

UNIVERSITÉ DE NANTES
UFR SCIENCES ET TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE CHIMIE-BIOLOGIE

Année 2008

N° attribué par la

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Origine de la perte de capacité de nanograins
d'oxyde de vanadium pour batterie au lithium
Influence du greffage moléculaire

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Science des matériaux
Spécialité : Electrochimie et physicochimie

*Présentée
et soutenue publiquement par*

François TANGUY

Le 12 novembre 2008, devant le jury ci-dessous :

Président M. Guy OUVRARD, Professeur • IMN (Nantes)
Rapporteurs M. Guy CAMPET, Directeur de recherche • ICMCB (Bordeaux)
M. Dominique LARCHER, Maître de conférence • LRCS (Amiens)
Examineurs M. Jean PINSON, Professeur • ESPCI (Paris)
M. Joël GAUBICHER, Chargé de Recherche • IMN (Nantes)
M. Dominique GUYOMARD, Directeur de Recherche • IMN (Nantes)
Membre invité M. Marc DESCHAMPS, Industriel • Batscap (Quimper)

Directeur de thèse : M. Dominique GUYOMARD, Directeur de Recherche • IMN (Nantes)
Co-encadrant : M. Joël GAUBICHER, Chargé de Recherche • IMN (Nantes)

*ED :
(Uniquement pour STIM et MTGC)*

Remerciements

Je voudrais remercier tout d'abord **Joël Gaubicher** qui a dirigé cette thèse. Tout au long de ces trois années il a su me laisser la liberté nécessaire à l'accomplissement de mes travaux, tout en y gardant un œil critique et avisé. Très rigoureux, il a su orienter mon travail quand il le fallait et m'ouvrir à de nouveaux domaines de recherche. Je lui souhaite une bonne continuation en espérant que les études sur le greffage qu'il poursuit, lui donneront beaucoup de satisfaction.

Je remercie **Dominique Guyomard**, mon directeur de thèse qui m'a accueilli dans son équipe. C'est avec un grand plaisir que j'y ai passé ces trois années. J'y ai découvert de nombreuses disciplines intéressantes qui m'ont ouvert à de nouveaux domaines de recherche. Cette expérience professionnelle est, je pense, importante et sera utile pour mon insertion dans la R&D en entreprise.

Je suis reconnaissant à **Guy Campet** et **Dominique Larcher** d'avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse ainsi qu'à **Jean Pinson** et **Marc Deschamps** de faire partie du jury de thèse. Leurs commentaires et leurs questions m'ont donné de nouvelles pistes de réflexion.

Enfin, je voudrais remercier **Guy Ouvrard** pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je remercie aussi toutes les autres personnes qui ont compté au cours de ces trois années et plus particulièrement :

Patrick Soudan pour l'aide concernant la spectroscopie d'impédance. J'espère que les feux de lithium dans les lavabos ne le surprendront plus, et qu'il réussira à garder son calme olympien qui lui échappe en de rares occasions

Bernard Lestriez pour l'aide apportée concernant les formulations d'électrode.

Anne-Claire Gaillot pour l'imagerie MET et les nombreuses discussions que l'on a pu avoir.

Vincent Fernandez pour l'aide apportée à l'XPS ainsi que pour l'utilisation de CasaXPS.

Philippe Moreau pour le traitement rapide de l'image de diffraction électronique et les diverses discussions à la cafet.

Pierre-Emmanuel Petit pour l'aide technique apportée lors des analyses par diffraction des rayons X.

Jean Le Bideau pour les discussions que nous avons eues notamment sur le greffage moléculaire et les réactions d'interface.

Nicolas Dupré pour les analyses RMN, les discussions et les autres moments. En lui souhaitant une bonne continuation.

Vincent Mauchamp pour les analyses par imagerie MET des électrodes de batterie.

Alain Barreau et **Nicolas Stephant** pour le MEB et l'EDX. Pour Alain, ça va être triste de quitter le laboratoire et de ne plus voir les jeunettes arriver, mais Nicolas saura faire honneur à son prédécesseur.

Aux stagiaires : **Matthias Guyon**, **Pierre Merienne** et **Guillaume Brettin** qui ont permis à ce travail d'avancer grandement.

Aux thésards : **Émilie Machefaux**, **Éric Ligneel**, **Jean-Frédéric Martin** et **Willy Porcher**.

A **Françoise Lari** qui a bien aidé pour les essais d'enrobage.

Aux gars de l'informatique : **Didier Guillot**, **Jean-Charles Ricquier**, **Yannick Mauboussin** et **Stéphane Guerin** sans qui nos ordinateurs ne fonctionneraient pas.

Les gars de l'atelier : **Jean-François Berthelot** et **Mickael Bretaudeau**. Leur travail a été très important car les nombreuses pièces et prototypes qu'ils ont usinés m'ont été très utiles au cours de ma thèse. Je pense entre autres, aux supports de batteries, à la barre et au plot XPS, aux collecteurs de Nickel, aux batteries in-situ... etc. Sans oublier les gestes de tous les jours nécessaires au bon fonctionnement du laboratoire.

Le personnel administratif : tout particulièrement **Andrée Hulbert**, **Catherine Rochas**, **Mauricette Chabot**, **Richard Baschera**, **Marthine Heukem** et **Annie Simon**.

Catherine Deudon avec qui j'ai eu de bons échanges.

Jean-Yves Mevellec, Alain Bleteau, Stéphane Grolleau, Jonathan Hamon et Hélène Terrise : Pour l'aide que chacun d'entre vous a pu m'apporter sur les fours, l'infrarouge, l'ATG, la BET, la granulométrie laser, la spectroscopie de corrélation de photons, l'XPS.. etc.

Guylaine Nicolas qui est toujours au poste. Elle en aura vu passer du monde (dont je fais partie). Un élément incontournable de l'IMN et apprécié de tous.

Jan Recho qui m'a beaucoup aidé pour la compréhension des mécanismes réactionnels de dégradation des composés organiques et pour le greffage moléculaire. S'il avait été un permanent il aurait été plus haut dans les remerciements mais il n'est qu'un humble thésard. Je lui souhaite de retrouver sa mémoire, égarée à la naissance, mais j'avoue me faire peu d'illusions.

Marc Souilah qui m'a bien aidé pour l'usage de Fullprof. Trois années que je le connais, ça remonte au début de la thèse. C'est vieux ! Ce dernier n'est pas seul alors je pense aussi à Anne, en espérant qu'elle trouve vite fait un boulot sympa suite à ses concours.

Émeline Souchier avec qui j'ai passé beaucoup de bons moments. Je la remercie aussi pour la relecture de ma thèse qui m'a permis de supprimer quelques « rares coquilles » égarées dans le manuscrit. J'espère qu'elle aura vite son brevet en poche (brevet des collèges bien sur).

Éwen Bodio, un expatrié Breton revenu dans la Mère Patrie (A ceux qui en douteraient Nantes fait bien partie de la Bretagne) mais aussi un organicien... tout le monde ne peut pas être parfait. On aura réussi à lui faire apprécier les Naruto (ce qui n'est pas mal). Pourvu que les dieux du tarot arrêtent de se détourner de lui.

Isabelle Riou qui est indiscutablement l'élément clé de nos soirées tarot. En effet, elle possède un don pour la ... cuisine. Au grand plaisir de nos papilles, il faut bien le dire. L'inconvénient de la chose étant qu'elle est souvent cachée dans sa cuisine en début de soirée.

Philippe Mongondry avec qui nous avons eu beaucoup de discussions d'économie autour du café de 16 h. Je note, pour la postérité, qu'en novembre 2007 (même un peu avant) nous étions déjà au courant de l'enchaînement fatal de la crise. Six ans de post-doc c'est long

alors maintenant qu'il a un poste dans l'AOC, j'attends qu'il amène ce qu'il faut pour fêter son nouveau poste.

Thomas Beuvier qui a lui aussi, fait le choix de travailler dans les batteries. J'espère que ce manuscrit aura pu lui apporter quelques idées d'expériences. Bonne chance pour la suite aussi bien dans le domaine professionnel que familial.

Julie Martial qui aura fait partie de notre groupe de tarot du Jeudi soir mais qui aura quitté Nantes pour raison de fin de contrat. La seule que je connaisse qui ait envisagé de fumer des feuilles d'eucalyptus.

Cristian Vaju, mon colocataire pendant un an et demi, et maintenant parti en suisse... les montagnes bretonnes n'étant pas assez hautes, il a décidé de partir pour le massif alpin. Grâce à lui j'ai pu rencontrer d'autres Roumains, ce qui a été une expérience très positive.

Le groupe des hispaniques : **Verónica Garcia-Rojas**, **Maité Caldes** et **Teresa Jardiel**. L'Espagnol aime faire la fête. Ce point n'a pu être que confirmé au cours de ces trois années. Je note cependant une certaine léthargie de la colombienne qui se rapproche plus de l'opossum. Cette dernière est aussi frileuse et, contrairement aux apparences, elle ne prend pas de poids en hiver mais se couvre d'un épais duvet : 1 manteau, 3 pulls .. etc.

Pour conclure ces remerciements, je pense à **ma famille** qui m'a apporté son soutien au cours de ces 26 années.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Références	3

CHAPITRE 1

Introduction	9
A. Les accumulateurs au lithium	11
A.1. Historique des accumulateurs grand public	11
A.2. Marché et perspectives	12
A.3. Principe de fonctionnement	15
A.4. Électrode positive	16
A.4.1. Matériau actif	16
A.4.2. Composition et architecture de l'électrode composite	18
A.5. Electrolyte	20
A.5.1. Les électrolytes liquides	20
A.5.2. Les électrolytes solides	22
B. Bibliographie relative au matériau d'électrode positive $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$	23
B.1. Propriétés et intérêts	23
B.2. Structure	23
B.3. Synthèse	24
B.3.1. Réaction à l'état solide	25
B.3.2. Réaction sol-gel	25
B.4. Comportement électrochimique	26
B.4.1. Processus d'intercalation du lithium	26
B.4.2. Influence des conditions de synthèse	29
C. Perte de capacité associée à l'électrode positive	31
C.1. Modification structurale et physico-chimique du matériau actif	31
C.2. Perte de contact électrique	31
C.3. Formation d'une couche passivante	32
D. Modification de surface de matériau	35
D.1. Enrobage	35
D.2. Greffage moléculaire	36
D.3. Greffage à partir de sels de diazonium	37
Conclusion	41
Références	43

CHAPITRE 2

Introduction	51
A. Partie expérimentale	53
A.1. Synthèse du matériau $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$	53
A.2. Conditions expérimentales des tests électrochimiques.....	53
B. Comportement électrochimique de la batterie	55
B.1. Evolution de l'activité électrochimique en cyclage.....	55
B.2. Ajustement des processus redox par la méthode des moindres carrés.....	59
B.3. Origine thermodynamique ou cinétique de la perte de capacité.....	64
B.3.1. Conséquence de palier de potentiel.....	64
B.3.2. Conséquence d'un changement de régime en cyclage.....	66
B.3.3. Conséquence d'un élargissement de la fenêtre de potentiel.....	67
B.3.4. Conclusion sur l'origine de la perte de capacité.....	68
B.4. Conclusion partielle.....	68
C. Identification de l'élément de batterie à l'origine de la perte de capacité	69
C.1. Nature de l'électrolyte.....	69
C.2. Élément de la batterie responsable de la perte de capacité.....	71
C.2.1. Electrode positive.....	71
C.2.2. Influence de la teneur en liant et en agent conducteur dans l'électrode positive.....	73
C.2.3. Influence du taux d'eau structurale ou de surface contenue dans SG350, sur la perte de capacité en cyclage.....	74
C.3. Conclusion partielle.....	76
D. Description phénoménologique de la perte de capacité.	77
D.1. Stabilité chimique de SG350 lors de la perte de capacité.....	77
D.2. Transformation structurale.....	77
D.3. Diffraction des rayons X <i>ex</i> et <i>in-situ</i>	80
D.3.1. <i>Ex-situ</i>	80
D.3.2. <i>In-situ</i>	82
D.3.3. Conclusion.....	90
D.4. Caractérisations structurales et microstructurale de l'électrode par MEB et MET.....	90
D.5. Lavage de l'électrode positive.....	94
D.6. Impact de la formation de la couche sur d'autres matériaux d'électrode : cas de LiFePO_4	96
D.7. Evolution des caractéristiques électriques de l'électrode en cyclage.....	99
D.8. Conclusion partielle et discussion.....	102
D.9. Etude de la couche.....	104
D.9.1. Analyses par spectroscopie infrarouges.....	104
D.9.2. Analyses XPS.....	106
D.9.2.1. Préparation des échantillons.....	107

D.9.2.2. Dispositif expérimental.....	107
D.9.2.3. Traitement des données	108
D.9.2.4. Electrode initiale	108
D.9.2.5. Electrode cyclée.....	110
D.9.3. Remplacement du sel LiPF ₆ par le sel LiBOB.....	117
D.9.4. Discussion des mécanismes de formation de la couche.....	119
D.9.4.1. Composantes inorganiques de la couche	120
D.9.4.2. Composantes organiques de la couche	121
D.10. Conclusion partielle	122

Conclusion	125
-------------------	------------

Références	127
-------------------	------------

CHAPITRE 3

Introduction	133
A. Influence du milieu réactionnel et du temps de recuit	135
A.1. Milieu réactionnel	135
A.1.1. Conditions de synthèse	136
A.1.2. Synthèse du gel.....	136
A.1.2.1. <i>Observations expérimentales</i>	136
A.1.2.2. <i>Caractérisation par diffraction des Rayons-X</i>	137
A.1.2.3. <i>Surface spécifique et taille de grains</i>	139
A.1.2.4. <i>Discussion</i>	142
A.2. Influence du temps de recuit	144
A.3. Conclusion partielle	146
B. Comportement électrochimiques	147
B.1. Composition de l'électrode à base de LiV ₂₅	147
B.2. Conclusion partielle et discussion.....	149
Conclusion et perspective	151
Références	153

CHAPITRE 4

Introduction	159
A. Electrogreffage de groupements aryles	161
A.1. Synthèse	161
A.2. Caractérisations des échantillons greffés	163
A.2.1. Diffraction des rayons X	163
A.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge	164
A.2.3. Analyses élémentaires	166
A.2.4. Analyse XPS	166
A.2.5. Analyse par MET	169
A.2.6. Conclusion partielle	170
B. Propriétés électrochimiques des matériaux modifiés par greffage de nitro-aryles	172
B.1. Comportement électrochimique en cyclage.....	172
B.2. Caractérisations de l'électrode à différents stades du cyclage.....	173
Conclusion relative au greffage moléculaire	177
Références	179
Conclusion Générale	183

ANNEXES

A. Diffraction des rayons X	189
A.1. Principe de la diffraction sur poudre	189
A.2. Appareillages utilisés.....	193
A.3. La méthode de Rietveld	194
B. Etude en batteries au lithium	197
B.1. Grandeurs et caractéristiques d'une batterie.....	197
B.2. Préparation et assemblage de la batterie.....	197
B.3. Techniques spécifiques d'analyse des mécanismes d'intercalation électrochimique.....	199
B.4. Techniques spécifiques d'analyse des mécanismes d'intercalation électrochimique.....	203
C. Analyses thermogravimétriques et calorimétriques	205
D. Spectroscopie d'impédance	206
D.1. Introduction.....	206
D.2. Principe de la mesure.....	206
D.3. Description des composantes intervenant dans un diagramme de Nyquist.....	207
D.4. Protocole expérimental	208
E. Spectroscopie infrarouge en mode ATR	209
Références	211

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction Générale

L'instabilité du contexte géopolitique, la diminution des réserves de pétrole dans le monde et le changement climatique sont des risques importants qui peuvent peser sur notre économie. Dans ce contexte, la diminution de la consommation d'énergie fossile, et notamment de charbon et de pétrole, est une nécessité afin de limiter la dépendance énergétique de l'Europe (56,2 % dans l'Union Européenne à 25⁽¹⁾) et de répondre au problème mondial du réchauffement climatique.

Pour parvenir à une diminution de la consommation d'énergie fossile, la mise en place progressive d'énergies renouvelables telles que les éoliennes ou les cellules photovoltaïques pour la production électrique, est une solution relativement pertinente en Europe. Dans le contexte plus spécifique de la France, la production d'énergie électrique par le nucléaire a déjà permis de répondre globalement aux deux défis de la sécurité des approvisionnements et de la diminution des rejets de CO₂. A ce jour cependant, aucune solution viable n'a été mise en place pour le secteur des transports qui représentait, en 1998, la moitié de la consommation pétrolière française.

L'utilisation de véhicules électriques est une solution d'avenir pour répondre à ce problème. A ce titre, on note depuis quelques années un important regain d'intérêt de la part des industriels avec notamment la sortie actuelle et à venir de nouveaux véhicules hybrides et tout électrique. A ce titre, la batterie au lithium, qui présente à la fois une forte densité énergétique et un coût de production raisonnable, est en train de s'imposer comme le principal moyen de stockage de l'énergie électrique.

Pour être performants, les matériaux utilisés dans ces batteries doivent présenter diverses caractéristiques comme notamment une bonne capacité massique, un potentiel standard élevé et des conductivités ionique et électronique élevées. Le composé V₂O_{5-α} ou plus précisément son dérivé lithié Li₃V₂O_{5-ω}, a fait l'objet de nombreuses recherches, notamment dans le milieu industriel. Cependant, pour des raisons diverses, les recherches se sont tournées vers d'autres oxydes dont le trivanadate de lithium Li_{1,1}V₃O₈. En effet ce dernier présente des propriétés intéressantes comme sa capacité théorique élevée de 360 Ah.Kg⁻¹.

Des travaux antérieurs⁽²⁾, dont la thèse de S. Jouanneau⁽³⁾ et N. Bourgeon-Martin⁽⁴⁾ effectuées au sein de l'équipe, ont montré que les performances électrochimiques de Li_{1,2}V₃O₈ étaient très dépendantes de la température de synthèse. En effet, pour des

matériaux nanométriques préparés à basse température à partir d'un précurseur gélifié, l'insertion d'ions lithium conduit à une forte capacité initiale mais à une cyclabilité médiocre. Par contre, pour une température de synthèse plus élevée des grains de taille micrométrique sont obtenus. La capacité initiale est alors sensiblement moins élevée mais la tenue en cyclage est excellente.

Dans le cas de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ nanométrique, un certain nombre de travaux ont déjà été effectués pour comprendre quelles sont les raisons de la mauvaise cyclabilité : cependant aucune rationalisation globale n'a été proposée jusqu'à maintenant. Ce manuscrit vise à combler ces lacunes et à proposer des solutions permettant de limiter la perte de capacité en cyclage. Il s'agit d'une approche originale basée sur le greffage moléculaire.

Il s'articule autour de quatre chapitres :

Le chapitre 1 se propose de présenter une revue bibliographique destinée à faciliter la compréhension de ce manuscrit. En particulier, après des remarques générales concernant $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ en tant qu'électrode positive pour batterie au lithium, nous rappellerons les problématiques associées à la perte de capacité en cyclage ainsi que les moyens proposés pour y remédier. Enfin, nous passerons en revue certains aspects relatifs au greffage moléculaire.

Le chapitre 2 s'intéresse à la compréhension des mécanismes responsables de la perte de capacité en cyclage des nanograins de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$.

Le chapitre 3 est voué à la synthèse du matériau $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ à haute surface spécifique dans le but d'exacerber la réactivité interfaciale.

Enfin, le chapitre 4 présente l'étude relative à la modification de surface de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ à haute surface spécifique par greffage moléculaire en employant un sel de diazonium, ainsi que son impact sur la cyclabilité du matériau. **Une autre famille de molécules greffantes a aussi été étudiée lors de ce travail de thèse. Cependant, la protection des résultats par dépôt de brevet n'étant pas encore aboutie, nous avons préféré ne pas rapporter cette étude dans le manuscrit.**

Référence

1. *Le Monde (source Eurostat)* (2008).
2. K. West, B. Zachau-Christiansen, S. Skaarup, Y. Saidi, J. Barker, I. I. Olsen, R. Pynenburg and R. Koksang, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 820 (1996).
3. S. Jouanneau, *Thèse de Doctorat* (2001).
4. N. Bourgeon-Martin, *Thèse de Doctorat*, Nantes (2003).

CHAPITRE 1

Généralités et bibliographie

CHAPITRE 1

Introduction	9
A. Les accumulateurs au lithium	11
A.1. Historique des accumulateurs grand public	11
A.2. Marché et perspectives	12
A.3. Principe de fonctionnement.....	15
A.4. Électrode positive.....	16
A.4.1. Matériau actif.....	16
A.4.2. Composition et architecture de l'électrode composite	18
A.5. Electrolyte	20
A.5.1. Les électrolytes liquides	20
A.5.2. Les électrolytes solides.....	22
B. Bibliographie relative au matériau d'électrode positive $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$	23
B.1. Propriétés et intérêts.....	23
B.2. Structure	23
B.3. Synthèse	24
B.3.1. Réaction à l'état solide	25
B.3.2. Réaction sol-gel	25
B.4. Comportement électrochimique.....	26
B.4.1. Processus d'intercalation du lithium.....	26
B.4.2. Influence des conditions de synthèse	29
C. Perte de capacité associée à l'électrode positive	31
C.1. Modification structurale et physico-chimique du matériau actif	31
C.2. Perte de contact électrique	31
C.3. Formation d'une couche passivante.....	32
D. Modification de surface de matériau	35
D.1. Enrobage	35
D.2. Greffage moléculaire.....	36
D.3. Greffage à partir de sels de diazonium.....	37
Conclusion	41
Références	43

Introduction

Dans ce chapitre sont décrit les rappels bibliographiques nécessaires à la bonne compréhension du travail effectué. La première partie présente le contexte global des accumulateurs au lithium en développant leur historique, leur marché et ses perspectives, leur principe de fonctionnement, et une description de leur principaux composants.

La deuxième partie expose la bibliographie relative au matériau d'électrode positive, $\text{Li}_{1-x}\text{V}_3\text{O}_8$, étudié pendant cette thèse. Après un bref rappel historique, nous présenterons sa structure cristalline, les méthodes de synthèse, les mécanismes d'intercalation des ions Li^+ et enfin son comportement électrochimique en cyclage. Nous préciserons, en particulier, l'influence du mode de synthèse sur la rétention de capacité en cyclage.

La troisième partie s'intéresse à la perte de capacité en cyclage des batteries au lithium. Nous rappellerons quels sont les mécanismes identifiés à ce jour comme responsables de la perte de capacité : les modifications structurale et physicochimique du matériau d'électrode, la formation de couche passivante par dégradation de l'électrolyte et la déconnection des grains de matière active du réseau conducteur de carbone.

Pour terminer, la quatrième partie traite des solutions proposées pour limiter la perte de capacité en cyclage. Les différentes méthodes actuellement employées sont brièvement décrites, puis est développée la solution de protection envisagée lors de ce travail : l'électrogreffage de composés aryles via la réduction de sels d'aryldiazonium. Un rappel bibliographique des mécanismes mis en jeu lors de cette réaction de greffage est ensuite exposé.

A. *Les accumulateurs au lithium*

A.1. Historique des accumulateurs grand public

Les premiers accumulateurs, ou batteries, au plomb, ont été inventés en 1859 par Gaston Planté et sont encore présents aujourd'hui dans les voitures à moteur à combustion interne. Ces accumulateurs, bien que robustes, sont handicapés par des densités d'énergie et des puissances limitées ; c'est la raison pour laquelle d'autres systèmes de stockage de l'énergie ont été envisagés afin d'améliorer les performances. En 1897 et 1909 sont créés respectivement l'électrode de nickel et les accumulateurs nickel-cadmium. Ces derniers offrent de meilleures performances que les systèmes au plomb mais posent des problèmes écologiques, en raison de la toxicité du cadmium. Ils ont ensuite été progressivement remplacés par les accumulateurs nickel-hydrure métallique (Ni-MH) moins toxiques.

L'utilisation de lithium métallique comme électrode négative de générateur électrochimique a été imaginée par Hajek en 1949⁽¹⁾, puis précisée quelques années plus tard dans un brevet français datant de 1957 déposé par Herbert et Ulam⁽²⁾. L'intérêt pour celui-ci était dû à sa forte densité d'énergie en raison de sa faible masse volumique et à son potentiel redox très réducteur. Cependant il a rapidement posé des problèmes de sécurité avec, entre autres, pour origine la formation de dendrites à la surface du métal pouvant conduire à un court-circuit provoquant l'explosion de la batterie. Afin de contourner ce problème, deux axes de recherches ont été développés. Le premier consiste à remplacer l'électrolyte liquide par un électrolyte polymère sec⁽³⁾ (technologie utilisant une électrode de lithium métallique et un électrolyte polymère, dite « lithium polymère »), ou bien par un polymère imprégné d'électrolyte liquide⁽⁴⁾ (technologie au lithium métallique à électrolyte polymère gélifié, dite « lithium gel »), ce qui empêche la croissance de dendrites. La seconde approche consiste à remplacer le lithium métallique par un composé d'insertion^(5, 6) ; ces batteries, nommées « rocking-chair » ou « à ions lithium », apparaissent plus sécuritaires. Si cette technologie « à ions lithium » s'avère la mieux adaptée au marché de l'électronique grand public, l'amélioration de la sécurité s'est faite au détriment des performances. Les systèmes Ni-MH, moins chers, et la technologie « lithium polymère », ayant potentiellement des densités d'énergie plus élevées, demeurent de sérieux concurrents des batteries « à ions lithium » pour les autres applications de type véhicule tout électrique ou hybride.

