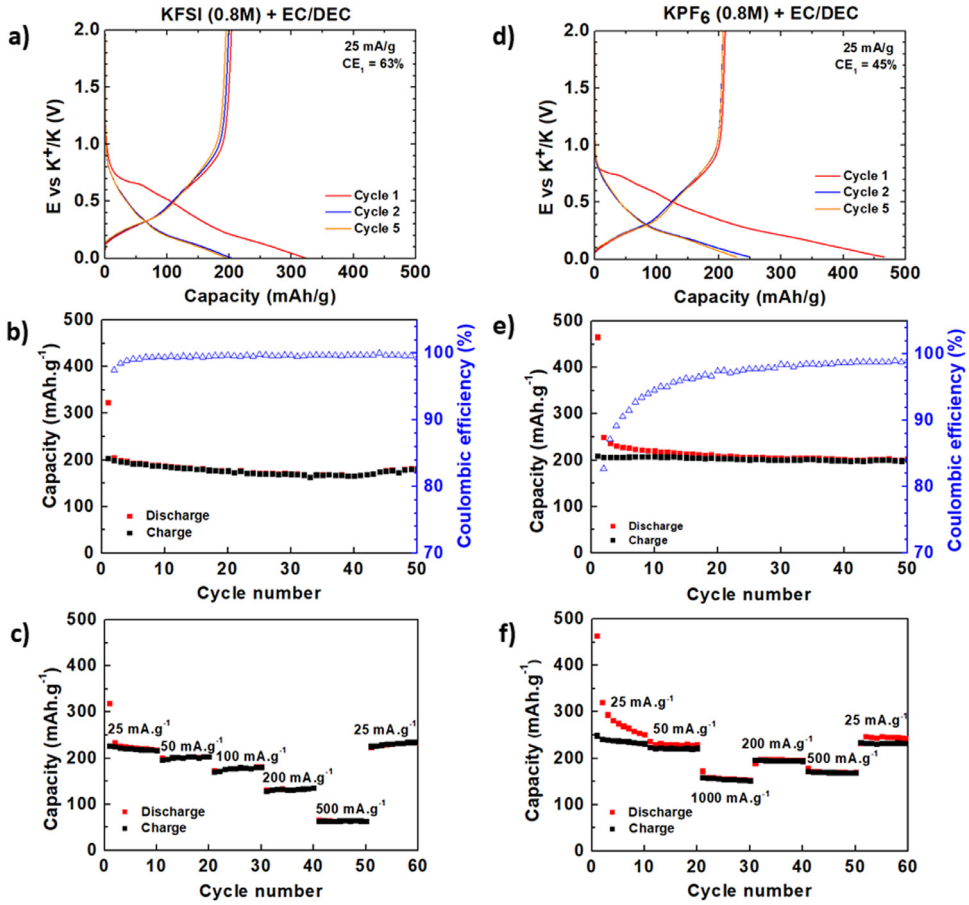



**Fig. 2.** Electrochemical performance of CNF *vs* K. Galvanostatic charge/discharge at 25 mA.g$^{-1}$, capacity retention and C-rate with 0.8M KFSI (a-c) and $KPF_6$ (d-f) in EC:DEC.

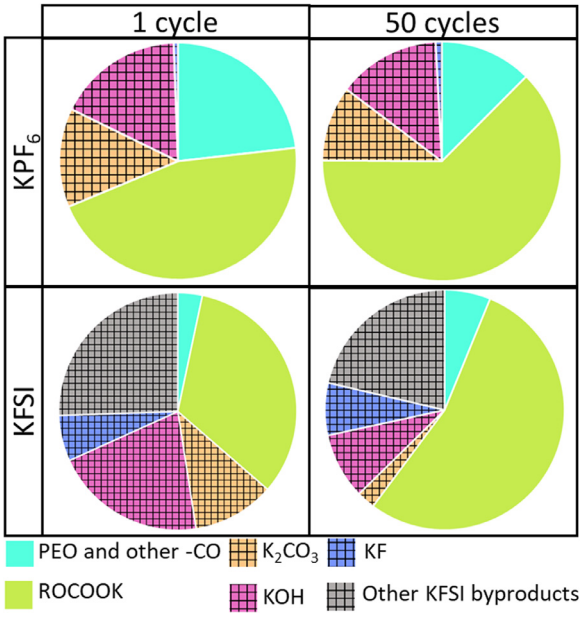



**Fig. 3.** SEI composition as derived from XPS quantification of CNF electrodes recovered from CNF/K cells after 1 and 50 cycles), using 0.8M of either KFSI or $KPF_6$ in EC:DEC as electrolyte. Striped/plain areas highlight inorganic/organic species.

cycles was determined (Fig. 3, Table S2 and S3). For the $KPF_6$-based electrolyte, ~70 at.% consists of organic species (ROCOOK, PEO and other -CO containing species), the remainder being inorganic species ($K_2CO_3$ and KOH). In contrast, the KFSI-based electrolyte produces a much lower content of organic species; ~35 at.% (mainly ROCOOK, and few PEO and other -CO containing species), while much more salt degradation products including KF, that was not observed for $KPF_6$, are formed (~65 at.%). After 50 cycles, the amount of ROCOOK increases for both $KPF_6$ (46–62 at.%) and KFSI (34–56 at.%) -based electrolytes, suggesting a relatively higher rate of accumulation of carbonate-based solvent degradation species [9,24,25]. At first sight, this might appear surprising in the light of the much lower CE for the $KPF_6$-based electrolyte (Fig. 2) and the recent literature reporting the formation of thinner SEI with KFSI. This can, however, be explained by the formation of a more stable SEI at the CNF surface with KFSI, so that new organic species can accumulate over cycling, whereas a less stable SEI is formed with $KPF_6$, so that organic species accumulation is hindered. This likely produces the higher ratio of inorganic/organic species after 50 cycles for the KFSI-based cell (0.6) as compared to the $KPF_6$-based cell (0.3).

### 2.4. $K^+$-ion storage mechanism

Cyclic voltammetry (CV) and *operando* Raman spectroscopy were used together to elucidate the extent and role of the different possible storage mechanisms when using CNF-based negative electrodes. With CV, the redox behavior of the potassiation/depotassiation mechanism is targeted. The results for the KFSI-based electrolyte are shown in Fig. 4, whereas those of the $KPF_6$-based one are shown in Fig. S4. The CV shows three reduction peaks in first discharge at 0.8, 0.4 and 0.02 V and two oxidation peaks at 0.45 and 0.8 V (Fig. 4a), all in agreement with the galvanostatic profile.

Using different CV scan rates results in a cathodic peak at 0.02 V and an anodic peak shifting from 0.4 V to 1.1 V as a function of scan rate (Fig. 4b). This can be analyzed using the following equation: [32]

$i = a\nu^b$, where $i$ is the current peak, $\nu$ the scan rate, and $a$ and $b$ are constants that can be derived by performing CV at different scan rates. $b$ indicates whether the $K^+$ storage mechanism is faradaic, $b = 0.5$, or capacitive, $b = 1$. Here, $b$ values of 0.64 and 0.86 are obtained for the KFSI- and the $KPF_6$-based electrolyte, respectively, suggesting both faradaic and capacitive contributions in both cases, even though with a stronger faradic contribution for the KFSI-based electrolyte. Similar measurements done by Lin et al. for CNF derived from PAN carbonized at 1250 °C using a $KPF_6$-based electrolyte gave $b = 0.66$ [20].

These results are rather surprising, since the choice of salt anion in principle is not supposed to influence the potassiation mechanism of CNF. Nevertheless, these results confirm the different rate capability tests for the two systems, since a better performance is observed when using a $KPF_6$-based electrolyte, which also shows the strongest pseudocapacitive contribution. Indeed, the pseudocapacitive mechanism is expected to be faster and less resistive than the intercalation-induced faradaic reaction [20].