A.2. Marché et perspectives

En 2007 le marché des accumulateurs est évalué à 1,8 milliards d'unité, soit 4,2 milliards d'euro et une croissance moyenne depuis 1986 de 4,3 %. Trois compagnies japonaises (Sanyo, Matsushita et Sony) et deux coréennes (LG et Samsung) se partagent à elles seules plus de 95 % des ventes de batteries à ions lithium⁽⁷⁾. Ce marché est segmenté en trois technologies majeures : Nickel-Cadmium (Ni-Cd), Nickel Hydrure-Métallique (Ni-MH) et ions lithium (Li-ion). Les batteries au plomb (Lead acid) ne détiennent quasiment aucune part de marché à l'exception de l'automobile ; cependant en terme de valeur celle-ci est loin d'être négligeable puisque pour 1 % de la production de batteries elles représentent 19 % du chiffre d'affaire.

C'est en 1991 que sont commercialisées par Sony, pour la première fois, des batteries intégrant la technologie à « ions lithium ». Cette dernière va rapidement s'imposer dans le paysage des accumulateurs jusqu'à en représenter 63 % de la production (Figure 1) et 50 % de sa valeur (Figure 2) en 2007. Elle doit en partie ce succès à l'avènement de l'électronique portable qui, bien que nécessitant beaucoup d'énergie, présente des contraintes importantes en terme de poids et d'autonomie. Par ailleurs le coût initialement élevé des batteries au lithium est devenu très compétitif par rapport aux autres accumulateurs et de ce fait la majorité des équipements portables en sont maintenant équipés (consoles de jeu, baladeurs, ordinateurs, téléphones...).

Il faut noter que Sony et d'autres fabricants commercialisent des batteries dites lithium « polymère » qui sont en fait des batteries « à ions lithium » mais dont l'électrolyte liquide est emprisonné dans une matrice polymère inerte, le tout formant un gel. Les batteries de type « lithium polymère », malgré leur densité d'énergie théorique plus intéressante, sont moins répandues. Cette technologie n'était commercialisée que par Avestor (ex-filiale d'Hydro-Quebec et d'Anadarko) en Amérique de Nord pour les applications stationnaires. Début 2007 cette société a été rachetée par son concurrent européen, Bolloré-Batscap⁽⁸⁾ et sa production a été réorientée vers le véhicule électrique, tout comme celle de Bastcap. La commercialisation de la B0, un véhicule tout électrique fonctionnant avec des batteries Lithium métal polymère (LMP), est prévue en 2009.

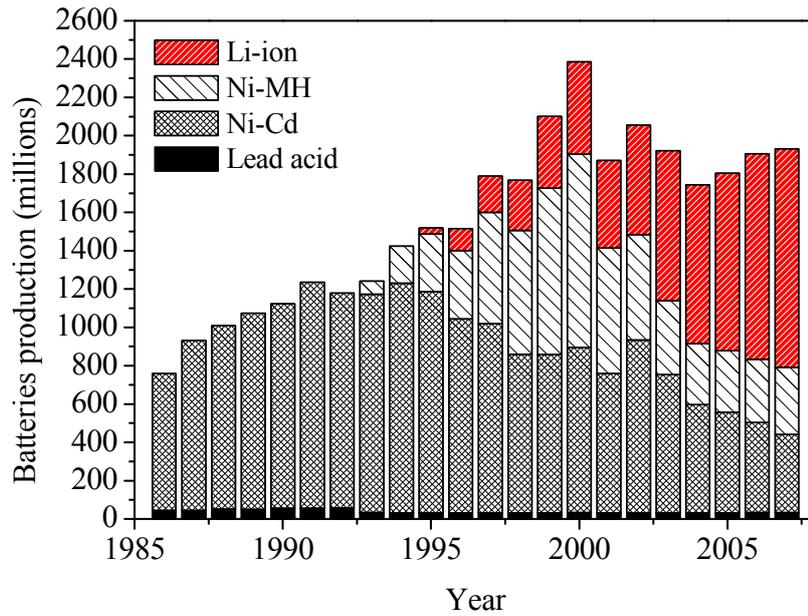


Figure 1 : Quantité annuelle de batteries Li-ion, Ni-MH, Ni-Cd et Lead acid produite de 1986 à 2007⁽⁹⁾.

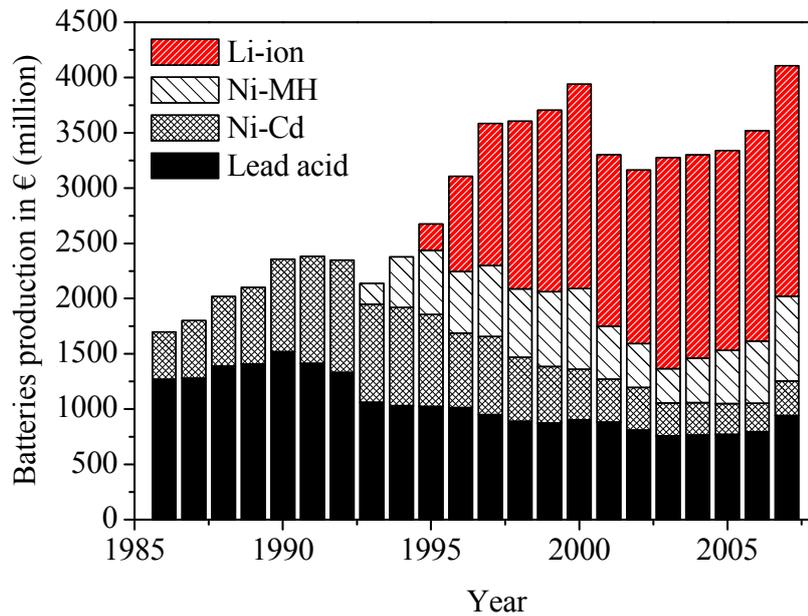


Figure 2 : Evolution du chiffre d'affaire généré par les batteries Li-ion, Ni-MH, Ni-Cd et Lead acid de 1986 à 2007⁽⁹⁾.

Le futur des batteries intégrant les technologies lithium est prometteur. Tout d'abord la demande en électronique portable continue à croître rapidement, ce qui suggère un rythme de croissance futur soutenu. De plus, de nouveaux marchés aux potentiels importants commencent à émerger : celui des énergies renouvelables (qui peuvent demander à stocker l'énergie produite en excès pour la restituer plus tard) et celui des véhicules électriques ou hybrides (à moteur thermique et électrique).

L'idée de munir un véhicule à la fois d'un moteur à essence, d'un moteur électrique et d'un jeu de batteries est ancienne. Dès 1902, la compagnie Krieger de Paris vend une voiture qui comprend un moteur à combustion interne actionnant une génératrice. D'autres rares modèles de voitures à motorisation hybride ont également vu le jour aux États-Unis au début du siècle. À l'époque, les moteurs à essence ne permettaient pas d'accélération importantes et le moteur électrique permettait de palier à ce problème. Il était utilisé pour initier l'accélération du véhicule puis le moteur à essence prenait la relève.

Avec la nécessité de réduire la consommation de carburant et les émanations polluantes, l'idée d'une motorisation hybride connaît un second souffle au cours des années 70. Comme les véhicules « tout électrique » sont limités par leur faible autonomie, l'intérêt est d'utiliser un moteur à combustion interne pour recharger les batteries. Mais il faudra réellement attendre la fin des années 90 pour voir commercialiser en grande série un véhicule hybride.

Toyota a été le premier fabricant à mettre sur le marché européen un véhicule à motorisation hybride : la Prius, une hybride de type « parallèle » donc dotée d'un moteur à essence et d'un moteur électrique pouvant fonctionner simultanément ou séparément. Sa venue sur le marché tend à confirmer l'hypothèse selon laquelle les hybrides sont les véhicules les plus susceptibles de s'imposer comme relève immédiate des voitures à combustion fossiles, d'autant que d'autres constructeurs lui ont emboîté le pas comme Honda (Civic Hybrid), Peugeot-Citroën (la future 308 hybride) ou Ford.

De son côté le marché des voitures tout électriques, après son échec des années 90 (Peugeot Partner), semble reprendre de l'ampleur⁽¹⁰⁾. À côté de la BlueCar de Bolloré-Batscap, Dassault et Heuliez misent aussi sur le tout électrique avec la Cleanova⁽¹¹⁾ ; un véhicule, au choix, tout électrique ou hybride dans lequel la batterie de technologie est de technologie à ions lithium. À noter que La Poste pourrait commander 10 000 véhicules électriques dans les années qui viennent⁽¹²⁾.

A.3. Principe de fonctionnement

Un générateur électrochimique fonctionne en transformant l'énergie chimique en énergie électrique par le biais de réactions électrochimiques aux électrodes, en mettant simultanément en jeu des transferts d'électrons et des modifications chimiques. Une batterie est constituée de deux électrodes appelées négative et positive, baignant dans un milieu électrolytique, c'est à dire une solution contenant des sels dissociés qui assurent le transfert d'ions entre les deux électrodes. Lors de la décharge, la négative est l'électrode où se produit la réaction d'oxydation tandis que la réduction s'effectue à l'électrode positive. Lorsque les réactions chimiques ayant lieu aux électrodes sont irréversibles, on parle de système primaire (ou pile) tandis que lorsqu'elles sont réversibles, on parle de système secondaire ou rechargeable (accumulateur ou batterie). De manière à maintenir la neutralité électrique dans chacune des électrodes, le mouvement d'électrons est simultanément à celui des cations Li^+ (dans le cas d'une batterie au lithium). Lors de la décharge, la réaction d'oxydation qui se produit à l'électrode négative libère des électrons qui sont acheminés par l'intermédiaire d'un collecteur vers le circuit extérieur. Elle libère conjointement un cation Li^+ qui traverse l'électrolyte pour atteindre l'électrode positive. Les électrons et les ions sont ensuite injectés dans le matériau actif de l'électrode positive. Cette réaction de réduction (intercalation) constitue la force électromotrice du courant généré dans le circuit électrique extérieur (Figure 3).

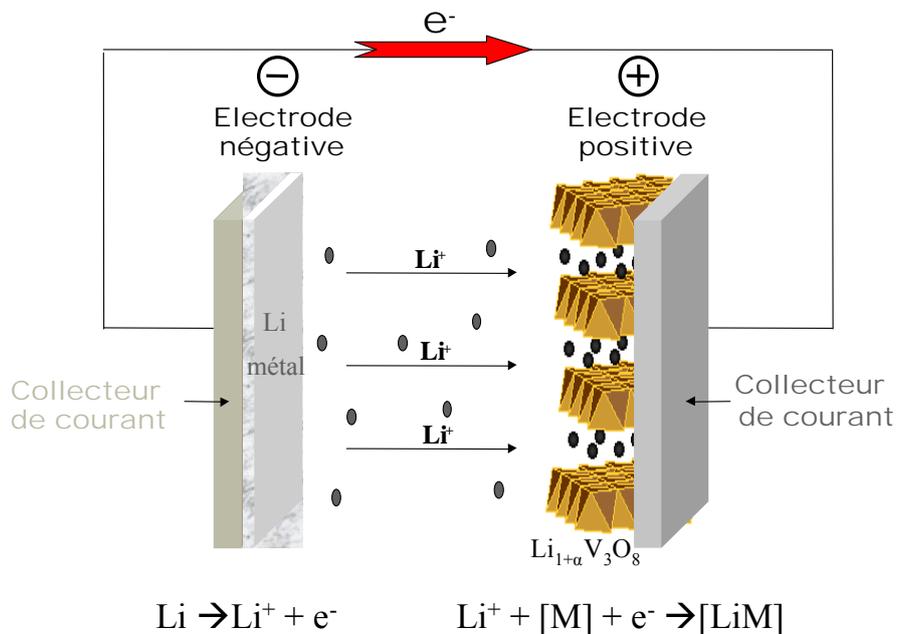


Figure 3 : Schéma représentant une batterie au lithium métallique au cours de la décharge.

La densité d'énergie qu'une batterie peut libérer est fonction à la fois de sa tension et de sa capacité, qui sont liés directement à la chimie du système. La tension d'une batterie est déterminée par la différence de potentiel entre les réactions d'oxydoréduction se produisant simultanément aux électrodes positive et négative. La capacité, souvent exprimée par unité de masse (Ah/kg) ou de volume (Ah/l), représente la quantité d'électricité (c'est à dire le nombre d'électrons transférés ou d'ions intercalés) fournie lors des réactions électrochimiques. Le produit de la capacité et du potentiel moyen au cours de la réduction permet d'obtenir la densité d'énergie exprimée en Wh/kg ou Wh/l. La puissance, qui représente l'aptitude de la batterie à délivrer rapidement son énergie, est exprimée en W/kg ou W/l.

A.4. Électrode positive

A.4.1. Matériau actif

Le choix du matériau utilisé comme électrode positive dépend dans un premier temps de la technologie de batterie considérée. Pour la technologie à ions lithium le matériau d'électrode positive constitue le réservoir initial de lithium, il doit dès le départ contenir suffisamment de lithium pour assurer le bon fonctionnement de la batterie. Par contre pour les batteries au lithium métallique il existe déjà un réservoir de lithium à l'électrode négative ; en conséquence le matériau d'électrode positive ne contient pas nécessairement de lithium. Cependant il doit pouvoir insérer des ions lithium dans sa structure et posséder des cations métalliques susceptibles de se réduire afin de conserver la neutralité électrique. Enfin, pour les batteries constituées d'une négative lithium métal ou ions lithium s'ajoute le problème de stabilité de l'électrolyte en oxydation. Ainsi pour une batterie de type « Lithium-polymère », le potentiel de fin d'oxydation doit être inférieur à 3,6 V vs. Li^+/Li^0 pour ne pas endommager l'électrolyte polymère.

Les sulfures et oxydes de métaux de transition à structure en couches sont particulièrement bien appropriés à l'intercalation réversible du lithium⁽¹³⁾. Les composés LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2 ^(14, 15) et $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 < y < 1$), intercalant le lithium à un potentiel élevé (aux alentours de 4V)⁽¹⁶⁻¹⁸⁾, sont actuellement réservés à la technologie « à ions lithium » puisque déjà lithiés. Les phosphates sont depuis quelque temps très étudiés en raison de leur densité d'énergie attractive, leur faible coût (dans le cas des phosphates de fer) et leur potentiel d'utilisation compris entre 3,4 V et 4 V minimisant la réaction d'oxydation parasite de l'électrolyte liquide. C'est notamment le cas des matériaux LiFePO_4 ⁽¹⁹⁾, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ⁽²⁰⁾ et

$\text{LiVOPO}_4^{(21)}$. Ces matériaux nécessitent néanmoins un enrobage de carbone préalable afin d'assurer un transport électronique efficace depuis le collecteur de courant jusqu'au matériau.

Les oxydes de manganèse de type $\text{MnO}_2^{(22-26)}$ et de vanadium ($\text{V}_2\text{O}_5\text{-}\xi^{(27, 28)}$, $\text{V}_6\text{O}_{13}^{(29)}$, $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8^{(31)}$ et $\text{Cu}_{2,33}\text{V}_4\text{O}_{11}^{(32)}$ présentent un potentiel moyen d'intercalation plus faible (≤ 3 V), évitant ainsi la détérioration de l'électrolyte polymère. Ils apparaissent comme les matériaux d'électrode positive les mieux adaptés dans les configurations « lithium polymère » ou « lithium gel ». Aujourd'hui cependant, seuls $\text{Cu}_{2,33}\text{V}_4\text{O}_{11}$ et $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ sont encore considérés comme prometteurs bien que LiFePO_4 , moins réactif vis-à-vis de l'électrolyte polymère, puisse *in-fine*, être le matériau idoine pour cette technologie.

Les oxydes de vanadium, bien que présentant un coût et une toxicité plus élevés que les oxydes de manganèse, sont très largement étudiés du fait de leur capacité spécifique élevée, de leur très bonne cinétique d'intercalation/désintercalation des ions Li^+ et de leur bonne réversibilité vis à vis de l'insertion/désinsertion. Ces oxydes sont capables d'intercaler réversiblement plus d'un lithium par ion vanadium et sont, à court et moyen terme, de bons candidats pour les batteries « lithium polymère ». Par exemple le composé $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ ($0,1 \leq x \leq 0,25$) peut insérer réversiblement jusqu'à 3,8 lithium par unité formulaire, et présente l'avantage de les insérer sans de trop grandes variations structurales, ce qui est bénéfique en terme de durée de vie ou de tenue en cyclage. Les résultats très prometteurs des travaux antérieurs⁽³³⁾ ont suscité un vif intérêt pour ce matériau.

La Figure 4 résume, sans chercher à être exhaustive, les performances d'un certain nombre de matériaux d'électrode positive, à savoir leur potentiel moyen de fonctionnement par rapport au couple Li^+/Li^0 et leur capacité massique réversible.

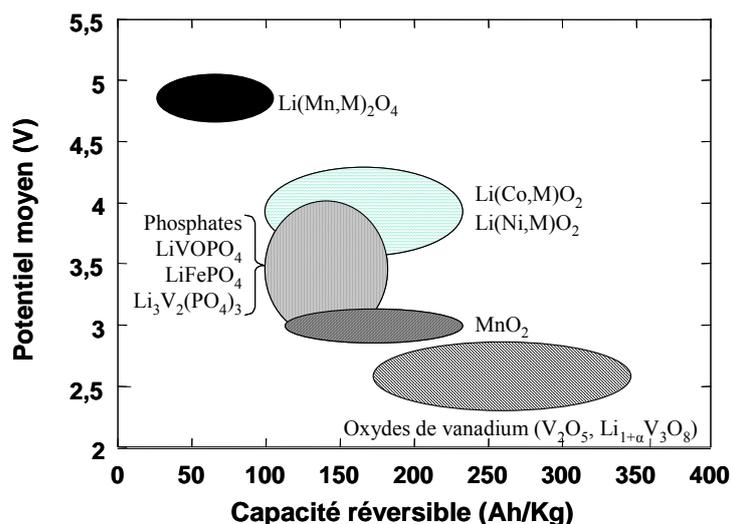


Figure 4 : Schéma représentant les performances (potentiels moyens et capacités) de divers matériaux utilisés comme électrode positive.

A.4.2. Composition et architecture de l'électrode composite

Les matériaux actifs utilisés dans les électrodes positives des batteries au lithium présentent en général une faible conductivité électronique à température ambiante. Du noir de carbone est ajouté pour faciliter l'apport électronique depuis le collecteur de courant jusqu'au matériau actif et un liant polymère assure la bonne tenue mécanique de l'ensemble. Ce type d'électrode est appelé électrode composite.

Pour obtenir une électrode composite performante il faut que la quantité volumique de carbone soit suffisante pour dépasser le "seuil" de percolation électronique. Ce dernier correspond au passage de l'électrode d'un état isolant électrique à un état conducteur. Le phénomène de percolation peut être décrit de manière simple si l'électrode est assimilée à un échiquier bidimensionnel composé de cases blanches (le matériau actif isolant) et noires (le carbone conducteur). Ainsi, si les cases blanches sont aléatoirement remplacées par des cases noires il existe un taux de cases noires minimum au-delà duquel un réseau permettant de traverser l'échiquier se forme (Figure 5) : l'électrode devient conductrice. Il est cependant nécessaire de déterminer le mélange optimal pour que la conductivité soit la meilleure possible sans pour autant diminuer sensiblement les performances électrochimiques (densité d'énergie, ...) ou la tenue mécanique. D'autres paramètres entrent aussi en ligne de compte,

tels que la forme et la taille des grains de carbone (des grains de forme cylindrique ou des fils peuvent, par exemple, améliorer le transport électrique).

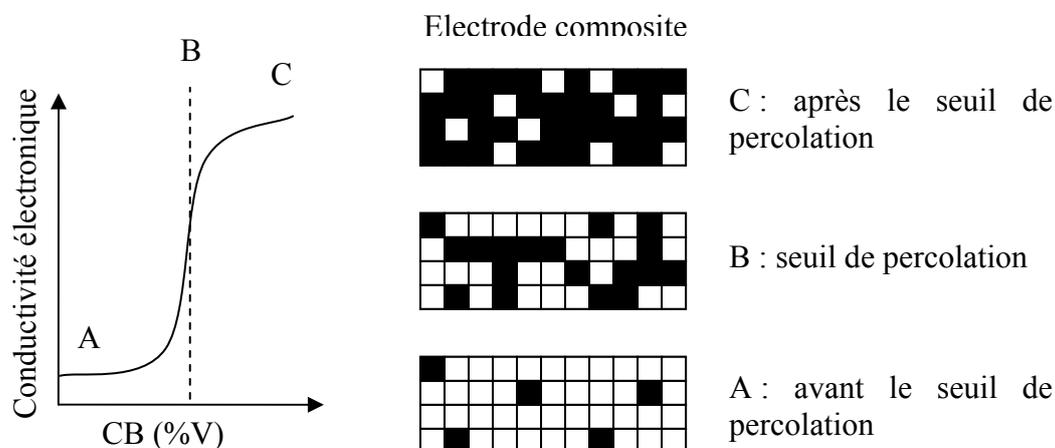


Figure 5 : Schématisation du seuil de percolation dans une électrode composite. Les carrés noirs représentent l'agent conducteur et les carrés blancs le matériau actif.

Dans quelques cas de matériaux très peu conducteurs comme LiFePO_4 ou $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, le simple mélange du matériau actif et du carbone n'est pas suffisant pour assurer un bon fonctionnement de l'électrode. De nouvelles méthodes de synthèse visant à améliorer la qualité du contact carbone – matériau actif en enrobant le matériau actif par un film de carbone⁽³⁴⁾ ont été proposées. Ces méthodes reposent sur l'enrobage des grains du matériau par un précurseur de carbone visqueux (sucrose fondu, résorcinol,...) ; le composite obtenu étant ensuite calciné vers 700°C pour rendre conducteur le carbone formé.

Par ailleurs, il faut noter que l'optimisation des performances électrochimiques de l'électrode positive a été jusqu'à récemment synonyme d'une amélioration des propriétés du matériau, sans s'intéresser à la mise en forme de l'électrode composite. Récemment Bernard Lestriez et Delphine Guy⁽³⁵⁾ (IMN, Nantes) ont proposé une nouvelle approche plus globale liée à la notion d'architecture d'électrode en développant de nouvelles compositions et de nouvelles méthodes de mise en forme de l'électrode composite. En particulier, dans le cadre d'électrodes à base de grains micrométriques de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ des études récentes ont permis de mettre en évidence un gain de capacité de près de 50 % lorsque le processus de mise en œuvre de l'électrode est optimisé⁽³⁶⁾.

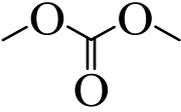
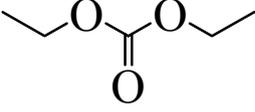
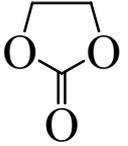
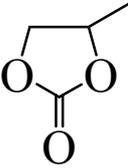
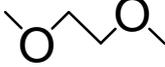
A.5. Electrolyte

L'électrolyte joue un rôle important dans les batteries. D'une part, il permet d'assurer la conduction des ions lithium entre l'électrode négative et l'électrode positive et, d'autre part, sa composition régit les réactions d'interface électrolyte vs. électrode. Le choix de l'électrolyte est ainsi un compromis entre, d'un côté, une bonne conductivité ionique et de l'autre une moindre réactivité (sécurité et durée de vie de la batterie) ; c'est ainsi qu'il existe de très nombreuses combinaisons de solvants, sel de lithium et additifs éventuels pour les batteries à ions lithium^(37, 38).

A.5.1. Les électrolytes liquides

Pour être utilisé dans un électrolyte un solvant doit être :

- stable dans une large gamme de potentiel par rapport au couple Li^+/Li^0 (0 V – 5 V)
- stable thermodynamiquement et cinétiquement
- liquide et stable dans une large gamme de température
- non toxique
- de coût réduit.

Solvant	structure	Constante diélectrique ϵ^a	Viscosité η (mPa.s ⁻¹) ^a	T _{fus} (°C)	T _{eb} (°C)
DMC		3,12	0,6	3	90
DEC		2,8	0,7	-43	127
EC		90	1,9	37	248
PC		65	2,5	-49	242
THF		7,4	0,4	-108	66
DME		7,2	0,5	-58	85

^a à 25°C sauf pour EC à 40°C

Tableau 1 : Quelques solvants utilisés dans les batteries à ions lithium.

Le carbonate d'éthylène (EC) est actuellement le plus utilisé dans la composition de l'électrolyte car il présente une constante diélectrique relativement élevée, qui lui permet de bien dissocier les ions lithium ce qui conduit à une bonne conductivité ionique, et il semble former un film de passivation de relativement bonne qualité⁽³⁹⁾. Cependant à température ambiante il est solide et à l'état liquide sa viscosité est relativement élevée ce qui limite la conduction de l'électrolyte. C'est la raison pour laquelle lui est ajouté un co-solvant, diméthyle carbonate (DMC), diéthyle carbonate (DEC) ou propylène carbonate (PC) ; les deux premiers présentent une viscosité plus faible mais une permittivité diélectrique médiocre alors que le troisième présente une constante diélectrique importante et une température de fusion faible même si sa viscosité reste relativement élevée.

Au solvant et co-solvant doit être ajouté un sel pour assurer une bonne conductivité ionique. Ce sel doit être :

- complètement dissout et dissocié dans le solvant choisi
- très mobile concernant les cations Li^+
- peu mobile concernant les anions
- stable thermiquement et présenter une faible réactivité avec les composants de la batteries
- économique et non toxique.

Il n'existe pas de sel répondant parfaitement à toutes ces conditions. Le choix effectué est en conséquence un compromis entre ces différents paramètres. A ce titre LiPF_6 ⁽³⁷⁾ est le sel de lithium le plus souvent utilisé, LiClO_4 ⁽³⁷⁾ présentant des risques d'explosion au contact de certains composés organiques et LiAsF_6 ⁽³⁷⁾ libérant de l'arsenic que l'on sait toxique. LiBF_4 ⁽³⁷⁾, quant à lui, n'est ni toxique, ni dangereux mais possède une conductivité trop faible pour être considéré comme un bon sel. LiPF_6 présente cependant deux inconvénients majeurs : sa forte réactivité avec l'eau et son instabilité thermique conduisant après décomposition à LiF et PF_5 ⁽⁴⁰⁾.

Des recherches sur des sels plus stables sont actuellement en cours sur des bis(pentafluoroéthylsulfonyl) amidure de lithium (LiBETI)^(41, 42) et les bis(oxalatoborate) de lithium, LiBOB ^(43, 44). Leur meilleure stabilité est cependant contrebalancée par une plus faible conductivité ce qui nuit aux performances de la batterie⁽⁴⁵⁾.

A.5.2. Les électrolytes solides

Des polymères secs comme le polyoxyéthylène (POE), principalement étudiés par Bastcap pour des applications de transport (véhicule électrique) sont plus sûrs de par l'absence de liquide. Ils sont cependant limités pour les applications portables car leur conductivité est trop faible à température ambiante et la température de fonctionnement optimale est aujourd'hui de 80°C ⁽⁴⁶⁾.

B. Bibliographie relative au matériau d'électrode positive $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$

Ce travail de thèse porte sur l'étude du matériau $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ préparé à partir d'un précurseur gélifié. Ce matériau est intéressant comme matériau d'électrode positive pour les batteries LMP car il présente une capacité théorique de 363 mAh.g^{-1} et un potentiel moyen en décharge relativement élevé de $2,7 \text{ V} - 2,5 \text{ V}$ suivant le régime de fonctionnement. Dans cette partie nous présenterons quelques généralités relatives à la structure de $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ ($0,1 \leq x \leq 0,25$), les méthodes de synthèse existantes et les principales caractéristiques de son comportement électrochimique.

B.1. Propriétés et intérêts

En 1946, Flood⁽⁴⁷⁾ étudie les bronzes de vanadium et conclut à l'existence de $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ dont Wadsley mettra en évidence la structure en 1956⁽⁴⁸⁾. De nombreux auteurs ont par la suite considérés que $x = 0$, alors qu'il a été montré qu'il est impossible d'obtenir un composé avec cette stoechiométrie du fait de son fort caractère oxydant⁽⁴⁹⁾. Les analyses XPS mettent ainsi en évidence la présence d'ions V^{5+} et de quelques ions V^{4+} , ces derniers correspondant précisément aux « x » ions lithium en sur-stoechiométrie pour un domaine compris entre $0,1 < x < 0,25$. D'une manière générale, nous utiliserons, par souci d'homogénéité, la formulation $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$, $0,1 \leq x \leq 0,24$ ⁽⁴⁹⁾. La valeur de x sera notée entre parenthèses quand elle est spécifiée par les auteurs.

B.2. Structure

Le trivanadate de lithium $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ ($x = 0,15$), caractérisé par Wadsley⁽⁴⁸⁾, cristallise dans le système monoclinique, dans le groupe d'espace P21/m, avec les paramètres de maille suivants : $a = 6,68 \text{ \AA}$; $b = 3,60 \text{ \AA}$; $c = 12,03 \text{ \AA}$ et $\beta = 107,5^\circ$ et un volume de maille $V = 275,4 \text{ \AA}^3$.

La structure, représentée sur la Figure 6, présente un caractère lamellaire, le lithium se trouvant entre les feuillets $\text{V}_3\text{O}_8^{(1+x)-}$.

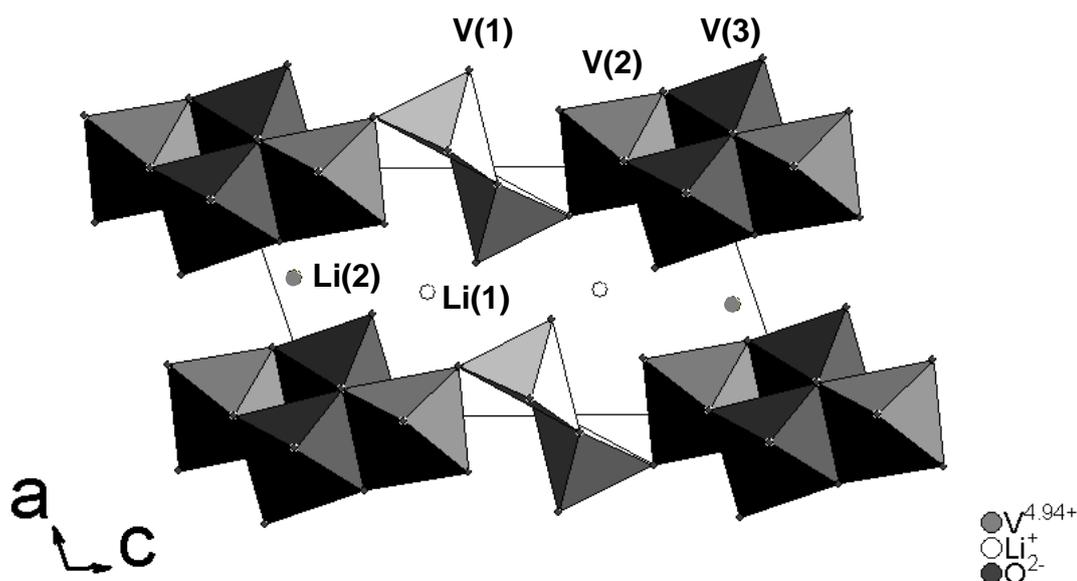


Figure 6 : Projection de la structure de $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ ($x = 0,15$) selon l'axe b montrant les polyèdres VO_6 et VO_5 , la maille élémentaire et les ions Li^+ (cercle blanc : site octaédrique et cercle grisé : site tétraédrique) dans l'espace inter-couches.

Chaque feuillet « $\text{V}_3\text{O}_8^{(1+x)-}$ » est construit à partir d'octaèdres VO_6 (sites V(2) et V(3)) et de pyramides à base carrée VO_5 (site V(1)) distordus formant des unités structurales distinctes. Ces polyèdres s'associent par mise en commun de sommets et d'arêtes ce qui conduit à des feuillets plissés continus de polyèdres VO_n , avec $n = 5$ ou 6 , entre lesquels se trouvent les ions lithium. Au sein des couches $[\text{V}_3\text{O}_8]_n^{(1+x)n-}$, les liaisons V-O sont fortement covalentes, ce qui confère un caractère ionique marqué au lithium, favorisant ainsi sa mobilité.

Les feuillets sont maintenus entre eux par les ions Li^+ localisés dans des sites interstitiels, octaédriques et tétraédriques. Pour une formulation hypothétique $\text{Li}_1\text{V}_3\text{O}_8$ avec $x = 0$, les ions Li^+ occupent les sites octaédriques Li(1). Pour $x > 0$, les x ions lithium supplémentaires occupent une partie des sites tétraédriques Li(2) selon Benedek⁽⁵⁰⁾ *et al.* et S. Jouanneau⁽⁴⁹⁾.

B.3. Synthèse

Plusieurs méthodes de synthèse de $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ sont décrites dans la littérature. Ci-après nous avons développé deux d'entre elles ; à savoir la voie céramique et la voie sol-gel.

B.3.1. Réaction à l'état solide

Le matériau peut être obtenu en chauffant un mélange de Li_2CO_3 et $\text{V}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$, dans un rapport stœchiométrique Li/V variant de 1/3 à 1,2/3 selon les auteurs, à haute température (supérieure à la fusion qui a lieu vers 600°C) sous air, pendant 24 h, avec éventuellement des interruptions pour broyer^(48, 51, 52). Le diagramme de diffraction X du composé obtenu à 650°C présente une très forte orientation préférentielle d'après Dai⁽⁵³⁾ et le matériau se présente sous forme de cristaux^(51, 54). S. Jouanneau⁽⁴⁹⁾ et N. Bourgeon⁽⁵⁵⁾ ont préparé une série de composés $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ dans la gamme de température $450\text{-}650^\circ\text{C}$ et ont montré que la température optimale pour obtenir une capacité assez élevée et une bonne cyclabilité est de 580°C .

B.3.2. Réaction sol-gel

A la place de la méthode de synthèse conventionnelle à haute température conduisant à la phase cristallisée, une technique en solution produisant une forme hydratée mal cristallisée a été proposée par Pistoia⁽⁵⁶⁾ et améliorée par West⁽³³⁾. Un des avantages de cette méthode est la possibilité d'obtenir des matériaux avec des températures de traitement thermique plus basses que celles employées pour les synthèses à l'état solide. Cette méthode est présentée dans la littérature pour $x = 0$ ⁽⁵⁶⁾ comme suit :

$\text{V}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$ est ajouté lentement et sous agitation à une solution aqueuse de LiOH ^(33, 56). Les concentrations initiales respectives de $\text{V}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$ et de LiOH sont de $0,75 \text{ mol.l}^{-1}$ et de $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$. Le mélange est maintenu à 50°C sous azote pour faciliter la dissolution de $\text{V}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$ et éviter la carbonatation de LiOH ⁽⁵⁶⁾. *In fine*, un gel rouge foncé est obtenu après 24 heures.

Au cours de sa thèse, Matthieu Dubarry⁽⁵⁷⁾ a montré que le gel synthétisé en milieu aqueux était constitué de deux composantes ; l'une solide et l'autre liquide. La composante solide provient de la transformation puis de la condensation des acides décavanadiques en une phase de type Héwettite, selon le mécanisme global suivant :



La composante liquide est, quand à elle, composée d'acides décavanadiques et d'ions Li^+ . Lors de l'opération de séchage à température ambiante, cette dernière se transforme en décavanadate de lithium alors que la composante solide n'évolue pas. Pendant le traitement thermique final, la phase solide garde sa structure de type $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ avec trois

transformations de phases successives liées au départ de molécules d'eau⁽⁵⁹⁾. Par contre, les décavanadates issus de la phase liquide se transforment en hydrates de type Héwettite qui se déshydratent pour donner la phase finale anhydre⁽⁵⁹⁾. Finalement, la phase $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ anhydre commence à apparaître à 190°C pour la composante liquide et à 220°C pour la composante solide.

La phase préparée à 350°C présente un diagramme de diffraction des rayons X caractéristique de $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ mais moins bien cristallisé que celui obtenu après traitement thermique à 650°C par synthèse céramique⁽⁵⁶⁾. Au cours de sa thèse, Matthieu Dubarry⁽⁵⁷⁻⁵⁹⁾ a optimisé ce processus permettant d'obtenir des nanoaiguilles de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ (60 nm × 60 nm × 300 nm) bien cristallisées mais fortement agglomérées.

Différentes variantes de la méthode sol-gel ont été mises au point. Il est ainsi possible de diminuer le temps de réaction en utilisant H_2O_2 ⁽⁵⁷⁾ et ou encore, la synthèse du gel peut être effectuée dans d'autres milieux comme CH_3OH ^(60,61).

B.4. Comportement électrochimique

La comparaison quantitative des comportements électrochimiques intrinsèques décrits dans la littérature pour des composés $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ préparés dans des conditions différentes est extrêmement difficile, voire impossible, de par les descriptions souvent incomplètes des conditions expérimentales (composition, masse, surface et composition des électrodes composites, régime de cyclage, etc...) et de certaines caractéristiques des matériaux (surface spécifique, taille moyenne des grains, répartition en taille des grains, etc...).

Dans cette partie, nous essaierons de dégager certaines tendances, tout en sachant que les comparaisons de performances électrochimiques resteront très qualitatives.

B.4.1. Processus d'intercalation du lithium

Les études diffèrent pour la plupart quant au nombre d'ions lithium insérés réversiblement au cours du premier cycle. Selon West, il est possible d'insérer les ions lithium jusqu'à une composition proche de $\text{Li}_5\text{V}_3\text{O}_8$ comme le montre la Figure 7⁽³³⁾. Ce résultat est en accord avec les prédictions structurales de Picciotto⁽⁵⁴⁾ qui montre que l'intercalation maximale dans $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ est limitée par la composition (composition d'une structure de type NaCl stœchiométrique) et non par le taux de réduction maximum du vanadium en ions V^{III} ou V^{II} .

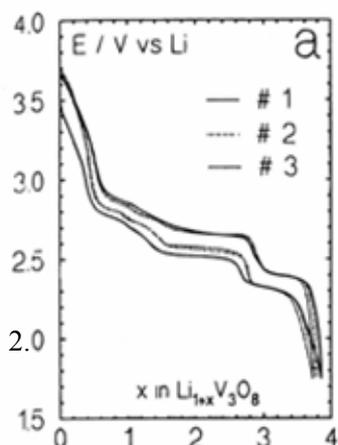


Figure 7 : Courbes de réduction-oxydation lors des trois premiers cycles de $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ ($x = 0$) préparé par atomisation du gel puis traitement thermique à $350\text{ }^\circ\text{C}$ (électrolyte $\text{LiPF}_6\text{-EC-DEC}$ à $25\text{ }^\circ\text{C}$, 23h/x)⁽³³⁾.

Cette insertion théorique de quatre ions lithium dans la structure entraîne des transformations structurales. Kawakita⁽⁶²⁾ a contribué à la compréhension des mécanismes d'intercalation grâce à la caractérisation de l'évolution des paramètres de maille de $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ en fonction de la valeur de x (lithiums insérés chimiquement ou électrochimiquement), à température ambiante (Figure 8).

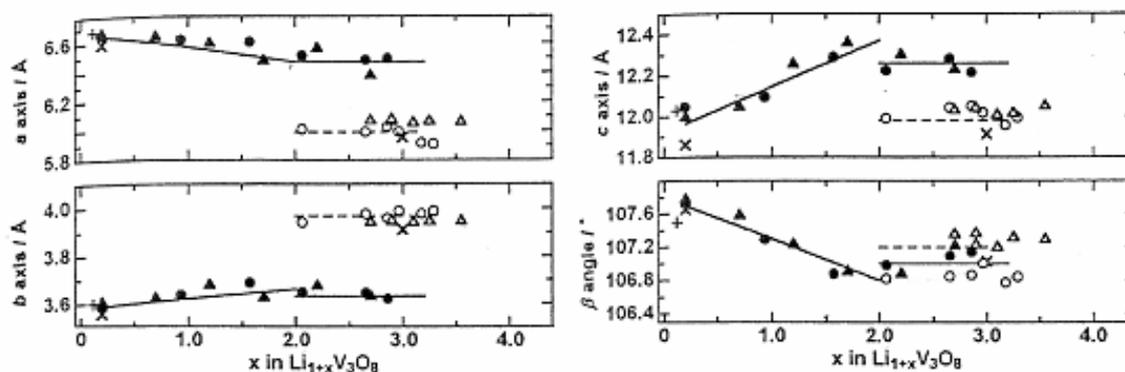


Figure 8 : Evolution des paramètres de maille en fonction de x . (O et ● : composés obtenus chimiquement, Δ et \diamond : composés obtenus électrochimiquement, + : composés étudiés par Wadsley⁽⁴⁸⁾, X : composés étudiés par Picciotto⁽⁵⁴⁾).

Ce mécanisme fait apparaître une première solution solide, suivie d'un changement de phase dans le domaine de composition $\text{Li}_3\text{V}_3\text{O}_8\text{-Li}_4\text{V}_3\text{O}_8$, intervenant à $2,65\text{ V}$ et une dernière étape de lithiation allant jusqu'à $\text{Li}_5\text{V}_3\text{O}_8$ (Figure 9).

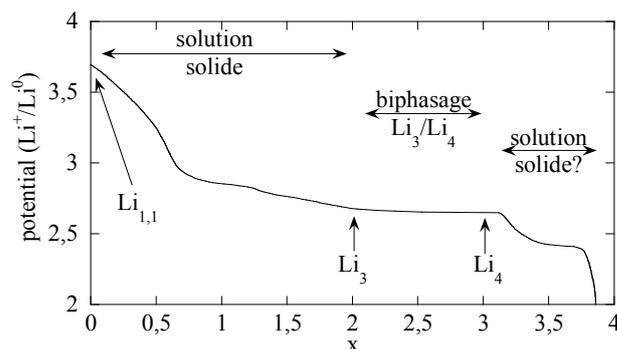


Figure 9 : Courbe idéalisée du mécanisme d'intercalation des ions lithium dans $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$.

Le mécanisme d'intercalation du lithium a été précisé récemment par N. Bourgeon⁽⁵⁵⁾. La Figure 10 montre la courbe de capacité incrémentale et de composition en lithium en fonction du potentiel au premier cycle d'un matériau synthétisé à 350°C par voie sol-gel.

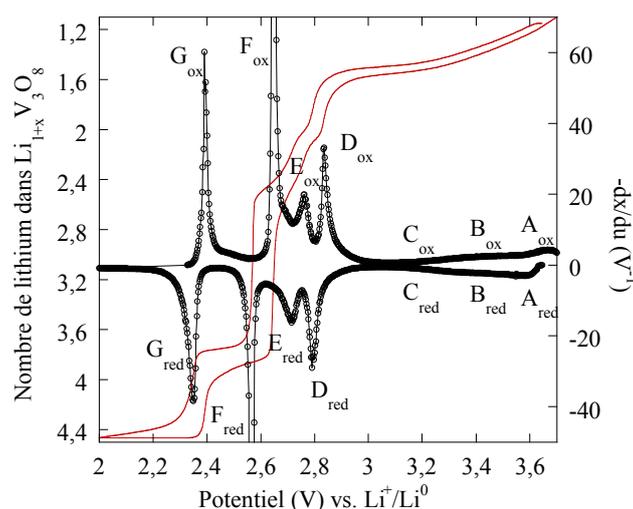


Figure 10 : Capacité incrémentale et nombre d'ions lithium intercalés au premier cycle d'un matériau synthétisé à 350 °C par voie sol-gel, obtenues en mode PCGA (Potentiodynamic Cycling with Galvanostatic Acceleration) en utilisant des pas de 1,25 mV et un courant limite correspondant à 1 Li / 100 h.

Des calculs de structure électronique par la méthode DFT effectués par Benedeck⁽⁵⁰⁾ et au laboratoire⁽⁴⁹⁾, ont montré que pour $\text{Li}_{1,0}\text{V}_3\text{O}_8$, le lithium se situe dans un site octaédrique (Oh) Li(1) et que l'intercalation de 0,5 ions lithium s'effectue dans deux sites tétraédriques (Td) Li(2) et Li(6) (Figure 9). Cependant l'intercalation de lithium entre 3,7 et 3,0 V dans $\text{Li}_{1,2}\text{V}_3\text{O}_8$ fait intervenir trois processus notés A, B et C. Ces processus ont été

précédemment décrits comme une seule solution solide dans la littérature⁽⁶²⁾. Par conséquent, il semble que l'énergie d'intercalation des ions lithium doit être associée non pas à celle d'un des sites cristallographiques mais à une distribution spécifique de ces sites cristallographiques Oh et Td. Ces résultats ont été confirmés par une étude RMN du solide réalisée par N. Dupré *et al*⁽⁶³⁾.

L'intercalation se poursuit par deux phénomènes D et E vers 2,8 et 2,7 V, respectivement. Les expériences de RMN du solide (⁷Li, ⁵¹V)⁽⁶³⁾ ont montré qu'une transition métal-isolant s'opérait lors du processus à 2,8 V associée à l'intercalation désintercalation de 0,5 ions Li⁺. Le processus E correspond aussi à l'intercalation désintercalation de 0,5 ions Li⁺. Cependant, la réponse électrochimique ne permet pas de déterminer s'il s'agit d'une transformation de phase ou d'une intercalation monophasée avec interactions attractives.

Le processus F correspond à une transformation de phase structurale entre Li₃V₃O₈ et Li₄V₃O₈. Il est parfaitement décrit dans la littérature tant d'un point de vue structural qu'énergétique⁽⁵⁴⁾.

Un dernier processus, noté G, est initié à 2,37 V. Il conduit après l'insertion d'un ion lithium supplémentaire à la composition Li₅V₃O₈. Pour toutes les raisons décrites, il n'est pas ou peu observé dans le cas d'un matériau présentant des tailles de grains micrométriques sauf pour des régimes très lents (typiquement correspondant à 1 Li⁺ inséré en 100 h). Par contre pour un matériau présentant des grains nanométriques (Figure 10) il y a intercalation - désintercalation d'environ 0,5 ion lithium. L'intensité de ce processus semble donc être dépendante de la taille des grains (ou cristallites), ce qui suggère que la cinétique d'intercalation est relativement lente. Ce processus a été précédemment décrit dans la littérature comme intervenant en solution solide⁽⁶²⁾. Cependant N. Bourgeon⁽⁵⁵⁾ propose, au vu de la position relative des pics de réduction et d'oxydation, que ce processus est en fait constitué d'une transformation de phase du premier ordre suivie d'une solution solide (recouvrement d'une partie des pics d'oxydation et de réduction).

B.4.2. Influence des conditions de synthèse

La littérature montre la grande importance des conditions de synthèse sur le comportement électrochimique de Li_{1+x}V₃O₈^(31, 33, 53, 60-62, 64-75). S. Jouanneau a proposé, au cours de sa thèse⁽⁴⁹⁾, que ces paramètres peuvent se résumer à un effet de la morphologie. Plusieurs matériaux de composition Li_{1,1}V₃O₈ ont été préparés à différentes températures, en faisant varier la nature des précurseurs ainsi que le type de broyage. Un matériau préparé à

350°C (par synthèse sol-gel, noté SG350) présente une capacité initiale élevée (Figure 11a) mais une mauvaise tenue en cyclage associée à la faible taille des grains (Figure 11c). Le matériau préparé à 650°C présente des bâtonnets de taille micronique et une bonne cyclabilité, mais une capacité beaucoup plus basse liée à l'augmentation trop importante du volume des grains. Un optimum a été trouvé pour un matériau préparé par traitement thermique à 580 °C pendant 10 h (par synthèse directe à l'état solide, noté SD580) avec une capacité stable en cyclage de 180 mAh.g⁻¹ (Figure 11a) liée à des grains en forme de bâtonnets de taille micronique (Figure 11b). L'objectif de cette étude étant, dans un premier temps, de comprendre l'origine de la perte de capacité en cyclage de nanograins de Li_{1,1}V₃O₈, SG350 sera le matériau de référence de ce travail.