The *operando* Raman spectroscopy study (Fig. 5) focusing on the two main CNF bands, D and G (typical of carbonaceous materials with $sp^2$ carbon hybridization) shows two large and partially overlapping bands, characteristic of disordered graphitic structures at OCP (*ca.* 2.9 V). The D band centered at ~1350 $cm^{-1}$ is due to the ring breathing mode of $A_{1g}$ symmetry, while the G band at ~1580 $cm^{-1}$ is attributed to the in-plane bond-stretching with $E_{2g}$ symmetry [33–37]. The capacity of the first discharge (~600 $mAh.g^{-1}$) in the *operando* set-up is noticeably higher than the *ca.* 300 $mAh.g^{-1}$ obtained in coin cells.

This could be due to the large volume of electrolyte used in the *in situ* cell, inducing additional electrolyte degradation, and is in line with the lower capacity of ~300 $mAh.g^{-1}$ obtained in the second discharge, where the parasitic reactions can arguably be inhibited by the electrode passivation. Upon discharge, the $K^+$ insertion induces a significant red shift of ~45 $cm^{-1}$ of the G band

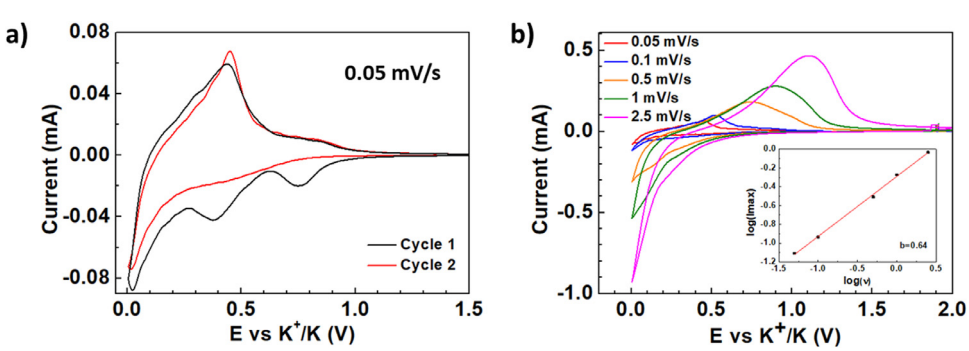



**Fig. 4.** Cyclic voltammetry of CNF using 0.8M KFSI in EC:DEC at 0.05 mV/s (a) and cyclic voltammetry at different scan rates from 0.05 to 2.5 mV/s (b).

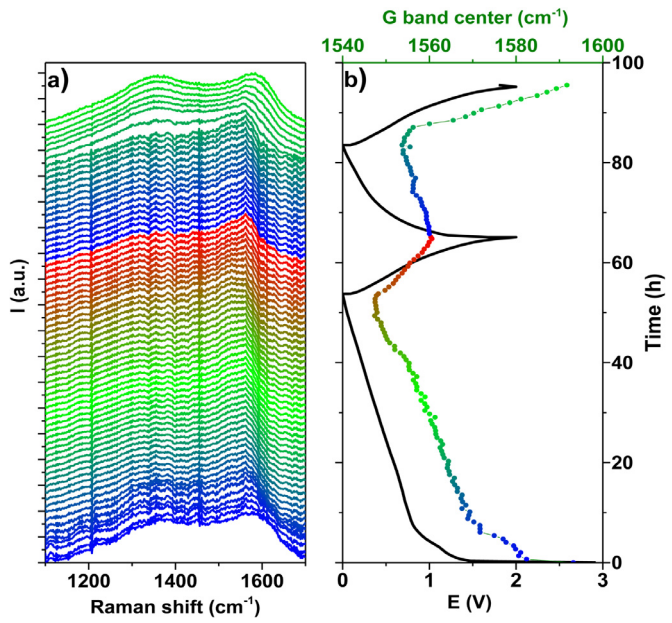



**Fig. 5.** Operando Raman spectra (a) along with the corresponding electrochemical cycling charge–discharge curves and the G band position (b) for the CNF electrodes using the KFSI-based electrolyte.

(Fig. 5). This lowering is due to bond weakening in the distorted rings and concomitant softening of the vibrational density of states [38]. A deeper analysis of the band modification shows a relatively fast shift of the G band as function of discharge during the first slope region, until ~0.7 V, then the shift is slower during the second slope (0.7–0.25 V), with the shift roughly proportional to the voltage decrease rate. Finally, a steeper shift step follows, starting from ~0.25 V until the end of discharge.

Relying on already existing models for disordered carbons [39,40], we ascribe these three stages to the following $K^+$-ion storage mechanisms: first adsorption on defects and edges of graphitic sheets, which are favorable sites for adsorption [41,42], then intercalation within inter-planar space, and finally insertion in the pores. Some potassium plating is also possible at the very end of the discharge, corresponding to the small flat part in the G band position curve. For graphite intercalated with potassium, the G band splits into two components as stage VI proceeds [43], and as this is not observed here, which might indicate some more random insertion of $K^+$ within the graphitic domains of the CNF electrode [20].

For the D band, known to stem from defects and disorder in graphite nanocrystals [34,44], the position remains virtually unchanged. However, its intensity decreases and its width increases upon $K^+$ insertion, which can be attributed to structural disorder induced by the adsorption of $K^+$ at sites where the graphitic structure is not fully developed, such as defects and edges. Moreover, just as an expanded graphite structure is well-known to help $Na^+$ intercalation [45–47], we believe that the $K^+$ intercalation phase (the second long slope), is assisted by the prior adsorption on defect and edges of graphene (first slope), providing an expansion of the inter-layer spacing.

## 3. Conclusions

Self-standing mats of CNF were prepared by carbonization of electrospun polyacrylonitrile. They were directly used without any additional binder and conductive additive as negative electrodes vs K in KFSI and $KPF_6$ in EC:DEC electrolytes. In both cases, a stable capacity around 200 mAh.g$^{-1}$ was obtained over 100 cycles with promising rate capability, especially with $KPF_6$. Although similar capacity retention was obtained for both electrolytes, the coulombic efficiency takes longer time to stabilize near to 99% with $KPF_6$ compared to KFSI. This distinct evolution prompted us to investigate the SEI composition and its growth during cycling for both electrolytes. The $K^+$ storage mechanism was deduced from CV and *operando* spectroscopy analysis as being a three stages process: adsorption on defects and edges of graphitic sheets, intercalation within the inter-plane space and insertion in the porosity. This storage mechanism is in good agreement with the conclusion of the CV analysis, which suggests a mixed faradic/capacitive mechanism.

The XPS analysis of the SEI demonstrates that the low CE observed for first cycles with $KPF_6$ is due to the formation of poorly efficient (*i.e.*, unstable and/or not passivating) SEI at the surface of both K metal and CNF electrodes. On the contrary, the use of 0.8 M KFSI in EC:DEC triggers the formation of a more efficient (*i.e.*, more stable and passivating) SEI at the surface not only of the CNF electrode but also of the K metal leading to higher CE from first cycles. Overall, these results highlight the crucial role of the K metal reactivity/passivation in half cell studies compared to most of the literature that neglects the K metal impact on the electrochemical performance. A more precise determination of the reactivity of K metal against the commonly used $KPF_6$ and KFSI EC:DEC electrolytes is currently under investigation and will be the object of a forthcoming article, but preliminary results showed that a higher polarization is measured when KFSI EC:DEC is used, resulting in a lower rate capability. The better rate capability of the CNF electrode in $KPF_6$ based electrolyte is likely due to SEI layers formed at both CNF and K metal electrode.

The understanding of the complex SEI formation, its dependence upon the electrolyte composition and its evolution upon cycling is mandatory for the development of KIB. This work underlines the significant impact of the salt anion on the performance of negative electrode materials and open the way to the development of optimized electrolytes for KIB.