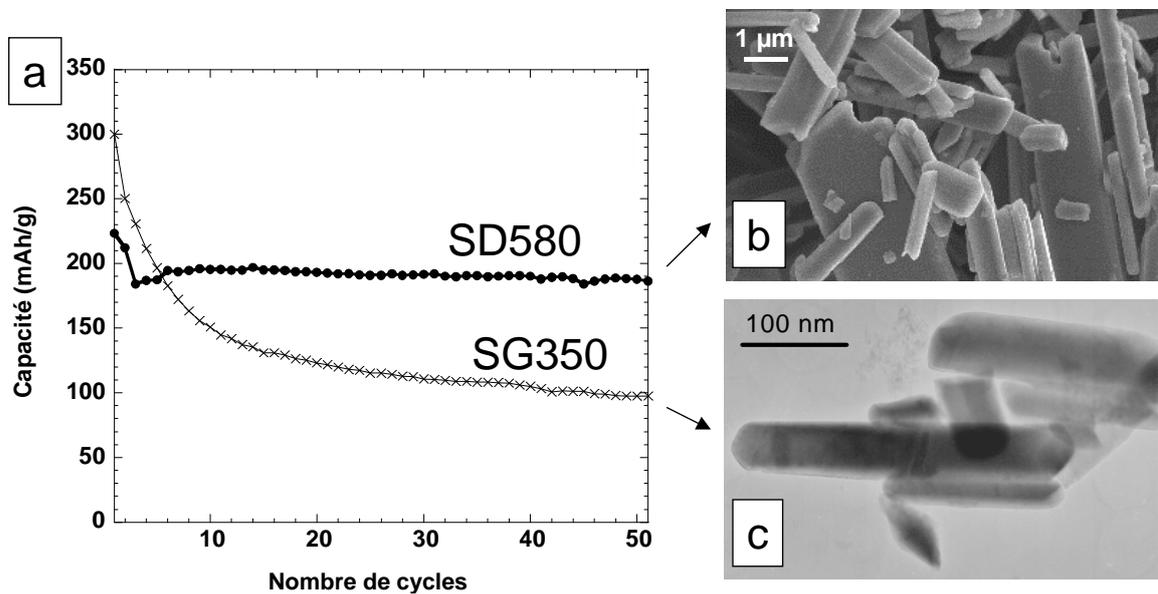


Figure 11 : Capacité en fonction du nombre de cycles de Li_{1,2}V₃O₈ traité à 580 °C (SD580) et à 350 °C (SG350) au régime correspondant à l'intercalation de 1 Li/2,5 h en réduction et de 1 Li/5 h en oxydation et images MEB de (b) SD580 et (c) SG350, selon S. Jouanneau⁽⁴⁹⁾.

C. Perte de capacité associée à l'électrode positive

De nombreux mécanismes peuvent expliquer la perte de capacité en cyclage d'un matériau d'électrode positive tel que $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$. Sans chercher à être exhaustif nous avons répertorié quelques uns d'entre eux.

C.1. Modification structurale et physico-chimique du matériau actif

Nous nous proposons ici d'illustrer à partir de deux matériaux de référence, LiMn_2O_4 et LiCoO_2 , l'effet des modifications structurales et physicochimiques du matériau actif sur la perte de capacité en cyclage. Lors de l'utilisation de la batterie le matériau actif peut, en effet, subir de nombreuses modifications réversibles ou non que ce soit en volume ou en surface⁽⁷⁶⁾. L'un des changements les plus spectaculaires a été mis en évidence pour les électrodes composées du matériau LiMn_2O_4 .

Lors du cyclage LiMn_2O_4 peut se transformer en une phase stable MnO_2 avec le départ d'ions Mn^{3+} par dissolution⁽⁷⁶⁾. L'intercalation des ions lithium dans MnO_2 conduit par la suite à LiMnO_2 électrochimiquement inactif. Par ailleurs, lors d'une réduction du matériau en dessous de 3,5 V, une distorsion de type Jahn-Teller^(77, 78) apparaît. Cette distorsion conduit elle aussi à une dissolution de la spinelle. Plus récemment Lee *et al.*⁽⁷⁹⁾ ont montré que la dissolution n'était responsable que de 30 % de la perte de capacité en cyclage et suggèrent que la forte expansion volumique de la maille élémentaire au cours des nombreux cycles d'oxydation-réduction conduit à un changement structural altérant fortement la cyclabilité.

A la différence de LiMn_2O_4 , LiCoO_2 présente une bien plus grande stabilité en cyclage. Cependant la dissolution d'ion Co^{2+} est aussi observée lorsque le potentiel dépasse 4,2 V⁽⁸⁰⁾. Les ions Co^{2+} dissous se déposent sur l'électrode négative de lithium où ils sont réduits. Il est ainsi possible de corrélérer la quantité de cobalt en surface de l'électrode négative à la perte de capacité. Dans des conditions plus sévères de cyclage (2,5 V - 4,35 V)⁽⁸¹⁾, les contraintes internes entraînent la création de nombreux défauts structuraux dans les grains qui seraient, selon les auteurs, responsables de la perte de capacité en cyclage.

C.2. Perte de contact électrique

La perte de contact entre la matière active et le réseau conducteur de carbone peuvent être à l'origine de la perte de capacité en cyclage, celle-ci limitant / empêchant l'injection des

électrons et donc l'insertion de lithium. La cause qui peut être évoquée est une forte variation du volume du matériau actif provoquant une déconnection des grains en cyclage⁽⁸²⁾.

C.3. Formation d'une couche passivante

La formation d'une couche passivante à l'interface d'une électrode est aujourd'hui bien connue^(83, 84). Celle-ci a pour origine la décomposition de l'électrolyte et peut avoir deux impacts majeurs :

- Le premier est un rôle protecteur, la formation de la couche empêchant la décomposition ultérieure de l'électrolyte. C'est le cas des électrodes négatives comme celle à base graphite.
- Le second est un rôle d'« isolation » électrique des grains vis-à-vis de l'électrolyte ou/et du réseau conducteur de carbone. Lorsque l'épaisseur de la couche est trop importante les performances de la batterie se dégradent.

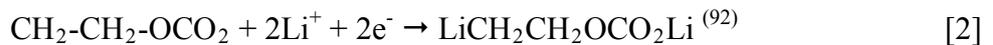
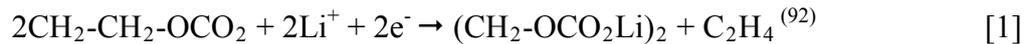
Le concept d'une interface passivante entre le lithium métallique et l'électrolyte non aqueux fut envisagé par Peled. Celle-ci est issue de la réaction spontanée entre l'électrolyte et le lithium ; ses propriétés étant celle d'un électrolyte solide elle a été dénommée « Solid Electrolyte Interface » (SEI). Par la suite, il a été démontré que cette couche se forme sur le graphite lithié utilisé pour la technologie Li-ion et qu'elle a des effets positifs sur la réversibilité lorsque l'électrolyte contient EC⁽⁸⁵⁾. Malgré de nombreuses études, l'interface électrolyte - électrode négative reste cependant mal comprise et les mécanismes mis en jeu font encore aujourd'hui l'objet de discussions. Il y a cependant consensus pour estimer que la décomposition réductrice de l'électrolyte par le matériau d'électrode négative est à l'origine de la formation d'une SEI.

Du côté de l'électrode positive, la formation de la SEI a longtemps été négligée⁽⁸⁶⁾ mais depuis quelques années les réactions d'interfaces au niveau de l'électrode positive font l'objet d'un intérêt croissant⁽⁸⁶⁻⁸⁹⁾. Pour de nombreux matériaux d'électrode positive la dégradation de l'électrolyte semble être une cause importante de la perte de capacité. Ainsi les produits de décomposition forment une couche organique ou/et inorganique qui tend à isoler les grains de matière active du réseau conducteur de carbone⁽⁸⁸⁾. Cette augmentation de la résistivité peut notamment être observée par impédances complexes. Ainsi en cellule à trois électrodes, la formation d'une couche résistive électronique et conductrice ionique se traduit sur le

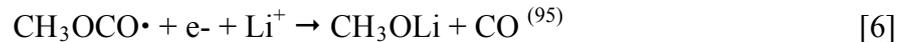
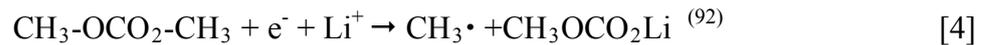
diagramme d'impédance par la formation d'un arc de cercle supplémentaire en représentation de Nyquist qui peut atteindre plusieurs centaines d'ohms^(90, 91).

A l'origine de la décomposition de l'électrolyte plusieurs réactions sont envisagées. Voici quelques exemples de réactions de réduction envisageables des composantes EC et DMC d'un électrolyte.

EC :



DMC :



Les produits de la dégradation de EC et DMC sont supposés présenter une relativement bonne conductivité ionique.

Par ailleurs, LiPF₆ peut se dissocier spontanément en température selon la réaction :



Le composé LiF, lorsqu'il est présent majoritairement, donne un caractère très résistif à la couche⁽⁹⁶⁾. Il peut être un élément majeur expliquant la dégradation des performances électrochimiques.

PF₅ peut à son tour être réduit suivant la réaction :

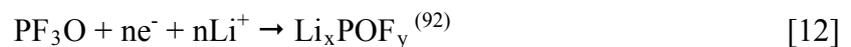
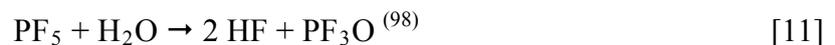


De plus, l'électrolyte contient toujours des traces d'eau, soient inhérentes à sa préparation, soient provenant des constituants de l'électrode : eau structurale ou fortement

adsorbées. De l'eau peut aussi se former dans la batterie pendant le cyclage, ainsi il est supposé que certaines espèces issues de la réaction de réduction de l'électrolyte peuvent s'oxyder pour former des protons. Ces protons réagiraient ensuite avec Li_2CO_3 selon la réaction :



En présence de traces d'eau les produits de réactions précédents peuvent évoluer selon les réactions suivantes :



L'acide fluorhydrique formé lors de cette étape favorise la dissolution du matériau actif.

Au contraire de l'électrode négative, l'électrode positive est supposée se trouver à un domaine de potentiel où l'électrolyte est thermodynamiquement stable. Pour expliquer la formation d'une couche sur l'électrode positive différentes hypothèses sont discutées.

La première suggère que les constituants de la couche proviennent d'éléments issus de la réaction à l'interface de l'électrode négative, dissous et transportés par l'électrolyte jusqu'à l'électrode positive où ils se redéposeraient. La formation de la couche est dans ce cas indépendante de la formulation de l'électrode positive.

Une deuxième explication est liée à l'action de l'acide de Lewis PF_5 , dans le cas d'un électrolyte de type LiPF_6 . Cet acide, toujours présent en équilibre avec LiPF_6 , est supposé pouvoir dégrader l'électrolyte par attaque de celui-ci. Dans ce cas, la substitution du sel LiPF_6 par un sel plus stable devrait empêcher ou limiter la formation de la couche.

Enfin Aurbach propose dans le cas des oxydes, que la dégradation puisse être liée au matériau actif lui-même. Tous les oxygènes de surface présentent un caractère nucléophile. Lorsque l'électrolyte est mis en présence de ces derniers, l'attaque nucléophile des oxygènes de surface sur l'électrolyte entraîne la formation d'une couche organique. La neutralisation de ces sites pourrait empêcher la dégradation de l'électrolyte et donc la formation de la couche.

D. *Modification de surface de matériau*

Nous avons vu au paragraphe C.2 que la dégradation des propriétés électrochimiques de l'électrode positive peut être, dans certaines conditions, associée à la formation d'une couche passivante. Cette dernière pouvant provenir de réactions entre le matériau actif et l'électrolyte. Une solution consiste à former une barrière physique entre ces deux constituants.

D.1. Enrobage

L'aspect le plus traité est sans conteste l'enrobage des grains de matière active par un matériau inorganique électrochimiquement non actif (Al_2O_3 ^(99, 100), MgO ⁽¹⁰¹⁾, ZrO_2 ⁽¹⁰²⁾, ZnO ⁽¹⁰³⁾, AlPO_4 ⁽¹⁰⁴⁻¹⁰⁶⁾, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ⁽¹⁰⁷⁾...etc) ou actif ($\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ⁽¹⁰⁸⁻¹¹⁰⁾, $\text{LiNi}_{1-x}\text{CoO}_2$ ⁽¹¹⁰⁾). D'autres études ont été réalisées sur l'enrobage par des éléments organiques parmi lesquels le carbone⁽¹¹¹⁾, et des polymères électroactifs (poly(3,4-ethylenedioxy) thiophène ou PEDOT⁽¹¹²⁾ et polypyrrole ou Ppy^(113, 114)) ou non électroactif (poly(diallyldimethylammonium chloride)⁽¹¹⁵⁾). Ces travaux font état d'améliorations significatives quant à la tenue en cyclage et à la capacité réversible.

D'une manière générale, les couches d'enrobage telles que MgO ⁽¹⁰¹⁾, Al_2O_3 ^(99, 100), ZrO_2 ⁽¹⁰²⁾, ZnO ⁽¹⁰³⁾, AlPO_4 ⁽¹⁰⁴⁻¹⁰⁶⁾ et $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ⁽¹⁰⁷⁾ évitent le contact entre l'électrolyte et le matériau actif. En conséquence, la décomposition de l'électrolyte en film passivant est limitée et en retour l'attaque des espèces électrolytiques favorisant la dissolution telles que HF est diminuée. Certains points restent cependant controversés. Ainsi la nature cristalline de l'interface, qui peut être soit une juxtaposition des deux phases enrobé et enrobante, soit une solution solide résultant de la diffusion atomique des constituants pendant le recuit, diffèrent selon les publications. Par ailleurs, selon Cho⁽¹¹⁶⁾ il existerait une corrélation entre les propriétés de dureté des oxydes enrobants et la tenue en cyclage de LiCoO_2 enrobé suivant l'ordre $\text{B}_2\text{O}_3 < \text{TiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{ZrO}_2$. L'équipe de J. Dahn⁽¹¹⁷⁾ contredit ces résultats. En effet leurs travaux montrent que la tenue en cyclage est indépendante de la nature de ces oxydes et que le traitement thermique nécessaire à la formation du matériau enrobé final contribue à lui seul pour la majorité des améliorations observées. En fait la surface des grains non enrobés se dénaturerait par réaction à l'humidité ambiante pendant le stockage. Il y aurait formation d'espèces de surface causant la perte de capacité en cyclage. Ces dernières sont éliminées pendant le traitement thermique final. Enfin on peut noter que l'enrobage peut être également attrayant d'un point de vue sécuritaire puisque certaines couches enrobantes telles que

LiMn_2O_4 ⁽¹¹⁸⁾ ont pour effet d'augmenter la température de l'exotherme d'emballage thermique.

D.2. Greffage moléculaire

L'approche que nous avons développée dans cette thèse est radicalement différente car son principe ne consiste pas à former une barrière interfaciale. Il est en effet question de neutraliser uniquement les sites réactifs / catalytiques responsables de la décomposition des électrolytes liquides et polymères par greffage moléculaire spécifique des sites réactionnels de surface de la matière active.

Le greffage est utilisé dans l'industrie pour modifier la nature du substrat par attache covalente de groupements organiques. La réaction est souvent opérée par électrogreffage soit en oxydation, cas des amines⁽¹¹⁹⁾ ou des carboxylates⁽¹²⁰⁾, soit en réduction, cas de sels de diazonium⁽¹²¹⁾. Dans le cas des sels de diazonium, la réduction électrochimique de ceux-ci conduit au greffage de groupe aryles pour lesquels l'énergie de liaison est de l'ordre de 25 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 70 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sur du Si ⁽¹²²⁾ par exemple. La plus importante application industrielle des sels de diazonium a été réalisée par la société Cabot Corp. qui commercialise des noirs de carbone greffés pour les encres d'imprimantes, les vernis automobiles et les écrans d'ordinateurs. En France, la société Alchimer utilise les méthodes d'électrogreffage de sels de diazonium (eGTM) pour recouvrir des stents (ressorts introduits par exemple dans les artères pour dilater une artère rétrécie (sténosée)). Le but est de recouvrir ceux-ci d'une couche de polymères de quelques nanomètres dans laquelle est imprégnée une substance active qui prévient le resténose. Dans le cas des sels de diazonium, le greffage spontané d'oxyde⁽¹²³⁾ peut s'effectuer à condition que le potentiel du substrat soit inférieur ou égal à 0 V vs. SCE (Saturated Calomel Electrode : $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}$), soit 3,2 V vs. Li^+/Li^0 .

A ce jour, deux articles seulement relatent l'intérêt du greffage vis-à-vis des propriétés électrochimiques d'un matériau d'électrode. Le premier concerne le greffage de Ppy (polypyrrole) à la surface de LiFePO_4 préalablement enrobé par une couche nanométrique de carbone⁽¹²⁴⁾. Cependant, le but était d'accroître la cinétique globale de l'électrode et aucune attention n'a été portée à la réactivité de surface. Par contre, dans un article très récent Pan *et al.*⁽¹²⁵⁾ viennent de montrer que le greffage de groupements nitrophényles à la surface de graphite naturel permet d'améliorer la tenue en cyclage. La présence de ces groupements diminuerait la quantité de molécules de solvant cointercalées et réduirait la surface de contact

avec l'électrolyte. Par ailleurs, la SEI apparaît de plus faible épaisseur et rend le transfert de charge plus facile.

Au cours de ce travail de thèse la surface des nanoaiguilles de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ a été modifiée par des groupements nitro-aryles. Dans le paragraphe qui suit, l'état de l'art propre à ce type d'agent greffant a donc été développé.

D.3. Greffage à partir de sels de diazonium

La modification de la surface du carbone par réduction électrochimique des sels de diazonium a été étudiée par Pinson et Savéant^{(121), (126)} au début des années 90. Il a par la suite été démontré qu'il est également possible de réduire les groupements diazonium sur un substrat métallique⁽¹²⁷⁾ ou semi-conducteur⁽¹²⁸⁾.

Pour ce faire, les sels de diazonium sont mis en suspension dans un milieu aprotique avec un sel conducteur tel que l'acétonitrile (ACN) - $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NBu}_4\text{BF}_4$ ou bien un milieu acide (H_2SO_4). Un courant est alors imposé, couramment en mode potentiodynamique avec une vitesse de balayage de l'ordre de 100 mV.s^{-1} , le matériau à greffer servant de cathode⁽¹²⁹⁾. La formation de radicaux phényles à l'interface électrode – solution permet alors de former des liaisons covalentes avec la surface de l'électrode (Figure 12).

Il a été démontré que la réaction de greffage pouvait se produire spontanément par transfert spontané d'un électron entre le substrat (carbone⁽¹³⁰⁾, cuivre⁽¹²³⁾, plomb⁽¹³¹⁾, fer⁽¹³²⁾) et le sel de diazonium. Cette réaction qui se produit lorsque le potentiel du substrat est inférieur au potentiel de réduction du sel, est particulièrement intéressante car elle ne nécessite pas de matériel d'électrochimie. Elle entraîne la formation d'une charge positive dans le substrat qui s'oxyde en surface⁽¹²⁹⁾. Dans le cas des métaux, la formation de cette couche d'oxyde pourrait être défavorable à la qualité de la couche greffée cependant en l'état des connaissances actuelles il n'est pas possible de conclure. Enfin des études récentes ont démontré qu'il est possible de greffer des oxydes⁽¹²³⁾ par réaction spontanée ou par électrogreffage. Cette étude ouvre ainsi de nombreuses perspectives quant à la maîtrise des propriétés physiques et chimiques des oxydes. Nous essayerons dans le chapitre 4 de la transposer à $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$.

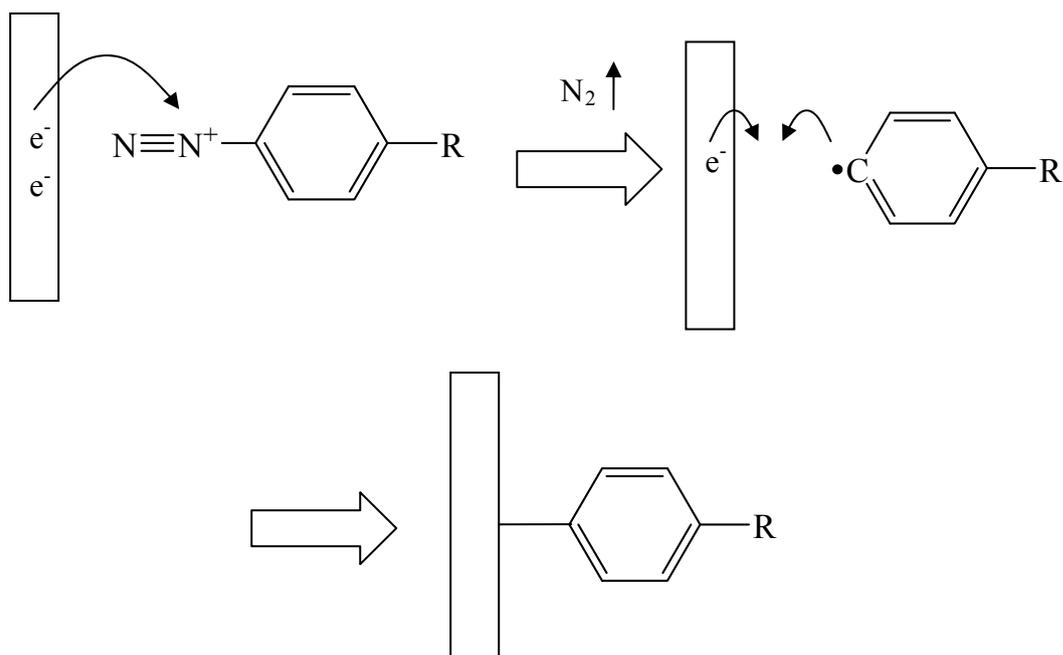


Figure 12 : Modification d'un substrat (C, Fe, Au, ...) par réduction électrochimique d'un sel de diazonium.

La réduction des sels de diazonium s'effectue pour un potentiel de l'ordre de 0 V vs. SCE. Ce potentiel de réduction peut varier légèrement selon l'effet induit par le ou les groupements présents sur le noyau phényle et leur position (4- NO_2 , 4-Br, 4-COOH, 3,5- Cl_2 ...etc.). Ainsi pour un groupement de type 4- nitro le potentiel de réduction est de 0 V vs. SCE alors que pour le 3,5 dichloro qui est donneur d'électron il est de -0.15 V vs. SCE.

Finalement, il est important de noter que le greffage d'aryles peut conduire à une interface de type multicouche ⁽¹³³⁾. Une étude récente a permis de montrer que la formation d'une multicouche intervient par attaque en position méta d'un aryle déjà greffé (Figure 13). Les auteurs ont en effet montré que si cette position est initialement substituée par groupement présentant un effet stérique important (cas du ter (butyl)), le greffage est limité à une monocouche. Il est enfin intéressant de remarquer que l'épaisseur de la couche peut être contrôlée par le potentiel imposé, le temps de réaction et la concentration du milieu en sel. L'épaisseur de la couche ainsi générée peut varier de 0,7 nm, soit une monocouche, à 100 nm⁽¹²⁹⁾.

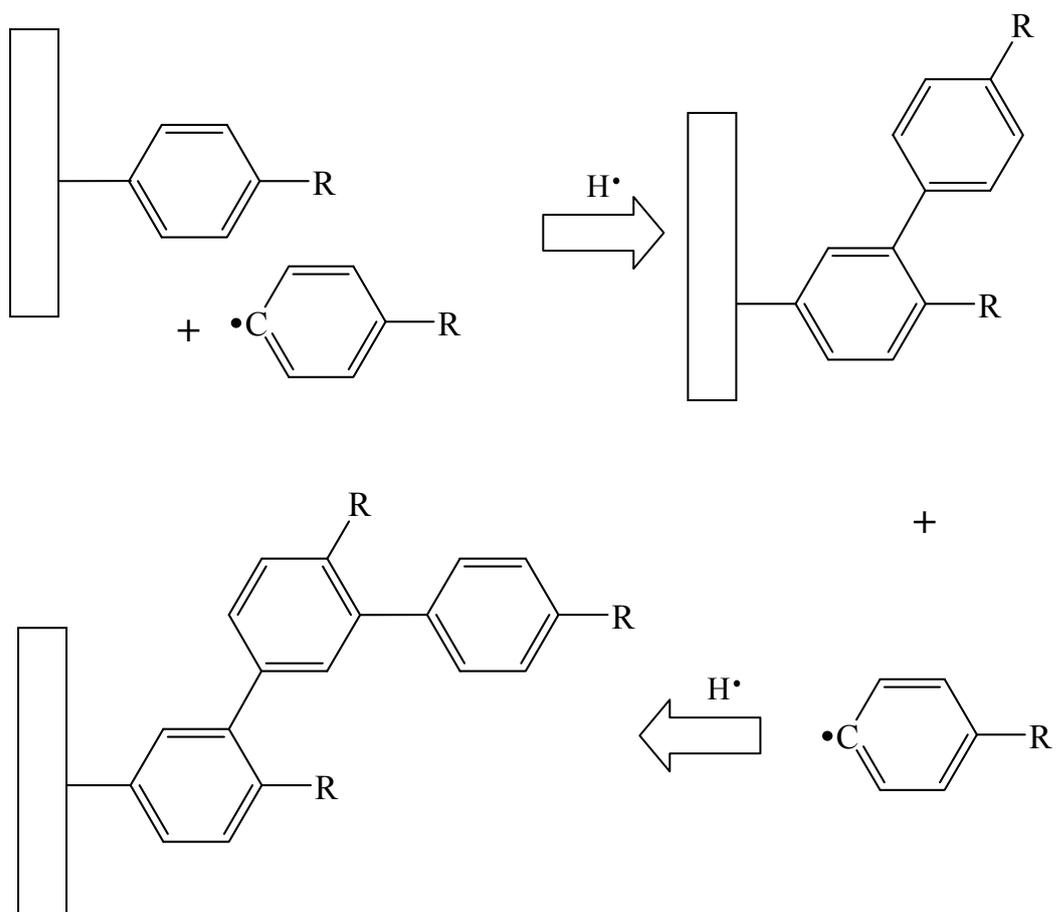


Figure 13 : Formation d'un greffage multicouche par réduction électrochimique d'un sel de diazonium.