## 4. Experimental section

### 4.1. Synthesis

Self-standing CNF mats were prepared by carbonization of an electrospun polyacrylonitrile (PAN) mat with a process also described elsewhere [30]. Briefly, PAN precursor solutions were prepared dissolving the desired amount in N,N-dimethylformamide (DMF) and stirred overnight. The typical solution 8.5% PAN/DMF was prepared dissolving 0.85 g of polymer (Sigma Aldrich, $M_W$ = 150,000) in 9.15 g of solvent (Sigma Aldrich, 98% purity). The obtained solution was then electrospun for 8 h using a Spraybase® rotating drum system (100 rpm) with an applied potential of 15 kV, a flow rate of 1.0 mL.h$^{-1}$ and a needle tip-target distance of 10 cm. The resulting PAN nanofibrous mats were stabilized in oven in air: a first step at 150 °C allows to dehydrate the sample, while a second step at 270 °C allows the cyclisation of the polymer; the dwelling times were set at 2 and 3 h respectively, while both heating ramps were set at 2.5 °C min$^{-1}$. The obtained mats were carbonized in a tubular oven under inert gas flow (argon) and heated at 4 °C.min$^{-1}$ up to 1500 °C, leading to a self-standing mat of CNF. The carbonization temperature was held for 2 h and then the oven cooled down naturally.

### 4.2. Characterization

Scanning electron microscopy (SEM) images were acquired with a Hitachi S-4800 electron microscope. XRD data were recorded with a PANalytical X'Pert Pro-MPD diffractometer with a Cu K$\alpha$

radiation source (λ=1.5418 Å) and a step size of 0.033° between 10° and 80° *Ex situ* Raman spectrum was obtained with a Horiba Jobin-Yvon LabRAM ARAMIS spectrometer with an excitation wavelength of 473 nm. The CNF morphology was characterized with a JEOL 2200FS transmission electron microscope (TEM) operating at 200 kV, equipped with a CCD camera GATAN USC (17 million pixels). For the TEM analysis, the samples were suspended in ethanol and deposited after sonication (VWR Ultrasonic Cleaner) onto copper grids coated with carbon. Nitrogen adsorption/desorption isotherms were determined at −196 °C by means of a TriStar II, Micromeritics apparatus after outgassing overnight at 200 °C under vacuum ($10^{-3}$ Pa). The specific surface area was calculated by using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) equation and taking 0.162 $nm^2$ as the cross-sectional area of one $N_2$ molecule. The pore-size distribution was calculated from the adsorption branch of the adsorption-desorption isotherms by the Barrett–Joyner–Halenda equation. Electrical conductivity was measured using a 2400 Keithley in a 4-wire configuration on a 5 × 40 × 0.05 mm carbon electrode strip in a Fumatech MK3-L cell operated in the current range 0–100 mA.

### 4.3. Operando *Raman spectroscopy*

After the voltage value at OCP is stabilized (usually it takes few hours), a slow C/25 (assuming a theoretical capacity of 300 $mAh.g^{-1}$) discharge–charge galvanostatic cycling was performed using a GAMRY Series G300 potentiostat, in the range of 1.5–0 V *versus* $K^+/K$. The Raman spectra were collected at room temperature by a nitrogen-cooled CCD detector connected to a Dilor XY 800 spectrometer (Horiba GmbH), equipped with a 514 nm Ar/Kr laser operated with a power of 50 mW at the excitation source (< 2 mW on the sample surface), 1800 grooves/mm grating, 300 mm focal length and pinhole size of 400 µm. The spectra were collected in the backscattering geometry with 50X objective (confocal micro-Raman mode). Each spectrum was the average of 10 accumulations of 2 min each at a resolution of 2 $cm^{-1}$. The focal plane was adjusted to be at the electrode surface and very close to the edge of the aperture in the current collector, so that to lessen in-homogeneity of the electric field lines distribution on the probed spot. Before carrying out the *operando* experiments, we have checked first the stability of the electrode with the same Raman set-up described above. During more than 12 h of continuous illumination of the electrode, the $I_D/I_G$ ratio, the peak positions and general shape of the spectra remained unchanged. Therefore, there is no significant effect of the laser on the graphitization degree and the structure of the CNF. Spectral processing consisted essentially of performing spikes removal, smoothing of noisy spectra, baseline correction, normalization and fitting. These steps were achieved using Origin-lab (V.8) and MATLAB (R2017b) software. To fit the D and G band of disordered carbons, many models have been used in literature. The most common one consists of five functions around 1100, 1350, 1500, 1580, 1620 $cm^{-1}$. This model however lacks physical significance [37,48]. Moreover, this model for the case of carbons where the G and D bands are exposed to deep modifications - like of the kind encountered in electrochemical cycling, it makes it hard to follow the changes of so many peaks. In this work, we have explored systematically several routines to deconvolve the spectra using models with different combinations of Lorentzian (L), Gaussian (G), as well as Breit–Wigner–Fano (BWF) profile bands (See $r^2$ values compared in Fig.S5, S6). The best fit (Fig. S5, S6) was achieved with a model consisting of 2 co-centered Lorentzians for D band, one Lorentzian for G band and one Gaussian situated between D and G accounting for $sp^3$ carbon of amorphous carbon [35,36,49].

### 4.4. X-ray photoelectron spectroscopy

XPS was performed using an Escalab 250 Xi spectrometer using a monochromatized Al K$\alpha$ radiation (h$\nu$=1486.6 eV). Electrode samples were put on a sample holder using an insulating uPVC tape (reference 655 from 3 M). Then the samples transfer was performed through an argon-filled glovebox directly connected to the spectrometer, in order to avoid moisture/air exposure of the samples. Analysis was performed using the standard charge compensation mode and an elliptic 325 × 650 µm X-ray beam spot. Core spectra were recorded using a 20 eV constant pass energy with a 0.15 eV step size and iterative scans at a dwell time of 500 ms. Using CasaXPS software, the binding energy scale was calibrated from the 285.0 eV peak (C–C/C–H). A non-linear Shirley-type background was used for core peaks analysis while 70% Gaussian - 30% Lorentzian Voigt peak shapes and full width at half-maximum constraint ranges were selected to optimize areas and peak positions.

### 4.5. Electrochemical measurements

CNF discs with a diameter of 12 mm and a mass loading of 1 $mg.cm^{-2}$ were cut in the mat, dried overnight at 80 °C under dynamic vacuum and used as self-supported electrodes in CR2032 type coin cells (stainless steel 304L) assembled in an argon-filled glovebox. Potassium metal (Sigma Aldrich) was used as counter and reference electrodes and a glass fiber (Whatman, GF/D) as the separator soaked with 0.8M KFSI (purity 99.9%, Solvionic) or $KPF_6$ (purity 99%, Sigma Aldrich) dissolved in a 1:1 (v:v) mixture of ethylene carbonate (EC, anhydrous, purity 99%, Alfa Aesar)/diethylene carbonate (DEC, anhydrous, purity 99%, Sigma Aldrich). The electrochemical measurements were performed with a MTI battery tester between 0 and 2 V. Cyclic voltammetry curves were conducted on BCS cycler (Biologic).

## Authors statement

**Justine Touja**: electrodes preparation, electrochemical measurements, XRD, SEM
**Vincent Gabaudan**: electrochemical measurements and analyses
**Filippo Farina**: preparation of Carbon fibers by electrospinning
**Sara Cavaliere**: preparation of Carbon fibers by electrospinning
**Laure Caracciolo**: XPS measurements
**Lénaïc Madec**: XPS analysis and surface mechanism analysis
**Hervé Martinez**: XPS analysis, surface mechanism analysis
**Athmane Boulaoued**: Operando Raman measurements
**Joachim Wallenstein**: Operando Raman measurements
**Patrik Johansson**: Raman analysis and understanding of the mechanism
**Lorenzo Stievano**: Electrochemical mechanism understanding
**Laure Monconduit**: Electrochemical mechanism understanding and supervising of the whole study

## Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## Acknowledgments

The authors thank the analysis and characterization platform from the "Pôle Chimie Balard". The research leading to these results has received funding from the European Research Council under the European Union's Seventh Framework Program (FP/2007–2013)/ERC Grant Agreement SPINAM no. 306682. SC acknowl-

edges IUF for financial support. We warmly thank the Alistore-European Research Institute (ERI) network for the active collaboration between the two members, the Chalmers University and ICGM. The authors acknowledge also the French RS2E Network (RS2E) (STORE-EX Labex ProjectANR-10-LABX-76-01).

## Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.electacta.2020.137125.

## References

[1] K. Kubota, M. Dahbi, T. Hosaka, S. Kumakura, S. Komaba, Towards K-Ion and Na-Ion Batteries as "Beyond Li-Ion", Chem. Rec. (2018) 459–479.
[2] X. Wu, Y. Chen, Z. Xing, C.W.K. Lam, S. Pang, W. Zhang, Z. Ju, Advanced Carbon-Based Anodes for Potassium-Ion Batteries, Adv. Energy Mater. 9 (2019) 1900343.
[3] V. Gabaudan, L. Monconduit, L. Stievano, R. Berthelot, Snapshot on Negative Electrode Materials for Potassium-Ion Batteries, Front. Energy Res. 7 (2019).
[4] S. Komaba, T. Hasegawa, M. Dahbi, K. Kubota, Potassium intercalation into graphite to realize high-voltage/high-power potassium-ion batteries and potassium-ion capacitors, Electrochem. Commun. 60 (2015) 172–175.
[5] J. Zhao, X. Zou, Y. Zhu, Y. Xu, C. Wang, Electrochemical Intercalation of Potassium into Graphite, Adv. Funct. Mater. 26 (2016) 8103–8110.
[6] J.C. Pramudita, V.K. Peterson, J.A. Kimpton, N. Sharma, Potassium-ion intercalation in graphite within a potassium-ion battery examined using in situ X-ray diffraction, Powder Diffr 32 (2017) S43–S48.
[7] J. Liu, T. Yin, B. Tian, B. Zhang, C. Qian, Z. Wang, L. Zhang, P. Liang, Z. Chen, J. Yan, X. Fan, J. Lin, X. Chen, Y. Huang, K.P. Loh, Z.X. Shen, Unraveling the Potassium Storage Mechanism in Graphite Foam, Adv. Energy Mater. 9 (2019) 1900579.
[8] Z. Jian, W. Luo, X. Ji, Carbon Electrodes for K-Ion Batteries, J. Am. Chem. Soc. 137 (2015) 11566–11569.
[9] L. Fan, R. Ma, Q. Zhang, X. Jia, B. Lu, Graphite Anode for a Potassium-Ion Battery with Unprecedented Performance, Angew. Chemie Int. Ed. 58 (2019) 10500–10505.
[10] Z. Yan, M.N. Obrovac, Quantifying the cost effectiveness of non-aqueous potassium-ion batteries, J. Power Sources 464 (2020) 228228.
[11] C. Kim, K.S. Yang, M. Kojima, K. Yoshida, Y.J. Kim, Y.A. Kim, M. Endo, Fabrication of Electrospinning-Derived Carbon Nanofiber Webs for the Anode Material of Lithium-Ion Secondary Batteries, Adv. Funct. Mater. 16 (2006) 2393–2397.
[12] M.H. Kjell, E. Jacques, D. Zenkert, M. Behm, G. Lindbergh, PAN-Based Carbon Fiber Negative Electrodes for Structural Lithium-Ion Batteries, J, Electrochem. Soc. 158 (2011) A1455.
[13] J. Hagberg, S. Leijonmarck, G. Lindbergh, High Precision Coulometry of Commercial PAN-Based Carbon Fibers as Electrodes in Structural Batteries, J. Electrochem. Soc. 163 (2016) A1790–A1797.
[14] G. Fredi, S. Jeschke, A. Boulaoued, J. Wallenstein, M. Rashidi, F. Liu, R. Harnden, D. Zenkert, J. Hagberg, G. Lindbergh, P. Johansson, L. Stievano, L.E. Asp, Graphitic microstructure and performance of carbon fibre Li-ion structural battery electrodes, Multifunct. Mater. 1 (2018) 015003.
[15] J. Jin, B.J. Yu, Z.Q. Shi, C.Y. Wang, C. Bin Chong, Lignin-based electrospun carbon nanofibrous webs as free-standing and binder-free electrodes for sodium ion batteries, J. Power Sources 272 (2014) 800–807.
[16] S. Wang, L. Xia, L. Yu, L. Zhang, H. Wang, X.W.D. Lou, Free-Standing Nitrogen–Doped Carbon Nanofiber Films: Integrated Electrodes for Sodium-Ion Batteries with Ultralong Cycle Life and Superior Rate Capability, Adv. Energy Mater. 6 (2016) 1502217.
[17] Y. Liu, F. Fan, J. Wang, Y. Liu, H. Chen, K.L. Jungjohann, Y. Xu, Y. Zhu, D. Bigio, T. Zhu, C. Wang, In situ transmission electron microscopy study of electrochemical sodiation and potassiation of carbon nanofibers, Nano Lett 14 (2014) 3445–3452.
[18] W. Li, L. Zeng, Z. Yang, L. Gu, J. Wang, X. Liu, J. Cheng, Y. Yu, Free-standing and binder-free sodium-ion electrodes with ultralong cycle life and high rate performance based on porous carbon nanofibers, Nanoscale 6 (2014) 693–698.
[19] X. Zhao, P. Xiong, J. Meng, Y. Liang, J. Wang, Y. Xu, Y. Chen, X. Li, K. Park, J. Song, J. Hong, L. Zhou, Y.-W. Mai, H. Huang, J.B. Goodenough, X. Zhao, P. Xiong, J. Meng, Y. Liang, J. Wang, Y. Xu, High rate and long cycle life porous carbon nanofiber paper anodes for potassium-ion batteries, J. Mater. Chem. A. 5 (2017) 19237–19244.
[20] X. Lin, J. Huang, B. Zhang, Correlation between the microstructure of carbon materials and their potassium ion storage performance, Carbon N. Y. 143 (2019) 138–146.
[21] R.A. Adams, J.M. Syu, Y. Zhao, C.T. Lo, A. Varma, V.G. Pol, Binder-Free N- and O-Rich Carbon Nanofiber Anodes for Long Cycle Life K-Ion Batteries, ACS Appl. Mater. Interfaces 9 (2017) 17872–17881.
[22] Y. Xu, C. Zhang, M. Zhou, Q. Fu, C. Zhao, M. Wu, Y. Lei, Highly nitrogen doped carbon nanofibers with superior rate capability and cyclability for potassium ion batteries, Nat. Commun. 9 (2018) 1720.
[23] C. Shen, K. Yuan, T. Tian, M. Bai, J.-G. Wang, X. Li, K. Xie, Q.-G. Fu, B. Wei, Flexible Sub-Micro Carbon Fiber@CNTs as Anodes for Potassium-Ion Batteries, ACS Appl. Mater. Interfaces. 11 (2019) 5015–5021.
[24] L. Deng, Y. Zhang, R. Wang, M. Feng, X. Niu, L. Tan, Y. Zhu, Influence of KPF 6 and KFSI on the Performance of Anode Materials for Potassium-Ion Batteries: A Case Study of MoS 2, ACS Appl. Mater. Interfaces. 11 (2019) 22449–22456.
[25] H. Wang, H. Wang, S. Chen, B. Zhang, G. Yang, P. Gao, J. Liu, X. Fan, Y. Huang, J. Lin, Z. Shen, A Depth-Profiling Study on the Solid Electrolyte Interface: Bis(fluorosulfuryl)imide Anion toward Improved K + Storage, ACS Appl. Energy Mater. 2 (2019) 7942–7951.
[26] Z. Zhang, X. Li, C. Wang, S. Fu, Y. Liu, C. Shao, Polyacrylonitrile and carbon nanofibers with controllable nanoporous structures by electrospinning, Macromol. Mater. Eng. 294 (2009) 673–678.
[27] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information, Carbon N. Y. 43 (2005) 1731–1742.
[28] S. Yarova, D. Jones, F. Jaouen, S. Cavaliere, Strategies to Hierarchical Porosity in Carbon Nanofiber Webs for Electrochemical Applications, Surfaces 2 (2019) 159–176.
[29] I. Savych, J. Bernard d'Arbigny, S. Subianto, S. Cavaliere, D.J. Jones, J. Rozière, On the effect of non-carbon nanostructured supports on the stability of Pt nanoparticles during voltage cycling: A study of TiO2 nanofibres, J. Power Sources 257 (2014) 147–155.
[30] G. Ercolano, F. Farina, S. Cavaliere, D.J. Jones, J. Rozière, Towards ultrathin Pt films on nanofibres by surface-limited electrodeposition for electrocatalytic applications, J. Mater. Chem. A. 5 (2017) 3974–3980.
[31] L. Madec, V. Gabaudan, G. Gachot, L. Stievano, L. Monconduit, H. Martinez, ACS Appl. Mater. Interfaces 10 (2018) 34116–34122.
[32] J. Wang, J. Polleux, J. Lim, B. Dunn, Pseudocapacitive Contributions to Electrochemical Energy Storage in TiO 2 (Anatase) Nanoparticles,, J. Phys. Chem. C. 111 (2007) 14925–14931.
[33] T.W. Zerda, W. Xu, H. Yang, M. Gerspacher, The Effects of Heating and Cooling Rates on the Structure of Carbon Black Particles, Rubber Chem. Technol. 71 (1998) 26–37.
[34] A.C. Ferrari, D.M. Basko, Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, Nat. Nanotechnol. 8 (2013) 235–246.
[35] C. Hu, S. Sedghi, A. Silvestre-Albero, G.G. Andersson, A. Sharma, P. Pendleton, F. Rodríguez-Reinoso, K. Kaneko, M.J. Biggs, Raman spectroscopy study of the transformation of the carbonaceous skeleton of a polymer-based nanoporous carbon along the thermal annealing pathway, Carbon N. Y. 85 (2015) 147–158.
[36] K. Bogdanov, A. Fedorov, V. Osipov, T. Enoki, K. Takai, T. Hayashi, V. Ermakov, S. Moshkalev, A. Baranov, Annealing-induced structural changes of carbon onions: High-resolution transmission electron microscopy and Raman studies, Carbon N. Y. 73 (2014) 78–86.
[37] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, Phys. Rev. B. 61 (2000) 14095–14107 https://doi.org/, doi:10.1103/PhysRevB.61.14095.
[38] A. Zani, D. Dellasega, V. Russo, M. Passoni, Ultra-low density carbon foams produced by pulsed laser deposition, Carbon N. Y. 56 (2013) 358–365.
[39] Z. Li, C. Bommier, Z. Sen Chong, Z. Jian, T.W. Surta, X. Wang, Z. Xing, J.C. Neuefeind, W.F. Stickle, M. Dolgos, P.A. Greaney, X. Ji, Mechanism of Na-Ion Storage in Hard Carbon Anodes Revealed by Heteroatom Doping, Adv. Energy Mater. 7 (2017) 1602894.
[40] S. Alvin, D. Yoon, C. Chandra, H.S. Cahyadi, J.-H. Park, W. Chang, K.Y. Chung, J. Kim, Revealing sodium ion storage mechanism in hard carbon, Carbon N. Y. (2019).
[41] D. Datta, J. Li, V.B. Shenoy, Defective Graphene as a High-Capacity Anode Material for Na- and Ca-Ion Batteries, ACS Appl. Mater. Interfaces. 6 (2014) 1788–1795.
[42] P. Tsai, S.-C. Chung, S. Lin, A. Yamada, Ab initio study of sodium intercalation into disordered carbon, J. Mater. Chem. A. 3 (2015) 9763–9768.
[43] J.C. Chacón-Torres, L. Wirtz, T. Pichler, Manifestation of charged and strained graphene layers in the Raman response of graphite intercalation compounds, ACS Nano 7 (2013) 9249–9259.
[44] M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L.G. Cançado, A. Jorio, R. Saito, Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy, Phys. Chem. Chem. Phys. 9 (2007) 1276–1290.
[45] D. Yoon, J. Hwang, W. Chang, J. Kim, Carbon with Expanded and Well-Developed Graphene Planes Derived Directly from Condensed Lignin as a High--Performance Anode for Sodium-Ion Batteries, ACS Appl. Mater. Interfaces. 10 (2018) 569–581.
[46] S. Qiu, L. Xiao, M.L. Sushko, K.S. Han, Y. Shao, M. Yan, X. Liang, L. Mai, J. Feng, Y. Cao, X. Ai, H. Yang, J. Liu, Manipulating Adsorption–Insertion Mechanisms in Nanostructured Carbon Materials for High-Efficiency Sodium Ion Storage, Adv. Energy Mater. 7 (2017) 1700403.
[47] E.M. Lotfabad, J. Ding, K. Cui, A. Kohandehghan, W.P. Kalisvaart, M. Hazelton, D. Mitlin, High-density sodium and lithium ion battery anodes from banana peels, ACS Nano 8 (2014) 7115–7129.
[48] P. Mallet-Ladeira, P. Puech, C. Toulouse, M. Cazayous, N. Ratel-Ramond, P. Weisbecker, G.L. Vignoles, M. Monthioux, A Raman study to obtain crystallite size of carbon materials: A better alternative to the Tuinstra–Koenig law, Carbon N. Y. 80 (2014) 629–639.
[49] T. Zerda, W. Xu, The effects of heating and cooling rates on the structure of carbon black particles, Rubber Chem. and Technology 71 (1998) 26–37.