Conclusion

Ce chapitre bibliographie a permis de mettre en évidence l'enjeu industriel que présente le marché des batteries. Il a plus particulièrement mis en relief celui des batteries au lithium dont le potentiel de développement est élevé grâce à leur capacité à stocker d'importantes quantités d'énergies. Les recherches pour augmenter les performances s'orientent aujourd'hui vers des matériaux actifs d'électrode positive présentant une densité énergétique élevée. A ce titre, $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ est très prometteur. En effet, synthétisé par voie sol-gel sous forme nanométrique, il présente une capacité spécifique initiale proche de sa capacité théorique mais, en contrepartie, sa cyclabilité est médiocre.

La littérature montre que de nombreux mécanismes peuvent être à l'origine de cette perte de capacité. Elle suggère entre autres des modifications structurales et physico-chimique du matériau actif (dissolution, changement de phase, apparition de défauts structuraux), une perte de contact électrique par déconnection des grains de matière active du réseau conducteur de carbone ou encore la formation d'une couche passivante due à la dégradation de l'électrolyte. Dans ce dernier cas, la littérature propose que cette dégradation pourrait être provoquée par une attaque nucléophile des anions oxygène à la surface du matériau actif.

Les solutions développées dans la littérature consistent à former une barrière interfaciale entre le matériau actif et l'électrolyte. A contrario, une autre voie qui n'a pas encore été développée serait de neutraliser les sites nucléophiles de surface responsables de la dégradation de l'électrolyte. Dans cette optique le greffage moléculaire pourrait être une réponse intéressante. A ce titre, les aspects propres au greffage de matériaux par réduction des sels de diazonium ont été rappelés.

Références

1. J. J. Hajek, *brevet français*, 8.10. (1949).
2. D. Herbert and J. Ulam, *brevet français*, 26.11. (1957).
3. M. Armand, J. Chabagno, M. and M. Duclo, in *2nd int. Meeting on Solid Electrolytes*, St. Andrews Scotland (1978).
4. J. M. Tarascon, A. S. Gozdz, C. Schmutz, F. Shokoohi and P. C. Warren, *Solid State Ionics*, **86-88**, 49 (1996).
5. M. Armand and D. W. Murphy, "*Materials for Advanced Batteries*", in J. Broadhead & B.C.H. Steele Eds., Plenum Press, New York (1980).
6. M. Lazzeri and B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 773 (1980).
7. O. Lazzari, Les accumulateur lithium-ion au Japon, in *Matériaux et technologies*, Ambassade de France au Japon (2006).
8. www.batscap.fr
9. www.baj.or.jp, in *The Battery Association of Japan*, Tokyo (2008).
10. J.-M. Normand, *Le Monde* (2008).
11. <http://www.cleanova.com>
12. N. Brafman, *Le Monde* (2008).
13. J. Rouxel, *Pour la Science*, **165** (1991).
14. K. Tozawa, in *Proceedings of Rechargeable Batteries Conference*, Tokyo (1990).
15. J. R. Dahn, U. von Sacken and C. A. Michal, *Solid State Ionics*, **44**, 87 (1990).
16. D. Guyomard and J. M. Tarascon, *Solid State Ionics*, **69**, 222 (1994).
17. J.-S. Bae and S.-I. Pyun, *Solid State Ionics*, **90**, 251 (1996).
18. J. N. Rimers and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **139** (1992).
19. A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy and J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1188 (1997).
20. M. Y. Saidi, J. Barker, H. Huang, J. L. Swoyer and G. Adamson, *J. Power Sources*, **119-121**, 266 (2003).
21. M. M. Ren, Z. Zhou, L. W. Su and X. P. Gao, *J. Power Sources*, **In Press, Accepted Manuscript**.
22. P. Botkovitz, P. Deniard, M. Tournoux and R. Brec, *J. Power Sources*, **43-44**, 657 (1993).
23. F. Leroux, D. Guyomard and Y. Piffard, *Solid State Ionics*, **80**, 299 (1995).
24. F. Leroux, D. Guyomard and Y. Piffard, *Solid State Ionics*, **80**, 307 (1995).
25. E. Macheaux, A. Verbaere and D. Guyomard, *J. Power Sources*, **165**, 625 (2007).
26. T. Ohzuku, M. Kitagawa and T. Hirai, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989).
27. M. S. Whittingham, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 241 (1981).
28. C. Delmas, H. Cognac-Auradou, J. M. Cocciantelli, M. Ménétrier and J. P. Doumerc, *Solid State Ionics*, **69**, 257 (1994).
29. A. Gorenstein, A. Khelifa, J. P. Guesdon and C. Julien, in, G. A. Nazri, J. M. Tarascon and M. Schreiber Editors, p. 649 (1995).
30. R. Koksang, J. Barker and M. Y. Saidi, *Progress in Batteries and Batteries Materials*, **14**, 125 (1995).
31. G. Pistoia, M. Pasquali, G. Wang and L. Li, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2365 (1990).
32. M. Morcrette, P. Rozier, L. Dupont, E. Mugnier, L. Sannier, J. Galy and J. M. Tarascon, *Nat. Mater.*, **2**, 755 (2003).
33. K. West, B. Zachau-Christiansen, S. Skaarup, Y. Saidi, J. Barker, I. I. Olsen, R. Pynenburg and R. Koksang, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 820 (1996).
34. N. Ravet, J. B. Goodenough, S. Besner, M. Simoneau, P. Hovington and M. Armand, in *proceeding of the 196th ECS meeting*, Honolulu (1999).
35. D. Guy, B. Lestriez and D. Guyomard, *Adv. Mater.*, **16**, 553 (2004).
36. E. Ligneel, B. Lestriez and D. Guyomard, *J. Power Sources*, **174**, 716 (2007).
37. éditeur, G. A. Nazri and G. Pistoia, *Lithium batteries Sciences and technology*, in KLUWER academic publisher, chapitre 3 (2004).
38. M. Wakihara, *Mater. Sci. Eng., R*, **33**, 109 (2001).
39. Y.-K. Choi, J.-G. Park, K.-i. Chung, B.-D. Choi and W.-S. Kim, *Microchem. J.*, **64**, 227 (2000).
40. E. Zinigrad, L. Larush-Asraf, J. S. Gnanaraj, M. Sprecher and D. Aurbach, *Thermochim. Acta*, **438**, 184 (2005).
41. M. Morita, T. Shibata, N. Yoshimoto and M. Ishikawa, *Electrochim. Acta*, **47**, 2787 (2002).
42. J. S. Gnanaraj, E. Zinigrad, M. D. Levi, D. Aurbach and M. Schmidt, *J. Power Sources*, **119-121**, 799 (2003).

43. W. Xu and C. A. Angell, *Electrochem. Solid-state Lett.*, **4**, E1 (2001).
44. E. Zinigrad, L. Larush-Asraf, G. Salitra, M. Sprecher and D. Aurbach, *Thermochim. Acta*, **457**, 64 (2007).
45. K. Xu, *Chem. Rev.*, **104**, 4303 (2004).
46. M. Armand, *Solid State Ionics*, **69**, 309 (1994).
47. H. Flood, T. H. Krog and H. Sorum, *Tids. Kjem. Bergvesen Met.*, **6**, 32 (1946).
48. A. D. Wadsley, *Acta Crystallogr.*, **10**, 261 (1957).
49. S. Jouanneau, Thèse de Doctorat (2001).
50. R. Benedek, M. M. Thackeray and L. H. Yang, *Phys. Rev. B*, **56**, 10707 (1997).
51. D. G. Wickham, *J. Inorg. & Nucl. Chem.*, **27**, 1939 (1965).
52. G. Pistoia, S. Panero, M. Tocci, R. V. Moshtev and V. Manev, *Solid State Ionics*, **13**, 311 (1984).
53. J. Dai, S. F. Y. Li, Z. Gao and K. S. Siow, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3057 (1998).
54. L. A. de Picciotto, K. T. Adendorff, D. C. Liles and M. M. Thackeray, *Solid State Ionics*, **62**, 297 (1993).
55. N. Bourgeon-Martin, Thèse de Doctorat, *Nantes* (2003).
56. G. Pistoia, M. Pasquali, G. Wang and L. Li, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2365 (1990).
57. M. Dubarry, Thèse de Doctorat, *Nantes* (2004).
58. M. Dubarry, J. Gaubicher, D. Guyomard, O. Durupthy, N. Steunou, J. Livage, N. Dupre and C. P. Grey, *Chem. Mater.*, **17**, 2276 (2005).
59. M. Dubarry, J. Gaubicher, D. Guyomard, N. Steunou, J. Livage, N. Dupre and C. P. Grey, *Chem. Mater.*, **18**, 629 (2006).
60. J. Kawakita, Y. Katayama, T. Miura and T. Kishi, *Materials for Electrochemical Energy Storage and Conversion II-Batteries, Capacitors and Fuel Cells. Symposium*, **496**, 391 (1998).
61. J. Kawakita, Y. Katayama, T. Miura and T. Kishi, *Solid State Ionics*, **110**, 199 (1998).
62. J. Kawakita, Y. Katayama, T. Miura and T. Kishi, *Solid State Ionics*, **107**, 145 (1998).
63. N. Dupre, J. Gaubicher, D. Guyomard and C. P. Grey, *Chem. Mater.*, **16**, 2725 (2004).
64. K. West, B. Zachau-Christiansen, M. J. L. Østergård and T. Jacobsen, *J. Power Sources*, **20**, 165 (1987).
65. R. Tossici, R. Marassi, M. Berrettoni, S. Stizza and G. Pistoia, *Solid State Ionics*, **57**, 227 (1992).
66. K. Takei, N. Terada, K. Ishihara, T. Iwahori, T. Tanaka, H. Mishima and K. Takeuchi, *Proceeding of the Symposium on High Power, Ambient Temperature Lithium Batteries*, 169 (1992).
67. S. M. Schutts and R. J. Kinney, in *US Patent 6,136,476* (2000).
68. M. Y. Saidi, I. I. Olsen, R. Koksang, J. Barker, R. Pynenburg, K. West, B. Zachau-Christiansen and S. Skaarup, *Solid State Ionics IV. Symposium*, **369**, 201 (1995).
69. G. Pistoia, M. Pasquali, M. Tocci, R. V. Moshtev and V. Maner, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 281 (1985).
70. G. Pistoia, M. Pasquali, Y. Geronov, V. Manev and R. V. Moshtev, *J. Power Sources*, **27**, 35 (1989).
71. K. Nassau and D. W. Murphy, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **44**, 297 (1981).
72. Z.-h. Liu, Q. Yao and L.-m. Liu, *J. Power Sources*, **45**, 15 (1993).
73. O. K. Chang, in *US Patent 5,520,903* (1996).
74. B. Chaloner-Gill, D. R. Shackle and T. N. Andersen, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 3575 (2000).
75. F. Bonino, M. Ottaviani, B. Scrosati and G. Pistoia, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 12 (1988).
76. L. S. Kanevskii and V. S. Dubasova, *Russ J. Electrochem.*, **41**, 1 (2005).
77. A. Blyr, C. Sigala, G. Amatucci, D. Guyomard, Y. Chabre and J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 194 (1998).
78. T. Ohzuku and A. Ueda, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2972 (1994).
79. J. H. Lee, J. K. Hong, D. H. Jang, Y. K. Sun and S. M. Oh, *J. Power Sources*, **89**, 7 (2000).
80. G. G. Amatucci, J. M. Tarascon and L. C. Klein, *Solid State Ionics*, **83**, 167 (1996).
81. H. Wang, Y.-I. Jang, B. Huang, D. R. Sadoway and Y.-M. Chiang, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 473 (1999).
82. R. Retoux, T. Brousse and D. M. Schleich, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2472 (1999).
83. S. Zhang, M. S. Ding, K. Xu, J. Allen and T. R. Jow, *Electrochem. and Solid-State Lett.*, **4**, A206 (2001).
84. D. Aurbach, M. D. Levi, E. Levi, H. Teller, B. Markovsky, G. Salitra, U. Heider and L. Heider, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3024 (1998).
85. J. O. Besenhard, M. Winter, J. Yang and W. Biberacher, *J. Power Sources*, **54**, 228 (1995).
86. A. M. Andersson, D. P. Abraham, R. Haasch, S. MacLaren, J. Liu and K. Amine, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A1358 (2002).
87. J. Swiatowska-Mrowiecka, V. Maurice, S. Zanna, L. Klein and P. Marcus, *J. Electrochim. Acta*, **52**, 5644 (2007).
88. M. Kerlau, M. Marcinek, V. Srinivasan and R. M. Kostecki, *Electrochim. Acta*, **53**, 1385 (2007).
89. D. Aurbach, *J. Power Sources*, **119-121**, 497 (2003).
90. P. Zuo, G. Yin, X. Hao, Z. Yang, Y. Ma and Z. Gao, *Mater. Chem. Phys.*, **104**, 444 (2007).
91. S. Franger, S. Bach, J. Farcy, J. P. Pereira-Ramos and N. Baffier, *Electrochim. Acta*, **48**, 891 (2003).
92. D. Aurbach, *J. Power Sources*, **89**, 206 (2000).
93. R. Fong, U. von Sacken and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2009 (1990).

94. P. Arora, R. E. White and M. Doyle, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3647 (1998).
95. S. Leroy, Thèse de Doctorat, *Pau* (2006).
96. D. Aurbach, B. Markovsky, A. Shechter, Y. Ein-Eli and H. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3809 (1996).
97. M. Broussely, P. Biensan, F. Bonhomme, P. Blanchard, S. Herreyre, K. Nechev and R. J. Staniewicz, *J. Power Sources*, **146**, 90 (2005).
98. L. Yang, M. Takahashi and B. Wang, *Electrochim. Acta*, **51**, 3228 (2006).
99. L. Liu, L. Chen, X. Huang, X.-Q. Yang, W.-S. Yoon, H. S. Lee and J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1344 (2004).
100. J. Cho, Y. J. Kim and B. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A1110 (2001).
101. Z. Wang, C. Wu, L. Liu, F. Wu, L. Chen and X. Huang, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A466 (2002).
102. M. M. Thackeray, C. S. Johnson, J. S. Kim, K. C. Lauzze, J. T. Vaughey, N. Dietz, D. Abraham, S. A. Hackney, W. Zeltner and M. A. Anderson, *Electrochem. Comm.*, **5**, 752 (2003).
103. Y. K. Sun, Y. S. Lee, M. Yoshio and K. Amine, *Electrochem. Solid-state Lett.*, **5**, A99 (2002).
104. J. Kim, M. Noh, J. Cho, H. Kim and K.-B. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A1142 (2005).
105. G. T. K. Fey and T. P. Kumar, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **10**, 1090 (2004).
106. J. Cho, B. Kim, J.-G. Lee, Y.-W. Kim and B. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A32 (2005).
107. G. G. Amatucci, A. Blyr, C. Sigala, P. Alfonse and J. M. Tarascon, *Solid State Ionics*, **104**, 13 (1997).
108. S.-C. Park, Y.-S. Han, Y.-S. Kang, P. S. Lee, S. Ahn, H.-M. Lee and J.-Y. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A680 (2001).
109. Z. Liu, H. Wang, L. Fang, J. Y. Lee and L. M. Gan, *J. Power Sources*, **104**, 101 (2002).
110. A. M. Kannan and A. Manthiram, *Electrochem. Solid-state Lett.*, **5**, A167 (2002).
111. R. Dominko, M. Gaberscek, J. Drofenik, M. Bele and S. Pejovnik, *J. Electrochem. Solid-state Lett.*, **4**, A187 (2001).
112. C. Arbizzani, M. Mastragostino and M. Rossi, *Electrochem. Comm.*, **4**, 545 (2002).
113. M. Nishizawa, K. Mukai, S. Kuwabata, C. R. Martin and H. Yoneyama, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1923 (1997).
114. S. Kuwabata, S. Masui and H. Yoneyama, *Electrochim. Acta*, **44**, 4593 (1999).
115. R. Vidu and P. Stroeve, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 3314 (2004).
116. C. Li, H. P. Zhang, L. J. Fu, H. Liu, Y. P. Wu, E. Rahm, R. Holze and H. Q. Wu, *J. Electrochim. Acta*, **51**, 3872 (2006).
117. C. Zhaohui and J. R. Dahn, *Electrochem. Solid-state Lett.*, **6**, A221 (2003).
118. J. Cho and G. Kim, *Electrochem. Solid-state Lett.*, **2**, 253 (1999).
119. B. Barbier, J. Pinson, G. Desarmot and M. Sanchez, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1757 (1990).
120. C. P. Andrieux, F. Gonzalez and J. M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 4292 (1997).
121. M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson and J. M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5883 (1992).
122. D. e. Jiang, B. G. Sumpter and S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 6030 (2006).
123. B. L. Hurley and R. L. McCreery, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, B252 (2004).
124. Y.-H. Huang, K.-S. Park and J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A2282 (2006).
125. Q. M. Pan, H. B. Wang and Y. H. Jiang, *J. Mater. Chem.*, **17**, 329 (2007).
126. P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson and J. M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 201 (1997).
127. A. Adenier, M. C. Bernard, M. M. Chehimi, E. Cabet-Deliry, B. Desbat, O. Fagebaume, J. Pinson and F. Podvorica, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 4541 (2001).
128. C. H. de Villeneuve, J. Pinson, M. C. Bernard and P. Allongue, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2415 (1997).
129. J. Pinson and F. Podvorica, *Chem. Soc. Rev.*, **34**, 429 (2005).
130. C. A. Dyke and J. M. Tour, *Nano Lett.*, **3**, 1215 (2003).
131. M. P. Stewart, F. Maya, D. V. Kosynkin, S. M. Dirk, J. J. Stapleton, C. L. McGuinness, D. L. Allara and J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 370 (2004).
132. C. Combellas, M. Delamar, F. Kanoufi, J. Pinson and F. I. Podvorica, *Chem. Mater*, **17**, 3968 (2005).
133. J. K. Kariuki and M. T. McDermott, *Langmuir*, **15**, 6534 (1999).

CHAPITRE 2

Perte de capacité en cyclage
de nanograins de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$

CHAPITRE 2

Introduction	51
A. Partie expérimentale	52
A.1. Synthèse du matériau $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$	53
A.2. Conditions expérimentales des tests électrochimiques	53
B. Comportement électrochimique de la batterie	55
B.1. Evolution de l'activité électrochimique en cyclage	55
B.2. Ajustement des processus redox par la méthode des moindres carrés	59
B.3. Origine thermodynamique ou cinétique de la perte de capacité	64
B.3.1. Conséquence de palier de potentiel	64
B.3.2. Conséquence d'un changement de régime en cyclage	66
B.3.3. Conséquence d'un élargissement de la fenêtre de potentiel	67
B.3.4. Conclusion sur l'origine de la perte de capacité	68
B.4. Conclusion partielle	68
C. Identification de l'élément de batterie à l'origine de la perte de capacité	69
C.1. Nature de l'électrolyte	69
C.2. Élément de la batterie responsable de la perte de capacité	71
C.2.1. Electrode positive	71
C.2.2. Influence de la teneur en liant et en agent conducteur dans l'électrode positive	73
C.2.3. Influence du taux d'eau structurale ou de surface contenue dans SG350, sur la perte de capacité en cyclage	74
C.3. Conclusion partielle	76
D. Description phénoménologique de la perte de capacité.	77
D.1. Stabilité chimique de SG350 lors de la perte de capacité	77
D.2. Transformation structurale	77
D.3. Diffraction des rayons X <i>ex</i> et <i>in-situ</i>	80
D.3.1. <i>Ex-situ</i>	80
D.3.2. <i>In-situ</i>	82
D.3.3. Conclusion	90
D.4. Caractérisations structurales et microstructurale de l'électrode par MEB et MET	90
D.5. Lavage de l'électrode positive	94
D.6. Impact de la formation de la couche sur d'autres matériaux d'électrode : cas de LiFePO_4	96
D.7. Evolution des caractéristiques électriques de l'électrode en cyclage	99
D.8. Conclusion partielle et discussion	102
D.9. Etude de la couche	104
D.9.1. Analyses par spectroscopie infrarouges	104
D.9.2. Analyses XPS	106
D.9.2.1. Préparation des échantillons	107

D.9.2.2. <i>Dispositif expérimental</i>	107
D.9.2.3. <i>Traitement des données</i>	108
D.9.2.4. <i>Electrode initiale</i>	108
D.9.2.5. <i>Electrode cyclée</i>	110
D.9.3. Remplacement du sel LiPF ₆ par le sel LiBOB.....	117
D.9.4. Discussion des mécanismes de formation de la couche	119
D.9.4.1. <i>Composantes inorganiques de la couche</i>	120
D.9.4.2. <i>Composantes organiques de la couche</i>	121
D.10. Conclusion partielle	122

Conclusion	125
-------------------	------------

Références	127
-------------------	------------

Introduction

$\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ est, en théorie, le matériau le plus performant pour l'application Lithium-Métal-Polymère. En effet, il présente les plus hautes densités d'énergie, massique ($\sim 900 \text{ Wh.g}^{-1}$) et volumique (3200 Wh.L^{-1}), loin devant LiFePO_4 (578 Wh.g^{-1} , 2100 Wh.L^{-1}) qui est actuellement utilisé dans l'industrie. $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ est cependant limité, d'une part, par ses performances en puissance, c'est-à-dire son aptitude à délivrer / stocker, cette énergie à haut régime de cyclage, et d'autre part, par sa forte réactivité vis-à-vis de l'électrolyte polymère (POE). POE est en effet dégradé par rupture des chaînes et dégagement gazeux. La durée de vie en cyclage de prototypes industriels est par suite limitée à moins de 1000 cycles, tandis qu'elle dépasse 2000 cycles pour LiFePO_4 . L'étude des facteurs contrôlant le comportement en cyclage de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ est donc primordiale.

Au laboratoire, la thèse de Nelly Bourgeon-Martin⁽¹⁾ a permis de montrer qu'en électrolyte liquide, le comportement en cyclage de nanoaiguilles de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ est caractérisé par une très forte perte de capacité (de l'ordre de 1,5 % / cycle) associée à la formation d'une couche organique et de nouveaux processus redox fortement polarisés.

Dans ce chapitre, nous nous sommes proposés de compléter la caractérisation des différentes modifications physico-chimiques et électrochimiques apparaissant lors du cyclage de ce matériau. Nous nous efforcerons ensuite d'établir les corrélations existant entre toutes les altérations observées afin d'identifier l'origine de la perte de capacité en cyclage et de présenter une description phénoménologique aussi claire que possible des mécanismes mis en jeu.

A. *Partie expérimentale*

A.1. Synthèse du matériau $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$

La synthèse sol-gel utilisée ici emploie la méthode de Pistoia⁽²⁾ ainsi que les optimisations par M. Dubarry⁽³⁾. Pour ce faire 20,4615 g de $\text{V}_2\text{O}_{5-\alpha}$ sont mis en suspension dans 40 mL d'eau à 50°C sous agitation magnétique dans un ballon plongé dans un bain d'huile thermostaté. Après une heure d'agitation, 10 mL d'une solution de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ à 8,25 mol.L⁻¹ sont ajoutés. Le ballon est maintenu sous atmosphère d'azote afin d'éviter toute carbonatation de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ en Li_2CO_3 . Après 24 heures de réaction, un gel de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8\cdot 1,1\text{H}_2\text{O}$ s'est formé. Ce dernier est mis à sécher dans une étuve à 90°C pendant 3 heures. Le xérogel obtenu est alors broyé au mortier puis recuit dans un four sous air avec une vitesse de montée en température de 2,7°C.min⁻¹ jusqu'à 350°C suivi d'un palier de 10 heures et d'un refroidissement avec une rampe de 1,7 °C.min⁻¹ (~100 °C.h⁻¹) jusqu'à 110°C. La poudre de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ est ensuite gardée en étuve à 90°C pour éviter toute hydratation. Ce matériau sera noté SG350.

A.2. Conditions expérimentales des tests électrochimiques

Sauf si spécifié par ailleurs, les conditions standards des tests électrochimiques utilisées dans tout le manuscrit sont celles reportées dans le Tableau 1. Les étapes nécessaires à la conception d'une batterie sont résumées ci-dessous :

1. Le carbone et $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ sont cobroyés dans un mortier.
2. Le mélange obtenu est ensuite mis en suspension dans de la cyclopentanone puis déposé sur des disques d'aluminium qui sont ensuite séchés pendant 30 minutes à l'air sous hotte.
3. Les électrodes obtenues sont séchées dans une étuve à 100°C sous vide pendant 15 heures avant d'être rentrées en boîte à gant.
4. Les batteries sont ensuite assemblées dans des bâtis de type Swagelok à partir de l'électrode positive, de deux séparateurs en fibre de verre imbibés d'électrolyte et d'une électrode négative et de référence de lithium déposée sur un disque de nickel.

% de masse de matière active	90 %
% de masse de carbone	10 %
% de masse de liant polymère	0 %
Mélange	Mortier
Mode de dépôt	Suspension dans la cyclopentanone
Electrolyte	EC : DMC (1 : 1) - LiPF ₆ (1 mol.L ⁻¹)
Mode d'investigation électrochimique	Galvanostatique
Courant de décharge	1 Li / 2,5 h
Courant de charge	1 Li / 5 h
Fenêtre de potentiel	3,7 V – 2 V

Tableau 1 : Conditions standards utilisées pour la conception de l'électrode et pour les tests électrochimiques présentés dans ce manuscrit.

B. Comportement électrochimique de la batterie

B.1. Evolution de l'activité électrochimique en cyclage

Nous allons décrire ici l'évolution de l'activité électrochimique de la batterie lors du cyclage. L'évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles ainsi que le rendement faradique correspondant sont reportés sur la Figure 1. Les courbes de capacité en oxydation et en réduction sont quasiment superposables ce qui conduit à un rendement faradique proche de 100 % pour les 35 premiers cycles. Au delà, une très faible suroxydation provoque une légère chute du rendement faradique. En somme, malgré une perte de capacité importante, il y a peu ou pas de réactions parasites consommatrices d'électrons. Enfin, puisque la capacité en oxydation est quasiment égale à celle en réduction, nous pouvons affirmer que les ions lithium insérés en réduction sont tous désintercalés en oxydation. Il est donc notable que la perte de capacité se produise lors de la réduction par l'impossibilité d'intercaler tous les ions lithium.

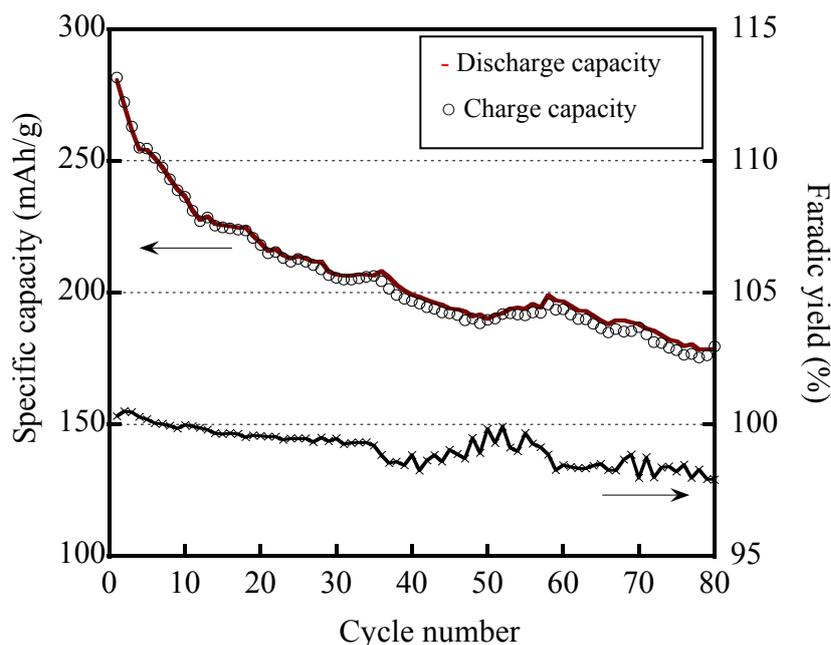


Figure 1 : Perte de capacité du système en oxydation et en réduction et rendement faradique correspondant.

La Figure 2 présente les courbes de capacité incrémentale correspondant aux cycles 2, 5 et 10 d'une batterie ayant pour matériau actif SG350. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, le comportement électrochimique initial est caractérisé par la présence de 4 couples redox principaux nommés $D_{red}-D_{ox}$, $E_{red}-E_{ox}$, $F_{red}-F_{ox}$ et $G_{red}-G_{ox}$ situés respectivement à 2,80 V,

2,70 V, 2,55 V et 2,20 V en réduction et à 2,85 V, 2,75 V, 2,65 V et 2,40 V en oxydation. Lors du cyclage, l'ampleur de ces couples redox décroît rapidement et cette diminution est d'autant plus marquée que les couples redox se situent à bas potentiel. Après 10 cycles, la perte de capacité atteint en effet 12 %, 33 % et 95 % pour les processus D_{red} , F_{red} et G_{red} respectivement, alors que pour A_{red} à C_{red} (agrandissement dans l'encart) elle est quasiment nulle. Il faut rappeler à ce stade qu'il a été montré par RMN MAS⁽⁴⁾ que les électrons sont délocalisés dans les chaînes $[VO_5]_{\infty}$ du squelette structural $[V_3O_8]^{-}$ entre 3,8 V et 3,0 V et qu'ils commencent à se localiser à partir de 2,8 V et jusqu'à 2,0 V. Nous pouvons donc nous attendre à ce que la cinétique d'insertion – réduction diminue à mesure que le potentiel décroît de 3,8 V à 2,0 V. Ceci semble être confirmé par le travail de Nelly Bourgeon-Martin⁽¹⁾ qui montre que l'amplitude du processus G diminue sensiblement avec l'augmentation de la taille des grains. Ces observations amènent à deux remarques importantes :

- La première est que la perte de capacité en cyclage n'est pas compatible avec une simple dissolution du matériau actif.
- La seconde est que l'ampleur de la perte de capacité est d'autant plus importante que la cinétique est faible.

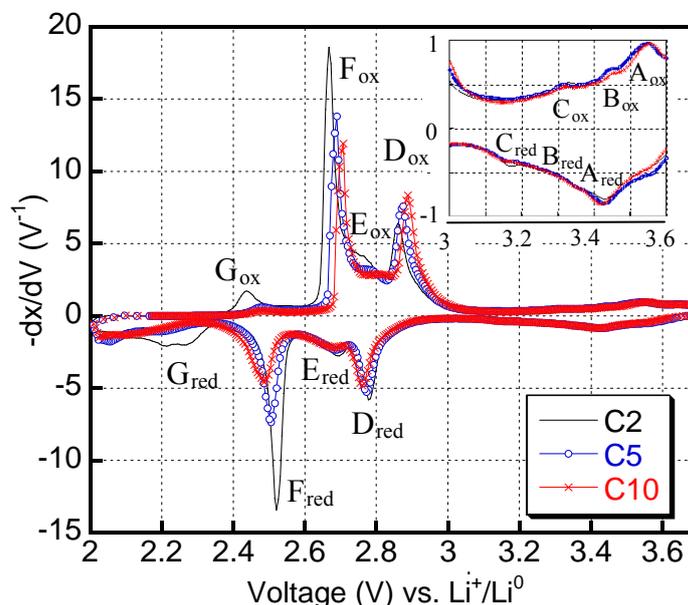


Figure 2 : Courbe de capacité incrémentale aux cycles 2, 5 et 10, d'une batterie ayant comme matière active d'électrode positive $Li_{1,1}V_3O_8$. Un agrandissement de la zone de potentiel 3,6 V – 3,0 V est présenté dans l'encart.

Les courbes de capacité incrémentale correspondant aux cycles 2, 20, 50, 100 et 150 sont reportées sur la Figure 3. Entre 20 et 150 cycles les pics initiaux continuent de décroître tandis que de nouveaux processus électrochimiques apparaissent. En effet, au 20^{ème} cycle, un nouveau pic émerge vers 2,92 V en oxydation puis se décale pour progressivement atteindre 3,05 V après 150 cycles. Il sera noté N1_{ox}. A partir du 50^{ème} cycle un second pic noté N2_{ox} apparaît vers 3,3 V. En réduction, un seul nouveau pic électrochimique apparaît vers 2,2 V. Ce pic sera noté N1_{red}-N2_{red}. Puisque les courbes de capacité en réduction et en oxydation sont quasiment superposables (Figure 1), il est fort probable que ces nouveaux processus soient corrélés.

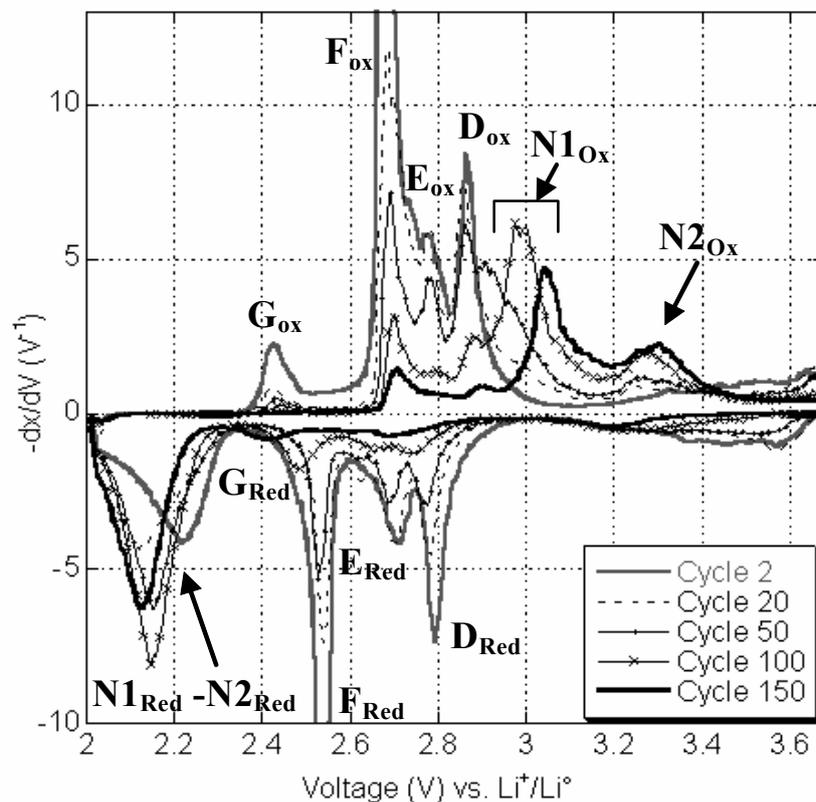


Figure 3 : Courbe de capacité incrémentale d'une batterie dont la matière active est SG350. L'émergence des nouveaux processus est précisée par des flèches.

Afin de mettre en évidence l'existence d'un éventuel couplage redox, nous avons modifié la valeur de la limite inférieure de la fenêtre de potentiel. La Figure 4 montre que lorsque cette limite est augmentée de 2 V à 2,35 V, les nouveaux processus électrochimiques, N1_{ox} et N2_{ox} sont moins intenses. On note aussi que l'ampleur des processus initiaux de D_{ox} à

F_{ox} a également diminué. Lorsque la limite inférieure de potentiel est fixée à 2,1 V, $N1_{ox}$ et $N2_{ox}$ retrouvent une grande partie de leur capacité. Il en va de même pour les processus initiaux F_{ox} à D_{ox} . Quand la limite de potentiel est inférieure à la limite initiale, soit 1,75 V, l'ampleur de F_{ox} ainsi que celle de $N1_{ox}$ et $N2_{ox}$ est supérieure à sa valeur initiale. Cette expérience confirme donc l'existence d'un couplage redox entre $N1_{ox}$, $N2_{ox}$ et $N1_{red}$ - $N2_{red}$ et montre ainsi que le pic $N1_{red}$ - $N2_{red}$, situé à 2,2 V, est un pic électrochimique complexe. Nous pouvons également noter que le rapport des capacités $Q(N2_{ox})/Q(N1_{ox})$ augmente au fur et à mesure que la limite de potentiel diminue. Cette expérience précise donc que $N1_{ox}$ et $N2_{ox}$ sont associés à des composantes haut et bas potentiel respectivement provenant du pic $N1_{red}$ - $N2_{red}$. Il faudrait effectuer des mesures plus lentes pour résoudre $N1_{red}$ - $N2_{red}$.

Enfin, la position relative de $N1_{ox}$ vs. $N1_{red}$ - $N2_{red}$ d'une part, et de $N2_{ox}$ vs. $N1_{red}$ - $N2_{red}$ d'autre part, indique que les couples redox N1 et N2 correspondent à des transformations du premier ordre. Ces transformations sont caractérisées par une hystérèse de potentiel dont la valeur à l'équilibre est associée à l'énergie nécessaire pour initier les réactions. Pour un courant non nul l'hystérèse peut être augmentée par un retard cinétique d'une valeur ΔE (V) tandis que la différence de potentiel entre les sommets des deux composantes redox $E_{1/2}$ (V) et la largeur des pics augmentent par polarisation. La polarisation est la somme des deux effets associés à l'impédance du système (chute ohmique) d'une part, et à sa conductivité d'autre part. Nous reviendrons plus loin dans le manuscrit sur la contribution de ces grandeurs aux performances du système.

Enfin, puisque l'intensité des processus D_{ox} à F_{ox} est également affectée par ces changements de potentiel, il semble qu'une partie de la capacité associée à $N1_{red}$ - $N2_{red}$ puisse se situer sous les pics D_{ox} à F_{ox} lors de l'oxydation.

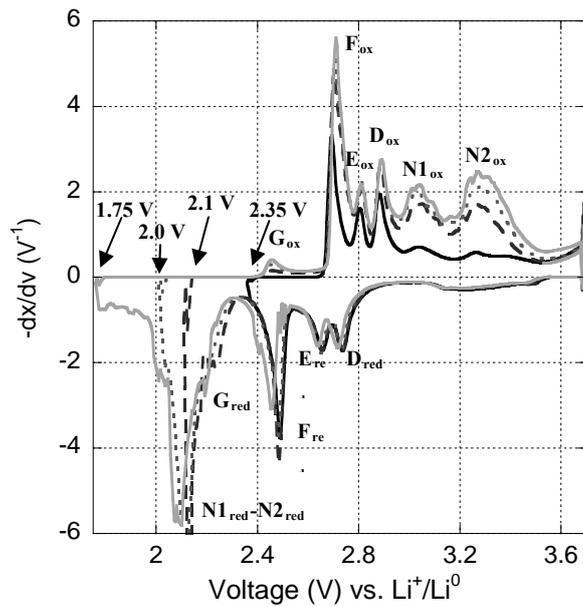


Figure 4 : Influence de la limite inférieure de potentiel sur le profil des courbes de capacité incrémentale après 70 cycles.

B.2. Ajustement des processus redox par la méthode des moindres carrés

Pour dissocier et caractériser précisément l'activité électrochimique de chaque processus, nous avons entrepris l'ajustement des courbes de capacité incrémentale. Dans ce but, le profil de chaque pic électrochimique initial a été ajusté par une fonction pseudo-voigt et le résidu a été minimisé par la méthode des moindres carrés en utilisant le programme « Origin 7.5 »⁽⁵⁾. Les ajustements ont tout d'abord été effectués en réduction pour B_{red} , C_{red} , D_{red} , E_{red} et F_{red} et en oxydation pour G_{ox} . L'aire obtenue pour chacun de ces pics a ensuite été réutilisée pour l'ajustement du pic redox correspondant en oxydation (B_{ox} , C_{ox} , D_{ox} , E_{ox} et F_{ox}) et en réduction (G_{red}). Une fois cette étape réalisée, l'ajustement met en évidence l'existence de zones négatives sur la courbe différence. Ces zones sont compensées par l'ajout d'un minimum de pics supplémentaires. *In fine*, l'ajustement de toutes les courbes de capacité incrémentale a pu être effectué de manière satisfaisante en considérant l'ajout d'au plus trois systèmes redox notés N0, N1 et N2. La Figure 5 présente quelques exemples d'ajustements de la courbe de capacité incrémentale. Nous avons ainsi déterminé l'activité électrochimique propre à chaque couple redox pour les cycles 2, 20, 50, 80 et 100.

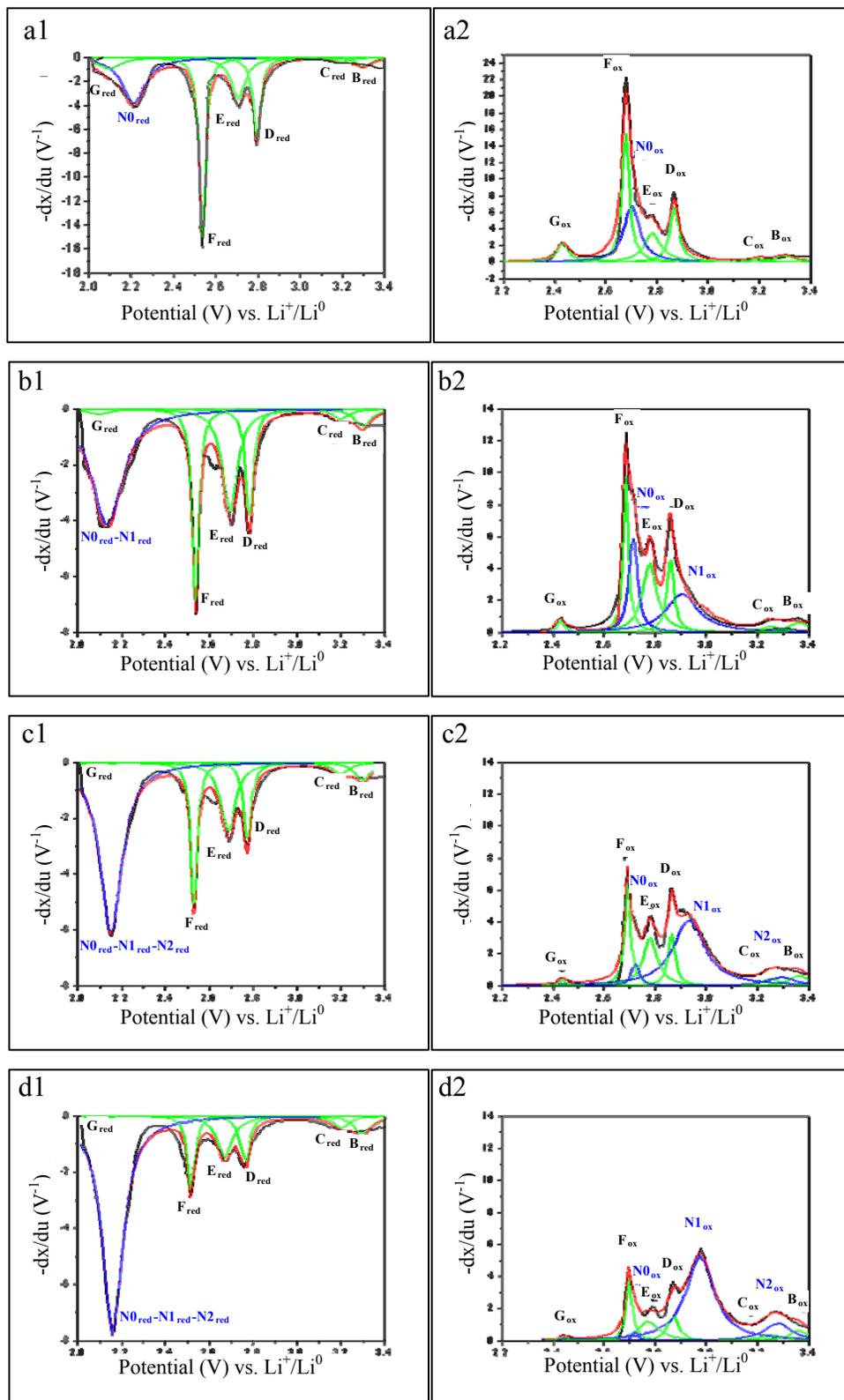


Figure 5 : Ajustement des courbes de capacité incrémentale aux : 2^{ème} cycle en réduction (a1) et en oxydation (a2), 20^{ème} cycle (b1, b2), 50^{ème} cycle (c1, c2) et 80^{ème} cycle (d1, d2).

Dès le 2^{ème} cycle, l'ajustement de la courbe de capacité incrémentale nécessite l'ajout d'un couple redox noté N0 dont la composante en oxydation, nommée N0_{ox} se situe vers 2,7 V et dont l'intégralité de la capacité en réduction se retrouve sous le pic à 2,2 V, noté N0_{red}. Cette analyse explique l'observation faite à partir de la Figure 4 selon laquelle nous avons constaté qu'une partie de la capacité sous les pics D_{ox}-E_{ox}-F_{ox} était associée au processus N1_{red}-N2_{red}. De même que N1 et N2, N0 correspond à une transformation du premier ordre. Contrairement aux pics B à G, N0, N1 et N2 ne sont pas observés dans le cas de Li_{1,1}V₃O₈ dont les grains sont de taille micrométrique⁽⁶⁾. Ils seront donc qualifiés de « nouveaux » processus redox dans la suite de ce manuscrit. Les pics B à G sont eux caractéristiques de Li_{1,1}V₃O₈. Ils seront donc qualifiés de processus « initiaux ».

Sur la Figure 6 (a), la somme des capacités ajustées en réduction et en oxydation est comparée à la valeur expérimentale de la capacité totale du système. Il peut être remarqué que les courbes sont très proches l'une de l'autre ce qui indique que la méthode d'ajustement du comportement électrochimique proposée est relativement fiable. Sur la Figure 6 (c), les évolutions des capacités de chaque couple redox sont comparées. La perte de capacité en cyclage est caractérisée par la diminution de tous les pics initiaux et de N0 ainsi que par l'augmentation de N1 et N2. La somme des capacités associées aux nouveaux processus redox et aux pics initiaux, tracées sur la Figure 6 (a) montre que l'évolution de la capacité expérimentale correspond en fait à la diminution de la capacité correspondant aux pics initiaux modulée par l'augmentation de celle correspondant à l'ensemble des nouveaux processus redox. Cette compensation explique qu'à partir du 30^{ème} cycle nous observons une stabilisation de la perte de capacité mesurée. Parallèlement, la Figure 6 (b) sur laquelle sont reportées les variations de $\Delta E_{1/2}$ associées à tous les systèmes redox, montre que d'une part, l'écart de potentiel est toujours largement supérieur pour N0 (550 mV), N1 (800 mV) et N2 (1130 mV) au regard des pics initiaux (maximum de 220 et 350 mV pour F et G respectivement) et, d'autre part, que ces valeurs sont relativement stables au cours du cyclage.

Ces observations amènent deux remarques :

Globalement le système est de plus en plus dominé par des processus essentiellement caractérisés par de grands hystérèses de potentiel. Autrement dit, il devient de plus en plus inerte. Cette augmentation d'inertie se produit essentiellement par la diminution de l'ampleur des pics initiaux, sans augmentation majeure de la polarisation et par l'apparition de nouveaux processus dont les hystérèses de potentiel sont chaque fois de plus en plus grands. De plus, étant donné l'évolution des amplitudes de N0 et des pics associés à Li_{1,1}V₃O₈ d'une part, et

de N1 et N2 d'autre part, il est tentant de postuler qu'il y ait transfert de capacité des processus initiaux, tout d'abord vers N0, puis vers N1 et enfin vers N2. De même, il est possible qu'un tel mécanisme soit compliqué par le transfert de capacité de N0 vers N1 puis de N1 vers N2.

Ce système est donc caractérisé par la coexistence de deux grands types de systèmes redox, le système initial, le plus réactif, et le système émergent, le plus inerte. Ainsi, la performance électrochimique diminuerait en cyclage pour deux raisons : le transfert de capacité serait partiel et s'effectuerait vers un système énergétiquement moins favorable.

Dès lors, la perte de capacité peut avoir deux origines majeures, thermodynamique ou cinétique, à savoir qu'une partie de la capacité peut être non accessible dans la fenêtre de potentiel 2,0 V – 3,7 V pour des raisons d'ordre thermodynamique ou cinétique. En effet, les niveaux de Fermi ou les sites d'accueil des ions Li^+ du matériau actif peuvent devenir inaccessibles pour des raisons thermodynamiques (formation d'une barrière de potentiel, altération structurale...), il faut donc diminuer le potentiel en dessous de 2 V pour les atteindre. Ou alors il s'agit de problèmes cinétiques auquel cas la capacité peut être restituée en ralentissant la vitesse de cyclage. Dans le but de préciser ces aspects, trois expériences ont été menées.