**Self-supported carbon nanofibers as negative electrode for**

**K-ion batteries: performance and mechanism**

Justine Touja [ab], Vincent Gabaudan [ab], Filippo Farina [a], Sara Cavaliere [ac], Laure Caracciolo[bd], Lénaïc Madec[bd*], Hervé Martinez[bd], Athmane Boulaoued[e], Joachim Wallenstein[e], Patrik Johansson[ef], Lorenzo Stievano [abf], Laure Monconduit [abf*]

[a]*ICGM, Université de Montpellier, CNRS, Montpellier (France)*

[b]*Réseau sur le Stockage Électrochimique de l'Énergie (RS2E), CNRS, Amiens (France)*

[c]*Institut Universitaire de France (IUF), Paris, France.*

[d]*CNRS/ UNIV Pau & Pays Adour/ E2S UPPA, IPREM, UMR5254, 64000, Pau, France*

[e]*Department of Physics, Chalmers University of Technology, SE-412 96 Gothenburg, (Sweden)*

[f]*ALISTORE-European Research Institute, CNRS FR 3104, 80039 Amiens*

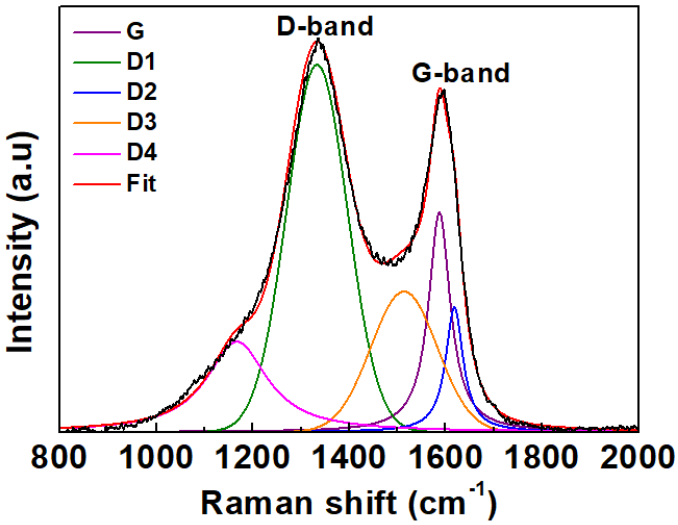



**Figure S1.** Deconvolution of pristine CNFs Raman spectrum.

**Table S1** : Summary of the properties and performance of carbon fibers based electrodes from literature in comparison with self-supported CNF from this work.