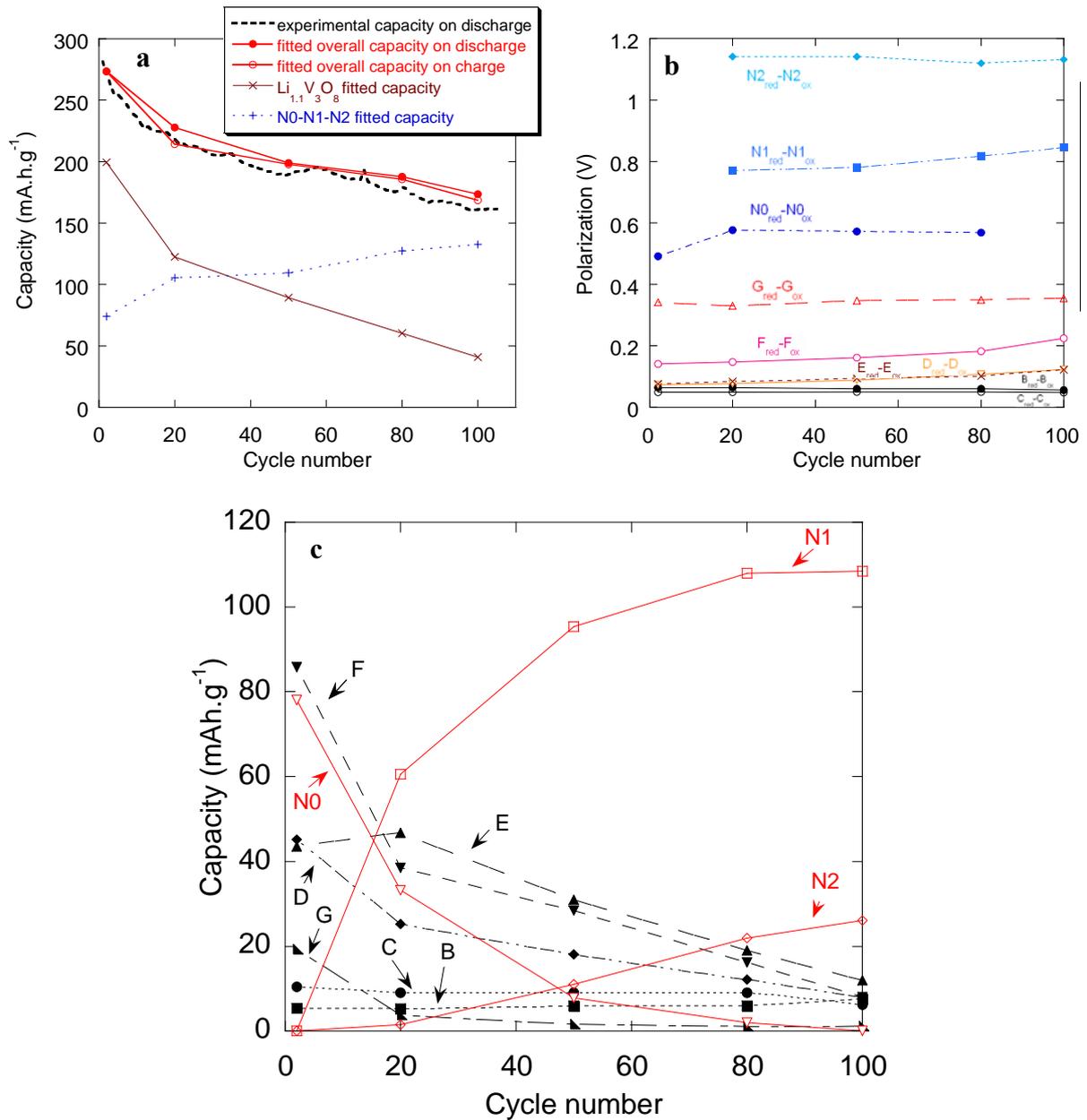


Figure 6 : (a) Somme des capacités ajustées en réduction et en oxydation, comparée à la capacité expérimentale et à la somme des capacités associées aux nouveaux processus redox (N0-N1-N2) et aux processus initiaux, (b) évolution de la polarisation associée à chaque système redox au cours du cyclage, (c) évolution des capacités ajustées pour chaque système redox au cours du cyclage.

B.3. Origine thermodynamique ou cinétique de la perte de capacité

B.3.1. Conséquence de palier de potentiel

Des batteries ont été cyclées dans les conditions standards (3,7 V à 2,0 V avec un courant équivalent à 1 / Li 2,5 h en réduction et 1 Li / 5 h en oxydation) mais en effectuant tous les six cycles un palier de potentiel à 2,0 V en fin de réduction, et ce jusqu'à ce que le courant atteigne une valeur limite correspondant à 1 Li / 50 h. Les évolutions de la durée des paliers, de leur variation relative et de la perte de capacité correspondante sont reportées dans le Tableau 2. La courbe de capacité en fonction du nombre de cycles est montrée sur la Figure 7. On peut ainsi constater que d'une part, le temps nécessaire pour atteindre le courant limite 1 Li / 50 h augmente progressivement de près de 300 % en 37 cycles (Tableau 2) et d'autre part, qu'une partie de la capacité est restituée (Tableau 2 et Figure 7). Ces résultats sont en accord avec une diminution de la cinétique globale du système.

Cycle number	1	7	13	19	25	31	37
2 V floating period (min)	342	745	1078	1145	1278	1188	1366
Relative variation of the floating period (%)	0	+118	+215	+235	+274	+247	+299
Capacity loss before the floating period (mAh.g ⁻¹)	0	-104.6	-141.8	-165.0	-184.1	-196.3	-205.1
Capacity loss upon the floating period (mAh.g ⁻¹)	0	-11.5	-22.1	-43.4	-53.2	-67.7	-72.9

Tableau 2 : Temps de palier à 2,0 V nécessaire pour que le courant atteigne la valeur limite fixée à 1 Li / 50 h en fonction du nombre de cycles. Évolution de la variation relative (%) du temps correspondant, ainsi que de la valeur de la perte de capacité avant et après le palier.

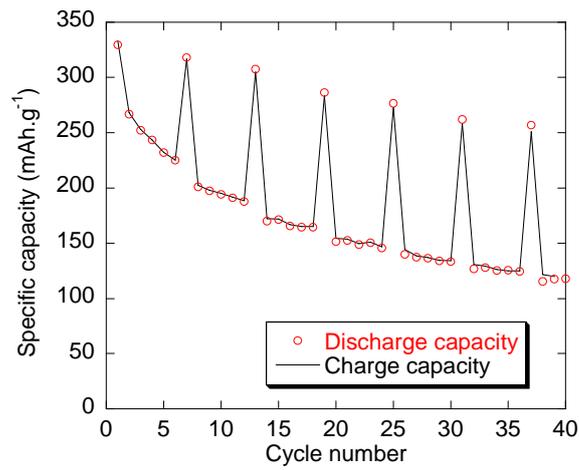


Figure 7 : Evolution de la capacité en charge et en décharge pour une batterie cyclée dans les conditions standards, à l'exception des cycles 1, 7, 13, 19, 25, 31 et 37 où la réduction est suivie d'un palier de potentiel à 2,0 V jusqu'à ce que le courant atteigne la valeur limite fixée à 1 Li / 50 h.

B.3.2. Conséquence d'un changement de régime en cyclage

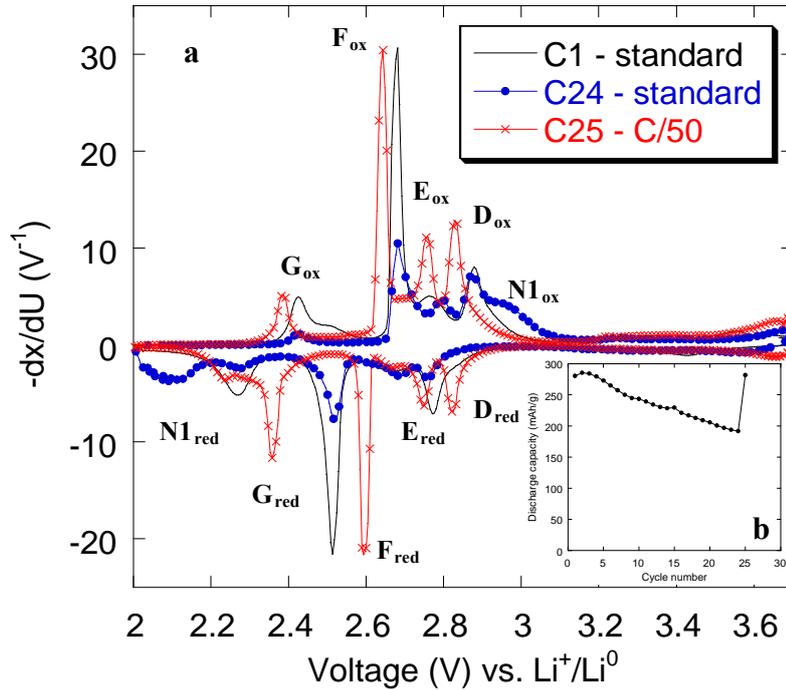


Figure 8 : (a) Courbe de capacité incrémentale pour le 2^{ème} et le 24^{ème} cycle selon le protocole standard et pour le 25^{ème} cycle avec un courant 20 fois et 10 fois plus faible en réduction et en oxydation respectivement et (b) capacité spécifique en décharge de la batterie.

Ici, nous avons voulu vérifier quelle était l'influence d'un ralentissement du régime de cyclage sur le profil des courbes de capacité incrémentale. Ces dernières sont montrées sur la Figure 8(a) avant et après diminution du courant par un facteur 20 en réduction et 10 en oxydation (1 Li / 50 h). La courbe de capacité en fonction du nombre de cycles correspondant est présentée sur la Figure 8(b). De façon similaire au cas précédent, un regain de capacité est observé. Ce dernier est le résultat d'une augmentation de capacité des pics initiaux et de celui associé à $N1_{red}$ - $N2_{red}$ à hauteur de 33 % et 22 % respectivement. Ces gains de capacité peuvent être interprétés par le fait que les grains de matière active mis en jeu dans ces deux systèmes n'ont pas été intercalés à cœur dans les conditions de cyclage standard. On remarque accessoirement que la composante $N1_{ox}$ n'est pas visible ce qui suggère que cette dernière se retrouve sous l'amas F_{ox} - E_{ox} - D_{ox} et donc à ce titre correspond en fait à $N0_{ox}$. Par ailleurs, la diminution de la polarisation est plus faible pour les pics initiaux que pour les nouveaux processus redox. En ce sens, ces derniers présentent une cinétique plus faible.

B.3.3. Conséquence d'un élargissement de la fenêtre de potentiel

Nous avons étudié ici quel était l'impact d'une augmentation de la fenêtre de potentiel sur la capacité mesurée. Pour ce faire, des batteries ont été cyclées entre 3,7 V et 2,0 V pendant 21 cycles puis le potentiel de fin de réduction a été diminué à 1,3 V jusqu'à 50 cycles. Les résultats sont tracés sur les Figures 9 (a) et (b).

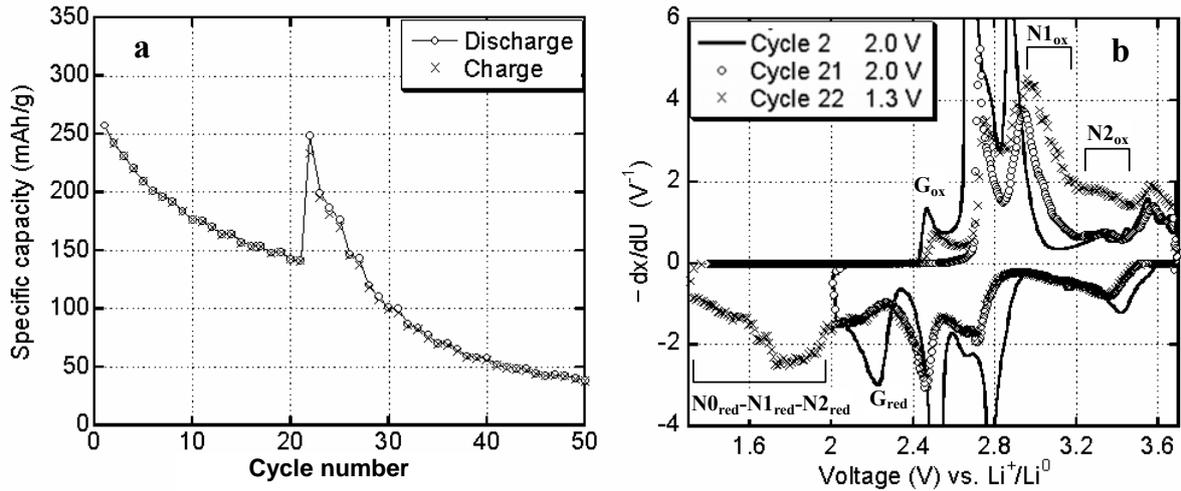


Figure 9: (a) Évolution de la capacité restituée avant et après augmentation de la fenêtre de potentiel de 3,7 V – 2,0 V (cycle 21) à 3,7 V – 1,3 V (cycle 22), (b) courbes de capacité incrémentale correspondantes aux cycles 2, 21 et 22.

Comme nous l'avons vu, les 21 premiers cycles sont caractérisés par une forte baisse de la capacité et l'apparition de nouveaux processus N0, N1 et N2. Après augmentation de la fenêtre de potentiel, la capacité revient à sa valeur initiale, tant en réduction qu'en oxydation. La courbe de capacité incrémentale montre que l'essentiel de la capacité restituée en réduction se situe à des potentiels compris entre 2,0 V et 1,3 V. Cette capacité supplémentaire est majoritairement oxydée dans des zones correspondant à N0_{ox}, N1_{ox} et N2_{ox}. En conséquence, il apparaît qu'aucun processus redox supplémentaire n'est généré en dépit de l'importance du pic complexe qui s'étale entre approximativement 2,4 V et 1,3 V en réduction. La capacité restituée correspond donc aux mêmes processus physiques que ceux mis en jeu lors de N0, N1 et N2. Autrement dit, d'un point de vue thermodynamique, le système reste inchangé.

B.3.4. Conclusion sur l'origine de la perte de capacité

Ces résultats montrent clairement que la perte de capacité associée au système Li / SG350 est de nature cinétique et que ce sont surtout les processus les plus lents, soit les nouveaux processus redox, qui y contribuent.

B.4. Conclusion partielle

Cette étude a permis de montrer que la capacité mesurée était en fait la somme de deux composantes, celle liée aux processus initiaux dont l'ampleur diminue en cyclage et celle associée aux nouveaux processus redox dont l'ampleur croît en cyclage. Ces nouveaux processus sont à la fois moins réactifs et plus lents que les processus initiaux. La capacité perdue par les processus initiaux est transférée sur les nouveaux phénomènes, cependant le système global perd de la capacité. En effet, pour des raisons essentiellement d'ordre cinétique, une partie de la capacité devient inaccessible dans les conditions de cyclage initiales. Cet effet est d'autant plus marqué pour les nouveaux processus qui sont les plus lents.

En terme d'énergie (capacité \times potentiel moyen) les performances électrochimiques de SG350 se dégradent donc en cyclage, à la fois de part un aspect « perte de capacité » mais aussi par une diminution de la réactivité qui le rend énergétiquement de moins en moins favorable.

Après avoir identifié dans la section suivante quel(s) est (sont) l(es) élément(s) de la batterie responsable(s) de cette dégradation, nous chercherons à préciser les mécanismes réactionnels sous-jacents.

C. Identification de l'élément de batterie à l'origine de la perte de capacité

C.1. Nature de l'électrolyte

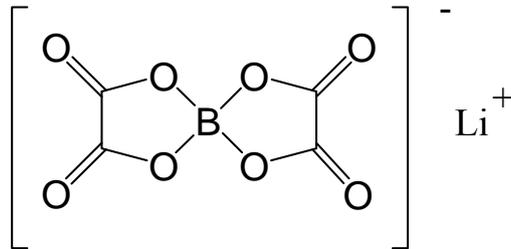


Figure 10 : Représentation du sel de bis(oxalato)borate (LiBOB).

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, la perte de capacité en cyclage des batteries lithium-ion peut avoir de nombreuses origines. Parmi les causes potentielles de la perte de capacité, des réactions spécifiques entre les différents éléments de la batterie (électrode, collecteur de courant...) et l'électrolyte peuvent avoir lieu. En particulier, les sels fluorés, tels que LiPF_6 libèrent des traces de HF au contact des solvants de l'électrolyte. HF attaque la plupart des éléments de la batterie et conduit à des dysfonctionnements se répercutant sur la capacité. Ainsi, leur substitution par un sel non fluoré, le lithium bis(oxalato)borate (LiBOB), plus stable notamment en température⁽⁷⁾, améliore la cyclabilité de la batterie⁽⁸⁾. Les solvants de type éther sont quant, à eux, moins stables que les solvants de type carbonate vis-à-vis de l'électrode positive en oxydation⁽⁹⁾. A l'inverse, ils sont plus stables vis-à-vis de l'électrode négative mais forment un film de passivation peu efficace face à la décomposition de l'électrolyte qui conduit à des pertes de capacité⁽¹⁰⁾. La perte de capacité pourrait être plus globalement attribuée à l'utilisation d'un électrolyte liquide tandis que l'emploi d'un électrolyte solide permettrait une amélioration de la cyclabilité.

Pour déterminer si, dans le cas de SG350, la perte de capacité peut être spécifique à la nature du sel, du solvant ou du co-solvant de l'électrolyte, des tests de cyclabilité ont été effectués en faisant varier ces paramètres. Pour ce faire, différents électrolytes ont été préparés en boîte à gants (BAG) ou utilisés tels quels après réception. Dans tous les cas, le sel choisi est dissout à raison de 1 M dans le solvant + co-solvant (1 : 1). Les taux d'eau mesurés par la méthode Karl Fisher sont inférieurs à 100 ppm pour tous les électrolytes étudiés.

Les résultats sont présentés en Figure 11 et pour une meilleure appréciation, les pertes de capacité ont été précisées dans le Tableau 3 à différents cycles. On constate ainsi que quel que soit la nature du sel (fluoré ou non), du solvant et du co-solvant (carbonaté ou non carbonaté), la perte de capacité en cyclage est toujours très marquée. Par contre, lorsque la batterie est cyclée avec un électrolyte solide à 90°C (POE) cette dernière est très fortement atténuée. En conclusion, une forte perte de capacité est observée en milieu électrolyte liquide indépendamment de sa composition.

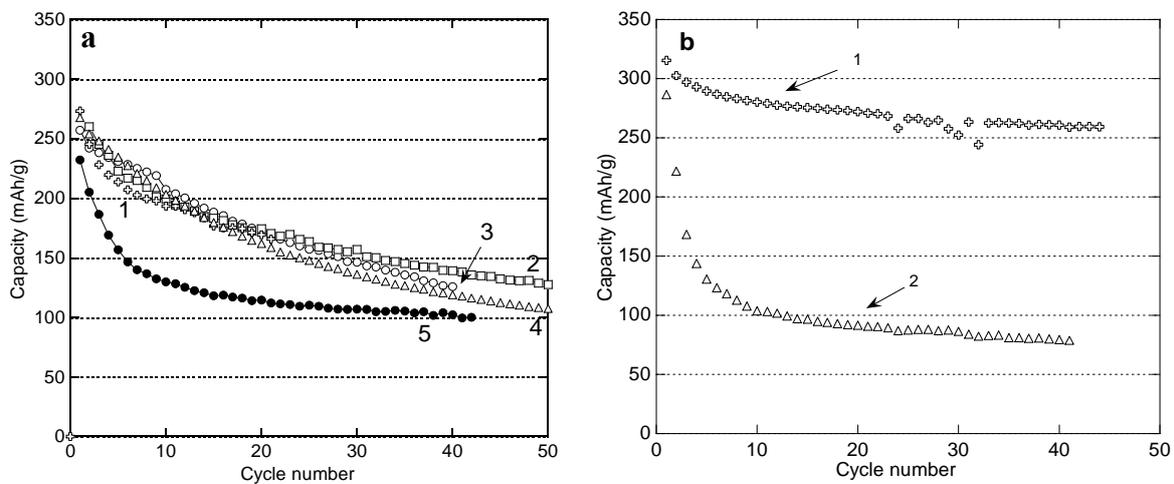


Figure 11 : Comparaison du comportement en cyclage de SG350 en fonction (a) de la nature du sel et du solvant (carbonates) tels que (1) LiTFSI/EC-DMC, (2) LiPF₆/EC-PC, (3) LiPF₆/THF-PC, (4) LiPF₆/EC-DMC, (5) LiBOB/EC-DMC, (b) du solvant (non carbonaté) tels que (1) LiTFSI/PEO (90°C) et (2) LiBOB/DME.

	Capacity (mAh.g ⁻¹) cycle 2	Capacity (mAh.g ⁻¹) (loss) cycle 20	Capacity (mAh.g ⁻¹) (loss) cycle 40
LiPF ₆ /EC-DMC	254	162 (-36 %)	119 (-53 %)
LiPF ₆ /EC-PC	260	174 (-33 %)	139 (-46 %)
LiPF ₆ /THF-PC	242	172 (-29 %)	126 (-48 %)
LiTFSI/EC-DMC	260	189 (27 %)	-
LiBOB/EC-DMC	205	115 (-44 %)	102 (-50 %)
LiBOB/DME	222	92 (-58 %)	80 (-64 %)
LiTFSI/POE	303	272 (-10 %)	261 (-14 %)

Tableau 3 : Capacité de SG350 aux cycles 2, 20 et 40 et perte de capacité entre le 2^{ème} et le 20^{ème} cycle d'une part, et entre le 2^{ème} et le 40^{ème} cycle, d'autre part.

C.2. Élément de la batterie responsable de la perte de capacité

C.2.1. Electrode positive

L'électrode positive, l'électrode négative de lithium et l'électrolyte liquide fonctionnent en série et la détérioration d'une seule de ces composantes peut suffire à détériorer l'ensemble de l'activité électrochimique de la batterie.

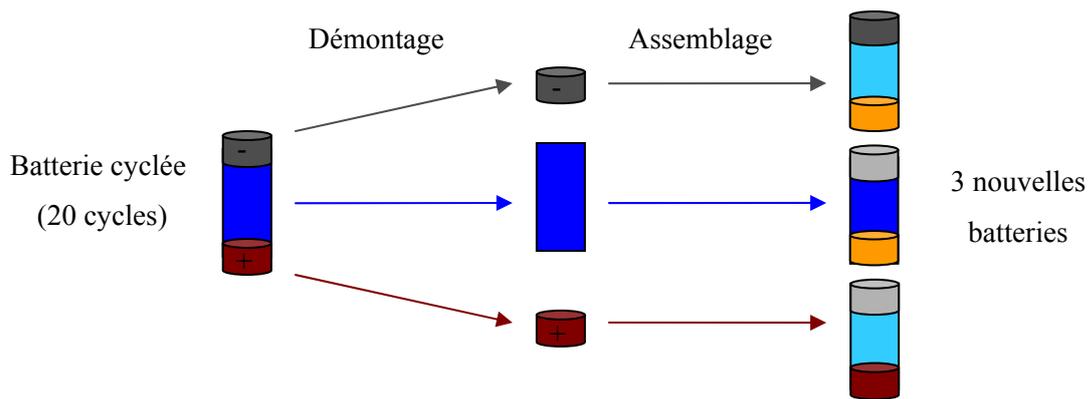


Figure 12 : Transfert des trois éléments de la batterie cyclée (électrode positive, électrode négative et électrolyte) dans trois nouvelles batteries contenant les éléments complémentaires dans leur état initial.

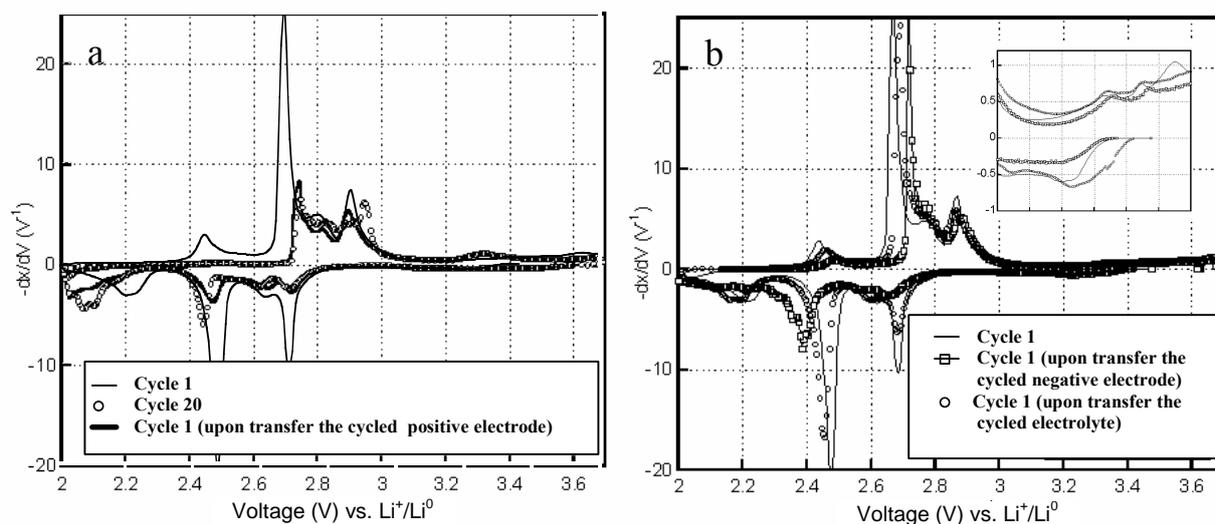


Figure 13: (a) Comparaison du profil des courbes de capacité incrémentale obtenues pour une batterie au 20^{ème} cycle et pour une nouvelle batterie contenant l'électrode positive ayant cyclé 20 cycles. (b) Comparaison du profil des courbes de capacité incrémentale obtenues pour une batterie au 1^{er} cycle et pour le premier cycle des nouvelles batteries contenant l'électrolyte et l'électrode négative ayant cyclés 20 cycles. Un agrandissement de la zone de potentiel comprise entre 3,0 V et 3,7 V est présenté dans l'encart.