| Material | Size | T° carbonization (°) | Synthesis | $S_{BET}$ ($m^2/g$) | Electrolyte | First Capacities (mAh/g) at (x) (mA/g) | $CE_1$ | Ref |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| CNFs | 200 nm | 1500 (Ar) | Electrospun | 30 | KFSI (0.8M) + EC/DEC | 320 / 200 (25) | 63 | This work |
| | | | | | $KPF_6$ (0.8M) + EC/DEC | 420 / 200 (25) | 42 | This work |
| CNFs | 120 – 300 nm | CNFs powder | Commercial | - | $KPF_6$ (1M) + EC/DMC | - | - | 1 |
| CNFs | 200-300 nm | 1000 ($N_2$) | Electrospun | 31 | $KPF_6$ (0.8M) + EC/DEC | 1125 / 270 (20) | 24 | 2 |
| CNFs | - | 1250 (Ar) | Electrospun | 20 | $KPF_6$ (1M) + EC/DMC | ~ 525 / 225 (50) | 42 | 3 |
| CNFs | 300-400 nm | 800 ($N_2$) | Electrospun | 139 | $KPF_6$ (0.8M) + EC/DEC | 600 / 240 (28) | 41 | 4 |
| CNFs-O | 250-350 | 800 ($N_2$) + Plasma $O_2$ | | 153 | | 875 / 300 (28) | 35 | |
| SMCF@CNT | 300-400 nm | 1100 (Ar) | Electrospun | 49.8 | $KPF_6$ (0.8M) + EC/DEC | ~ 200 (1C) | - | 5 |
| NCNF | 30-40 nm | 650 – 950 – 1100 ($N_2$) | Carbonization PPy | ~ 100 | $KPF_6$ (0.8M) + EC/PC | ~ 340 / 281 (25) | 82 | 6 |

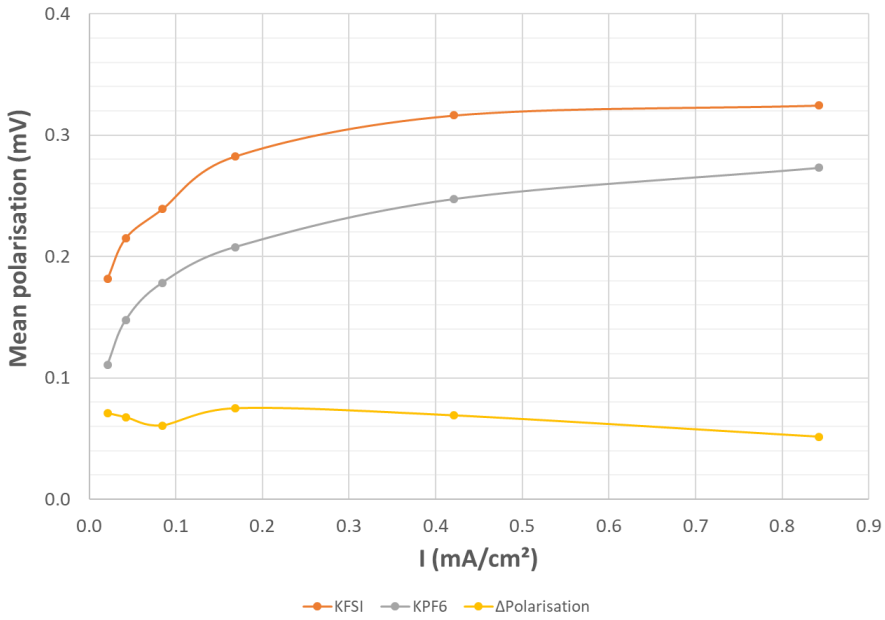



**Figure S2.** Polarization during K plating/stripping of K//Aluminium cells as function of the rate in mA/cm$^2$ corresponding to the C-rate used in Figure 2 for 0.8 M KFSI EC/DEC and 0.8 M $KPF_6$ EC/DEC as electrolytes. Cells were assembled using a glass fiber (Whatman, GF/D) sandwiched between two Celgard separators.

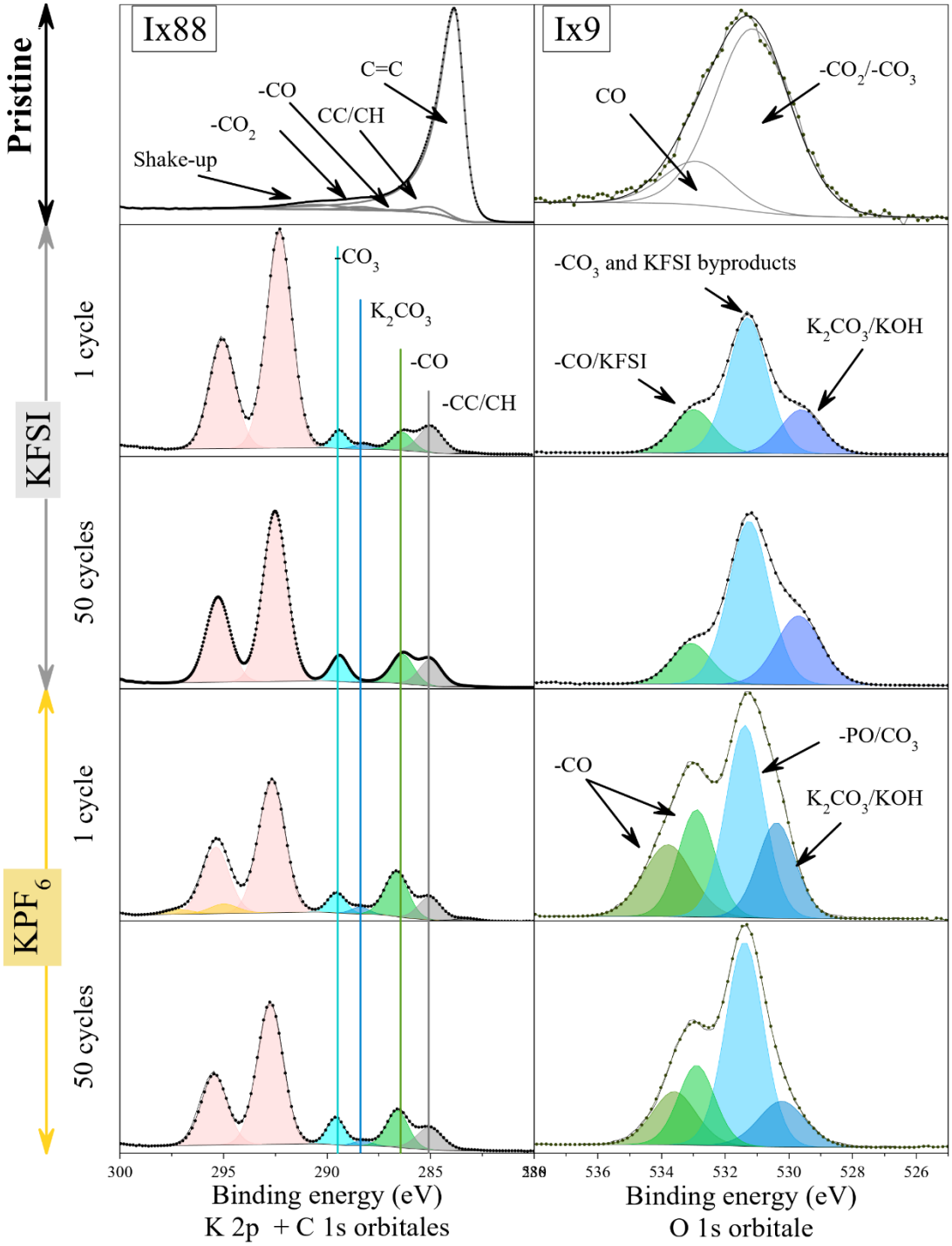



**Figure S3**. (left) Carbon 1s - Potassium 2p and (right) Oxygen 1s XPS core spectra of a pristine carbon nanofibers (CNFs) electrode and CNFs electrodes after 1 cycle and 50 cycles at 25 mA/g between 0.005-2 V and 25 °C using either 0.8 M KFSI EC/DEC or 0.8 M $KPF_6$ EC/DEC as electrolyte.

The core level spectra of the pristine CNFs electrode were maximized to show low intensity peaks while for cycled CNFs electrodes, core level spectra for a given element were normalized to allow a direct comparison of the relative intensity/amount of the given element between samples.

**Table S2**. XPS quantification (in at.%) of a pristine (uncycled) CNFs electrode and CNFs electrodes after 1 cycle and 50 cycles at 25 mA/g between 0.005-2 V and 25 °C using 0.8 M KFSI EC:DEC as electrolyte.

| Carbon fibers - KFSI | | | Pristine | 1 cycle | 50 cycles |
|---|---|---|---|---|---|
| Orbitale | Assignment | B.E. (eV) | at.% | at.% | at.% |
| F 1s | KFSI / KFSI degraded | - / 687.4 / 686.9 | - | 0.5 | 0.4 |
| | KF | - / 682.9 / 682.9 | - | 2.8 | 3.3 |
| O 1s | CO/KFSI | 532.9 / 533.0 / 532.9 | 0.4 | 8.0 | 12.7 |
| | $CO_3$/KFSI degraded/KOH (pristine : CO2) | 531.1 / 531.3 / 531.3 | 1.7 | 24.3 | 27.0 |
| | $K_2CO_3$/KOH | - / 529.6 / 529.7 | - | 8.2 | 1.3 |
| N 1s | KFSI / KFSI degraded (pristine : contaminations) | 400.2 / 399.3 / 399.0 | 3.4 | 0.3 | 0.5 |
| | KFSI degraded (pristine : contaminations) | 397.5 / 397.8 / 397.8 | 2.7 | 1.9 | 1.4 |
| K 2p | K total | - / 295.1-292.3 / 295.3-292.5 | - | 27.0 | 20.7 |
| C 1s | shake-up | 291.0 / - / - | 3.2 | - | - |
| | $CO_3$ | 289.7 / 289.4 / 289.4 | 0.1 | 4.2 | 7.3 |
| | $K_2CO_3$ (pristine : $CO_2$) | 288.4 / 288.2 / 288.2 | 0.7 | 1.7 | 0.4 |
| | CO | 286.5 / 286.4 / 286.4 | 0.4 | 5.8 | 10.4 |
| | CC/CH | 285.0 / 285.0 / 285.0 | 2.4 | 9.7 | 9.6 |
| | C=C | 283.8 / 283.2 / 283.3 | 84.4 | 0.5 | 0.4 |
| S 2p | KFSI | - / 170.2-168.9 / 170.0-168.8 | - | 0.6 | 0.6 |
| | | - / 169.2-167.9 / 169.1-167.9 | - | 3.5 | 3.5 |
| | | - / 167.1-165.8 / 167.0-165.8 | - | 0.9 | 0.5 |
| | KFSI degraded | - / 162.7-161.4 / 162.7-161.4 | - | 0.1 | 0.1 |

**Table S3**. XPS quantification (in at.%) of a pristine (uncycled) CNFs electrode and CNFs electrodes after 1 cycle and 50 cycles at 25 mA/g between 0.005-2 V and 25 °C using 0.8 M $KPF_6$ EC:DEC as electrolyte.

| Carbon fibers - $KPF_6$ | | | Pristine | 1 cycle | 50 cycles |
|---|---|---|---|---|---|
| Orbitale | Assignment | B.E. (eV) | at.% | at.% | at.% |
| F 1s | $KPF_6$ | - / 687.8 / 687.8 | - | 14.8 | 8.6 |
| | KF | - / 683.1 / 683.0 | - | 0.2 | 0.4 |
| O 1s | CO | - / 533.8 / 533.6 | - | 6.8 | 6.0 |
| | CO | 532.9 / 532.9 / 532.9 | 0.4 | 7.8 | 7.6 |
| | $PO/CO_3$/KOH (pristine : CO2) | 531.1 / 531.4 / 531.4 | 1.7 | 14.2 | 19.9 |
| | $K_2CO_3$/KOH | - / 530.4 / 530.2 | - | 7.1 | 5.5 |
| K 2p | K total | - / 297.2-295.0 / -<br>- / 295.4-292.7 / 295.5-292.8 | - | 16.7 | 18.5 |
| C 1s | shake-up | 291.0 / - / - | 3.2 | - | - |
| | $CO_3$ | 289.7 / 289.6 / 289.6 | 0.1 | 4.9 | 7.6 |
| | $K_2CO_3$ (pristine : $CO_2$) | 288.4 / 288.4 / 288.3 | 0.7 | 1.7 | 1.5 |
| | CO | 286.5 / 286.7 / 286.6 | 0.4 | 14.3 | 12.8 |
| | CC/CH | 285.0 / 285.0 / 285.0 | 2.4 | 7.2 | 9.4 |
| | C=C | 283.8 / 283.3 / 283.0 | 84.4 | 1.0 | 0.3 |
| P 2p | $KPF_6$ | - / 138.2-137.3 / 137.9-137.0 | - | 3.4 | 2.0 |
| N 1s | contaminations | 400.2/397.5 / - / - | 3.4/2.7 | - | - |

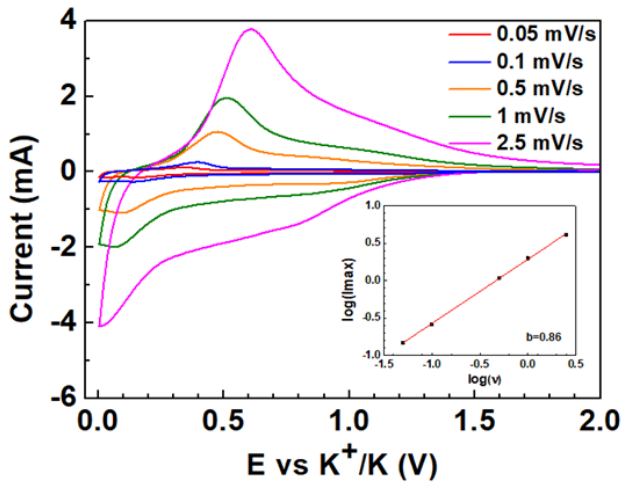



**Figure S4.** Cyclic voltammetry of CFs in 0.8 M $KPF_6$ EC/DEC at different scan rates from 0.05 to 2.5 mV/s

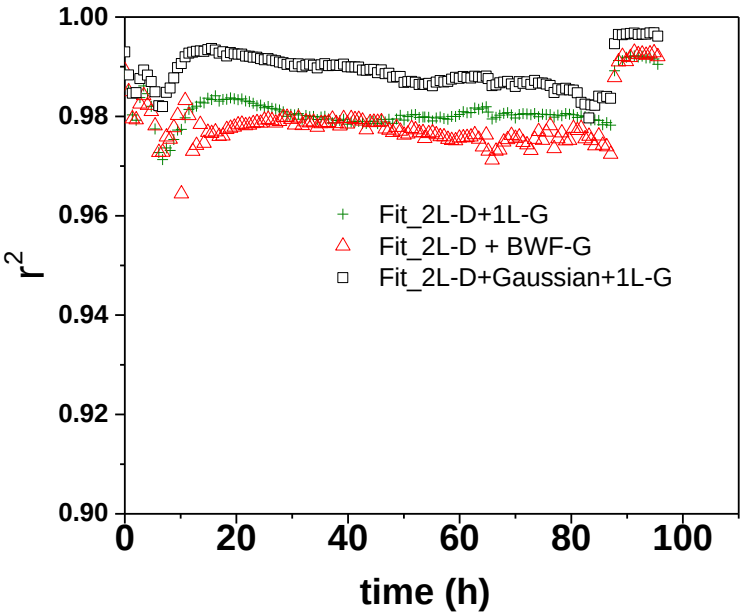



**Figure S5.** : $r^2$ values compared for different fit models

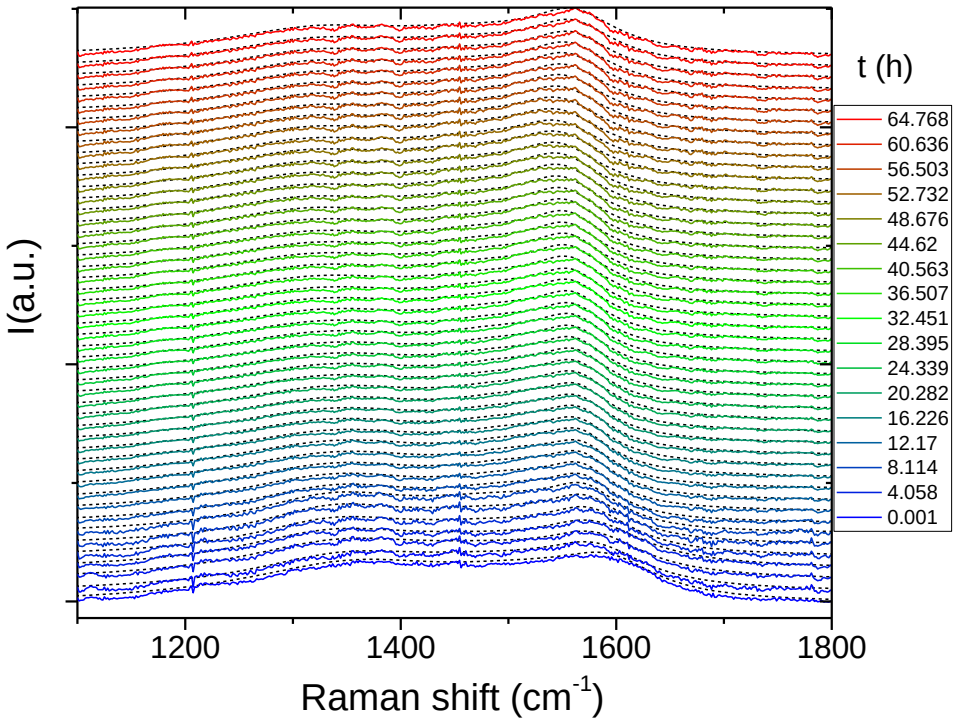



**Figure S6.** Experimental spectra compared to fit model (dashed line) composed of 2 Lorentzians for D band and 1 Lorentzian for G and 1 Gaussian around 1500 $cm^{-1}$.

## References


[1] Y. Liu, F. Fan, J. Wang, Y. Liu, H. Chen, K. L. Jungjohann, Y. Xu, Y. Zhu, D. Bigio, T. Zhu and C. Wang, Nano Lett., 2014, 14, 3445–3452.

[2] X. Zhao, P. Xiong, J. Meng, Y. Liang, J. Wang and Y. Xu, J. Mater. Chem. A, 2017, 5, 19237–19244.

[3] X. Lin, J. Huang and B. Zhang, Carbon N. Y., 2019, 143, 138–146.

[4] R. A. Adams, J. M. Syu, Y. Zhao, C. T. Lo, A. Varma and V. G. Pol, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9, 17872–17881.

[5] C. Shen, K. Yuan, T. Tian, M. Bai, J.-G. Wang, X. Li, K. Xie, Q.-G. Fu and B. Wei, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019, 11, 5015–5021.

[6] Y. Xu, C. Zhang, M. Zhou, Q. Fu, C. Zhao, M. Wu and Y. Lei, Nat. Commun., 2018, 9, 1720.

**Résumé**

L'augmentation de la production d'énergies renouvelables a motivé les recherches sur de nouvelles technologies de stockage stationnaire, basées sur des éléments abondants et peu coûteux. Après le succès de la technologie Na-ion, la technologie K-ion a suscité l'intérêt des chercheurs de la communauté scientifique. En effet, les propriétés physico-chimiques du potassium devraient permettre le développement de batteries à haute densité d'énergie et de puissance. Dans un premier temps, les travaux de cette thèse ont été dédiés à l'étude de la réactivité de deux électrolytes avec du potassium métal, matériau utilisé en tant qu'électrode de référence dans les demi-cellules utilisées en laboratoire. Une réactivité chimique supérieure à celle du lithium métal a été observée. Les mécanismes de dégradation de l'électrolyte en fonction du sel et du métal ont été déterminés grâce à l'analyse des gaz produits (GC/MS et GC/FTIR) et des solides (XPS) issus de la formation de la couche interfaciale (SEI) à la surface du potassium métal. Pour l'étude de la SEI, une base de données de matériaux de références potassiés a été créée car manquante dans la littérature. Dans un deuxième temps, des matériaux d'électrodes positives de formules générales KVPO4FxO1-x ont été étudiés. L'impact bénéfique d'un « coating » carboné sur le matériau actif a été révélé, et les processus redox mis en jeu lors du cyclage ont été étudiés par XPS. Les résultats indiquent des processus redox incomplets mais réversibles et précisent que les pertes de capacités observées ont lieu pour un potentiel supérieur à 4,5 V, dues à de la dégradation préférentielle de l'électrolyte qui devrait pourtant être stable. Finalement, les premières études en cellules complètes (configuration 3 électrodes) ont permis de montrer que la configuration spatiale des cellules utilisées et la quantité d'électrolyte étaient des paramètres clés.

**Mots clés :** Batteries K-ion, contamination croisée, potassium métal, SEI, électrode positive, processus redox, XPS

**Abstract**

Renewable energy production growth has motivated research into new stationary storage technologies based on abundant and inexpensive elements. After the success of the Na-ion technology, the K-ion technology has caught the interest of the scientific community. Indeed, the physico-chemical properties of potassium should allow the development of high energy and high power batteries. First, this PhD thesis research work focused on the reactivity of two electrolytes with potassium metal, which is used as a reference electrode in half-cells. A chemical reactivity superior to the lithium metal one was observed. The electrolyte degradation mechanisms as function of the salt and metal were determined through analysis of produced gases (GC/MS and GC/FTIR) and solid originated from the SEI formation on the potassium metal surface. For the study of the SEI, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) was used, and a database of potassium reference materials was created since none was available in the literature until then. In a second time, positive electrode materials of general formulas KVPO4FxO1-x were studied. The beneficial impact of a carbon coating on the active material was revealed and the redox processes involved during cycling were studied by XPS. The results indicate incomplete but reversible redox processes and specify that the capacity loss occured for a potential higher than 4.5 V, due to the preferential degradation of the electrolyte. Finally, the first studies in full cells (3-electrode configuration) showed that cell spatial configuration and electrolyte volume used were key parameters.

**Keys words :** K-ion batteries, cross-talk, potassium metal, SEI, positive electrode, redox processes, XPS

ÉCOLE DOCTORALE :
Sciences exactes et leurs applications

LABORATOIRE :
IPREM - CNRS/UPPA UMR5254