Pour déterminer parmi ces différents éléments si l'un d'entre eux pourrait être le principal acteur responsable de la perte de capacité en cyclage, nous avons fait cyclé une batterie jusqu'à 20 cycles puis nous l'avons démontée en BAG. Les éléments (les deux électrodes et les séparateurs imbibés d'électrolyte) ont ensuite été séparés et transférés dans

trois nouvelles batteries contenant les éléments complémentaires dans leur état initial (Figure 12). Ces nouvelles batteries ont ensuite été remises à cycliser et notre attention s'est portée sur l'allure de la courbe de capacité incrémentale au premier cycle. Les résultats sont reportés sur la Figure 13 (a) et (b). Dans le cas de l'électrode positive, les profils des courbes de capacité incrémentale sont très différents au 1^{er} cycle (avant transfert) et au 1^{er} cycle de la nouvelle batterie (après transfert) alors qu'ils sont similaires au 20^{ème} cycle (avant transfert) et au 1^{er} cycle de la nouvelle batterie (après transfert) (Figure 13 (a)). A contrario, en Figure 13 (b), lorsque le lithium et l'électrolyte cyclés sont transférés dans de nouvelles batteries, les courbes de capacité incrémentale correspondant au 1^{er} cycle de la nouvelle batterie (après transfert) sont sensiblement les mêmes que lors du 1^{er} cycle de l'électrode vierge. Ces observations montrent que l'électrode négative de lithium et l'électrolyte ont conservé leurs propriétés électrochimiques initiales alors que celles de l'électrode positive sont fortement altérées.

En conclusion, il semble que la perte de capacité en cyclage ait pour origine principale la dégradation des propriétés électrochimiques de l'électrode positive.

C.2.2. Influence de la teneur en liant et en agent conducteur dans l'électrode positive

L'électrode positive est un milieu complexe composé du matériau actif, d'agent conducteur, de liant polymère et d'additifs. B. Lestriez (IMN, ST2E) a montré que ces trois derniers éléments contribuent largement aux propriétés électrochimiques de l'électrode. En particulier, comme l'a démontré Eric Ligneel⁽¹¹⁾ au cours de sa thèse, la formulation et la mise en œuvre de l'électrode positive ont un impact important sur la capacité initiale qui peut varier de plus de 50 % sans modification de la matière active. Ce travail repose sur le fait que la nature et la teneur de ces constituants modifient d'une part, la qualité des contacts entre le matériau actif et le réseau conducteur de carbone et d'autre part, la qualité des chemins percolants électroniques au sein de l'électrode. Par ailleurs, Kostecki⁽¹²⁾ envisage qu'un réarrangement du réseau percolant de carbone au cours du cyclage puisse être une des causes de la perte de capacité via une déconnection entre les grains de matière active et le réseau carboné. Pour déterminer si de telles considérations peuvent être attribuées à la perte de capacité d'une électrode à base de SG350, nous avons modifié la formulation de l'électrode. Pour cela nous avons fait varier la teneur en carbone, la teneur en liant polymère et la teneur

en additif (plastifiant du polymère)⁽¹³⁾. La qualité des contacts étant supposée être améliorée ou détériorée, une modification de l'ampleur de la perte de capacité est attendue.

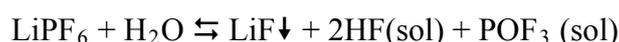
Polymer	PMMA	0 %	0 %	10 %	15 %	20 %
Plasticizer	EC/PC (1 :1)	0 %	0 %	10 %	15 %	20 %
Conducting agent	Carbon Black	30 %	10 %	10 %	10 %	10 %
	Capacity fading (%/cycle)	-2.2%	-1.6%	-1.8%	-1.7%	-1.9%

Tableau 4 : Perte de capacité en réduction pour différentes formulations d'électrode composite.

Les pertes de capacité sur dix cycles sont répertoriées dans le Tableau 4 pour des électrodes synthétisées avec différentes teneurs en carbone, en liant polymère (PMMA) et en plastifiant (EC/PC). On constate que ces modifications ne diminuent pas l'ampleur de la perte de capacité. Cette dernière n'étant pas dépendante de la formulation de l'électrode il semble raisonnable de postuler qu'elle puisse être intrinsèque à SG350.

C.2.3. Influence du taux d'eau structurale ou de surface contenue dans SG350, sur la perte de capacité en cyclage

L'une des causes de perte de capacité en cyclage des batteries au lithium provient de la présence de traces d'eau dans l'électrolyte. En particulier, la réaction de l'eau avec le sel LiPF_6 entraîne, entre autres, la formation de LiF , $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ et HF ⁽¹⁴⁾ selon les réactions suivantes :



LiF est un sel non conducteur qui se dépose et isole électroniquement les grains du matériau actif⁽⁹⁾, alors que HF attaque et dissout le matériau⁽¹⁵⁾. Parallèlement, $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$

lorsqu'il est synthétisé par voie sol-gel et recuit à 350 °C (SG350) présente des traces d'eau (0,8% massique soit 0,13 mole d'eau par mole de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$), alors que recuit sous air à 580°C il est anhydre et ne perd pas de capacité en cyclage⁽¹⁾. L'eau structurale pourrait donc être à l'origine de la perte de capacité. Pour préciser ce point nous avons modifié le protocole de synthèse de façon à préparer $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ nanométrique et anhydre.

Dans ce but, un échantillon noté SG350H, a été synthétisé par recuit du même précurseur que celui de SG350 et dans les mêmes conditions mais sous oxygène sec. De plus, dans ce cas l'échantillon a été directement transféré en BAG sans jamais avoir été au contact avec l'air ambiant. Les mesures ATG montrent dans le cas de SG350, qu'il reste quatre fois plus d'eau que pour SG350H (0,2 % d'eau, soit 0,03 mole d'eau pour 1 mole de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ (Figure 14 (a))).

Les électrodes à base de SG350 et SG350H ont été préparées en BAG par mélange au mortier dans les proportions standards. Ces mélanges ont été directement déposés sur les collecteurs de courant en BAG et mis à cycler. La courbe de capacité en cyclage (Figure 14 (b)) montre que la perte de capacité ne semble pas corrélable à la teneur en eau. En effet, elle reste aussi importante pour SG350H que pour SG350 et l'émergence de N1 et N2 se produit de façon similaire.

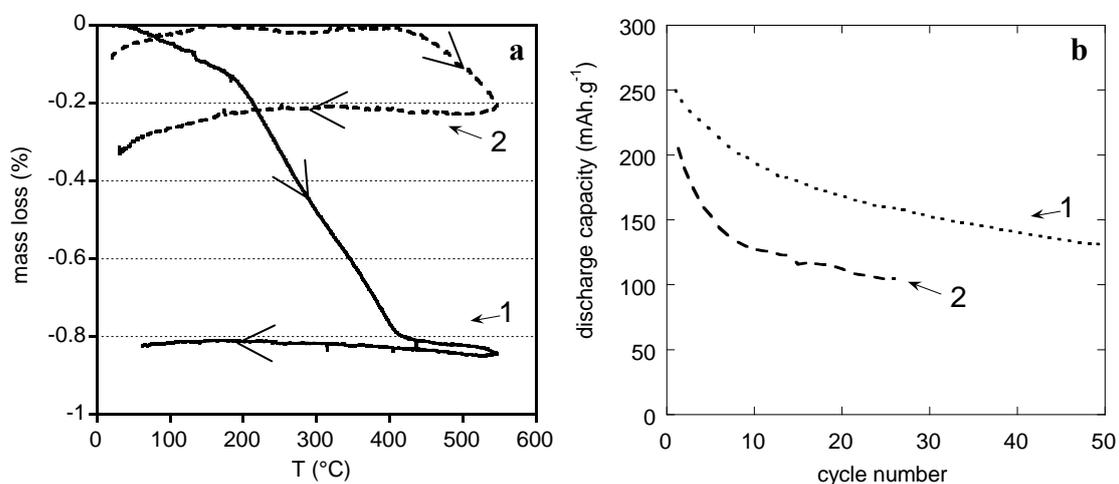


Figure 14 : (a) Courbes ATG et (b) évolution de la capacité en cyclage (3,7 V - 2 V) pour (1) SG350 et (2) SG350H.

C.3. Conclusion partielle

Cette étude a permis de montrer que la perte de capacité qui est essentiellement de nature cinétique, n'est liée ni à la nature de l'électrolyte, ni à l'électrode négative de lithium, ni à la composition de l'électrode en terme de proportion d'agent conducteur, de liant et de plastifiant. Elle ne semble pas non plus corrélable aux traces d'eau (structurale ou fortement adsorbée en surface de SG350) qui pourraient réagir avec l'électrolyte. Il semble donc raisonnable à ce stade de proposer que la perte de capacité est étroitement associée au matériau actif $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$.

D. Description phénoménologique de la perte de capacité.

D.1. Stabilité chimique de SG350 lors de la perte de capacité

$\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ est un matériau qui se dissout dans de nombreux solvants (eau, acétonitrile, acétone, dimethyl sulfoxide, ...etc.) et sa dissolution au contact de l'électrolyte liquide pourrait être à l'origine d'une perte de capacité en cyclage. Dans sa thèse Séverine Jouanneau⁽¹⁶⁾ a montré que $\text{Li}_4\text{V}_3\text{O}_8$, préparé par lithiation chimique de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ ne se dissout pas dans l'électrolyte lorsqu'il est immergé pendant 1 à 5 jours. De plus nous avons vu au paragraphe B.1 qu'une simple dissolution de la matière active n'était pas compatible avec les réponses électrochimiques. Pour en avoir confirmation, le dosage chimique des ions V^{n+} dans l'électrolyte et à la surface du lithium a été effectué après 5, 20 et 50 cycles. Dans ce but, les batteries ont été démontées en BAG puis seuls le lithium et le séparateur qui n'est pas en contact avec l'électrode positive ont été récupérés. 10 mL de DMC anhydre ont été utilisés pour rincer le bâti Swagelok puis le séparateur a été trempé dans cette solution de rinçage pendant 24 heures. Parallèlement, le lithium métal a été dissout dans 10 mL d'eau ultra-pure. Les deux solutions ont ensuite été envoyées au service central d'analyse à Vernaison qui a effectué les dosages. Le taux de vanadium déterminé par ICP est de moins de 5 ppm pour tous les échantillons. La dissolution du matériau actif ne permet donc pas d'expliquer la perte de capacité.

D.2. Transformation structurale

Dans le but de quantifier l'évolution structurale du matériau actif et d'en suivre la proportion massique au sein de l'électrode au cours du cyclage, des affinements par la méthode de Rietveld ont été entrepris pour des électrodes cyclées contenant 20 % massique d'un témoin électrochimiquement inactif dans la fenêtre de potentiel considérée (TiO_2 - anatase), 10 % de carbone et 70 % de SG350. Les affinements ont été conduits pour une électrode dans l'état initial et après 100 cycles à partir de données structurales prises pour SG350 nanométrique⁽¹⁶⁾ et TiO_2 anatase⁽¹⁷⁾. Dans le cas de TiO_2 , une correction de Brindley doit être appliquée pour tenir compte des effets de micro absorption. Celle-ci est de $\mu R = 0,986$ où R est le rayons moyen des grains et μ le coefficient d'absorption linéaire. Les facteurs de confiance obtenus après convergence de ces affinements sont reportés dans le

Tableau 5. Les diagrammes observés, calculés et les courbes différence sont présentés sur la Figure 15.

Number of cycles	$R_{wp}(\%)$	$R_{exp}(\%)$	$R_B(SG350)$	$R_B(TiO_2)$
0	19.6	8.95	9.26	4.37
100	17.5	7.90	9.80	4.93

Tableau 5 : Facteurs de confiance (voir annexe) obtenus pour les affinements structuraux d'une électrode dans l'état initial et après 100 cycles.

Les distances et les angles obtenus sont similaires à ceux publiés ce qui montre qu'il n'y a pas d'altération de volume du matériau actif lors de la perte de capacité. De plus, les proportions massiques obtenues sont identiques avant et après cyclage et sont de 73 % et 27 % de SG350 et TiO_2 respectivement. Enfin, aucune nouvelle phase cristallisée n'est apparue après 100 cycles. En conclusion, lors de la perte de capacité du système, aucun processus de dissolution, de détérioration ou d'altération de volume de la matière active n'intervient.

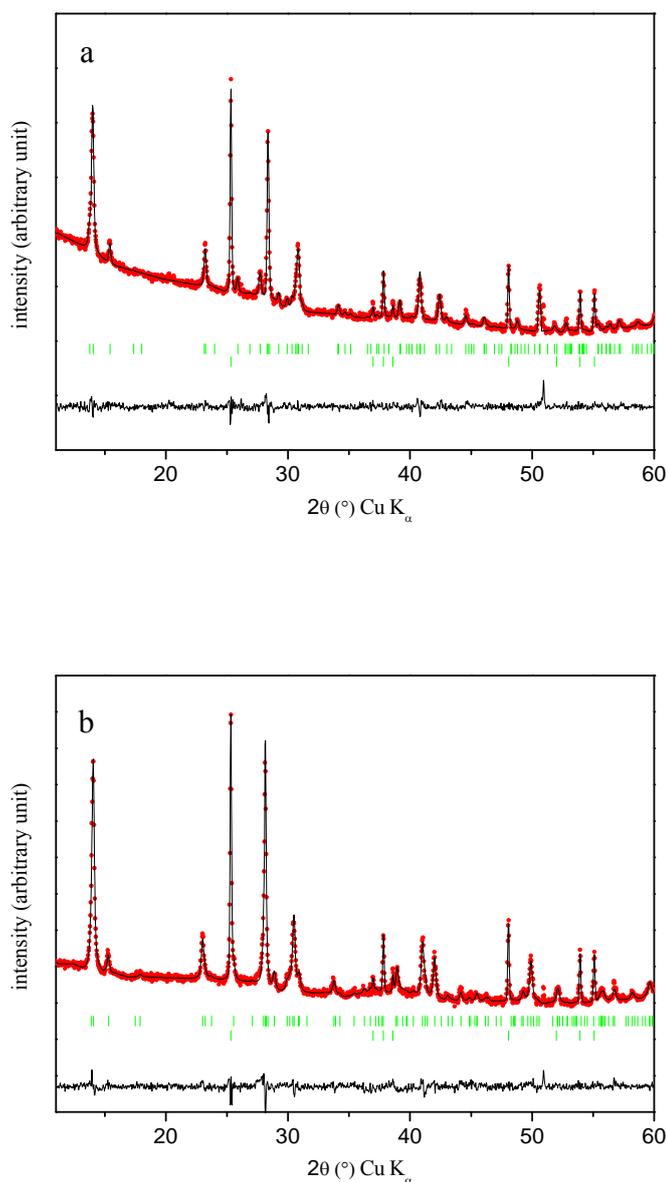


Figure 15 : Diagramme de diffraction des rayons X d'une électrode contenant 70 % de SG350, 20 % d'une référence électrochimiquement inactive (TiO_2) et 10 % de carbone (a) avant cyclage et (b) après 100 cycles (diagramme expérimental (cercles), diagramme calculé (trait continu) et courbe différence). Les barres représentent les positions de Bragg calculées, en haut pour SG350 et en bas pour TiO_2 .

D.3. Diffraction des rayons X *ex* et *in-situ*

Dans le but d'identifier les processus physiques mis en jeu lors des processus électrochimiques à forte hystérésis de potentiel (N0, N1 et N2), des études par diffraction des rayons X *ex-situ* puis *in-situ* ont été entreprises. Notre attention s'est focalisée sur N1 qui nous a semblé être le processus le plus facile à étudier, d'une part parce qu'il présente une amplitude importante après un nombre de cycles relativement faible et d'autre part, parce qu'il est relativement bien distinct des pics initiaux. Le diagramme de phase relatif à SG350 lors de l'insertion-désinsertion des ions lithium a été rappelé au chapitre 1. Trois grands types de réactions d'insertion se produisent dans nos conditions standards de cyclage :

- solution solide de 3,7 V à 2,6 V, soit de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ (noté « $\text{Li}_{1,1}$ ») à $\text{Li}_{2,7}\text{V}_3\text{O}_8$ (noté « $\text{Li}_{2,7}$ »).
- transformation de phase à 2,6 V entre $\text{Li}_{2,7}\text{V}_3\text{O}_8$ et $\text{Li}_4\text{V}_3\text{O}_8$ (noté « Li_4 »).
- solution solide de 2,6 V à 2,0 V soit de $\text{Li}_4\text{V}_3\text{O}_8$ à $\text{Li}_5\text{V}_3\text{O}_8$ (noté « Li_5 »)

D.3.1. *Ex-situ*

Des diagrammes de diffraction ont été enregistrés à différents stades de l'oxydation au premier cycle (C1) et au cycle 80 (C80). Les électrodes sont constituées de 68 % de SG350, 20 % de TiO_2 (témoin électrochimiquement inactif dans la fenêtre de potentiel standard) et 12 % de carbone. Lorsque la batterie a atteint le potentiel sélectionné, elle est placée en circuit ouvert pendant quelques heures puis elle est transférée en BAG. Juste après s'être assuré que l'OCV n'a pas évolué lors du transfert, l'électrode est isolée de la batterie et séchée dans le sas de la BAG pendant quelques heures. Elle est ensuite broyée dans un mortier puis transférée dans un capillaire de Lindemann de diamètre égale à 0,2 mm. Ce dernier est fermé à l'aide d'un parafilm, sorti de la BAG et immédiatement scellé. L'acquisition des données a été effectuée sur un diffractomètre INEL (cf. annexe 1) pendant une nuit et les affinements ont été conduits par la méthode de « Le Bail » grâce au programme Fullprof et l'interface WINPLOTR de Fullprof suite⁽¹⁸⁾.

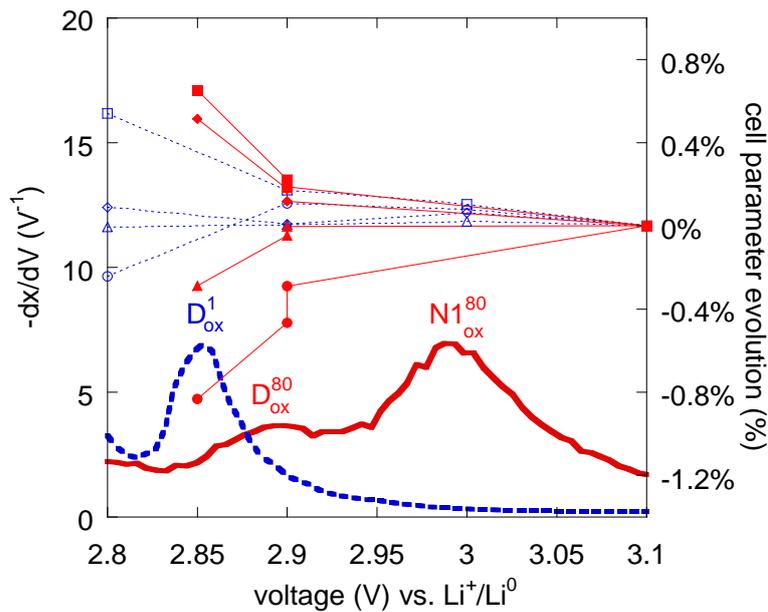


Figure 16 : Courbe de capacité incrémentale pour C1 (traits pointillés) et pour C80 (traits continus) et évolution des paramètres de maille de SG350 (en %) (a●, b■, c♦ et β ▲ pour C1 et a○, b□, c◇ et β △ pour C80) obtenus par affinement de Le Bail lors de l'oxydation.

Pour le premier cycle, les potentiels en OCV sont très proches (à 20 mV près) des potentiels sélectionnés (3,1 V ; 3,0 V ; 2,9 V et 2,7 V). Par contre, après 80 cycles, les variations de potentiel observées pendant des temps similaires sont plus importantes. Ainsi après arrêt des batteries à 3,40 V, 3,20 V, 3,10 V et 3,00 V, les potentiels après relaxation sont de 3,10 V, 2,90 V, 2,90 V et 2,85 V respectivement. Les paramètres de maille issus des affinements seront donc présentés en fonction des potentiels après relaxation. Pour C1 comme C80, les diagrammes ne comportent qu'une seule phase. L'évolution de la métrique correspondante est reportée sur la Figure 16 après normalisation par les valeurs obtenues à 3,10 V pour C1 et C80 respectivement. Nous constatons que l'évolution globale des paramètres de maille est similaire pour C1 et C80 (bien que son amplitude soit plus importante pour C80) ce qui tendrait à prouver que $N1_{ox}$ correspondrait à une activité électrochimique que l'on pourrait associer aux grains de SG350. Cependant, il est clair que le nombre de points expérimentaux n'est pas suffisant pour conclure. Nous n'avons cependant pas réussi à préparer les échantillons à des potentiels intermédiaires, entre 2,9 V et 3,1 V, après C80.

D.3.2. *In-situ*

Comme pour la diffraction des rayons X *ex-situ*, deux cycles ont été explorés. Il s'agit ici du 1^{er} cycle (C1) et du 25^{ème} cycle (C25). Le mélange d'électrode, constituée de 70 % de SG350 et de 30 % de carbone, a été déposé directement sur la fenêtre de béryllium de la cellule *in-situ* dont une photo est donnée en annexe 1. Les données de diffraction ont d'abord été enregistrées pour C1 avec une première cellule *in-situ*. Cependant cette cellule ayant présenté un dysfonctionnement après 15 cycles, les données relatives au 25^{ème} cycle ont été enregistrées à partir d'une cellule jumelle préparée et mise en route simultanément. Les données ont été enregistrées entre $2\theta = 21^\circ$ et $2\theta = 51^\circ$ sur un diffractomètre D8 $\theta - 2\theta$ muni d'un détecteur linéaire 1 D (cf. Annexe 1). Chaque diagramme a duré 35 minutes et la cellule a été cyclée dans les conditions standards avec cependant la borne supérieure de potentiel limitée à 3,5 V pour éviter l'oxydation de la fenêtre de béryllium (qui est initiée vers 3,55 V).

Le traitement des données a été effectué par la méthode de Le Bail grâce au programme Fullprof et l'interface WINPLOTR de Fullprof suite⁽¹⁸⁾. A titre d'exemple, les diagrammes observés, calculés, la courbe différence et les positions de Bragg sont montrés sur la Figure 17 (a) et (b) respectivement pour C1 et C25 à 2,5 V, lors de la réduction. Il est ainsi possible de vérifier que comme attendu à 2,5 V, les deux phases $\text{Li}_{2,7}$ et Li_4 coexistent et donc que la transformation de phase F_{red} décrite dans la littérature⁽⁶⁾ n'est pas terminée.

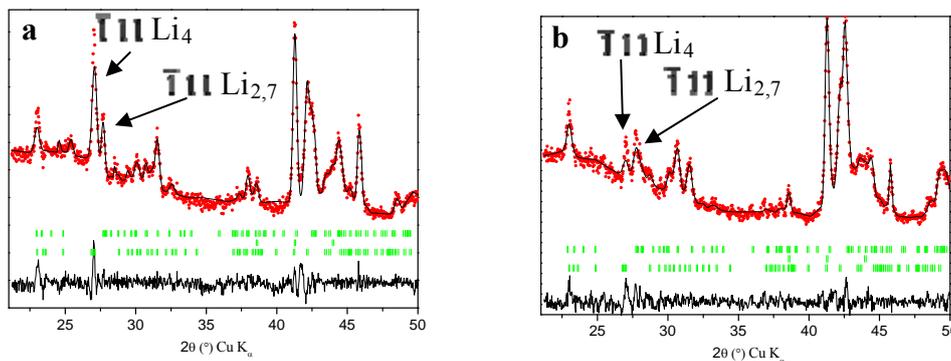
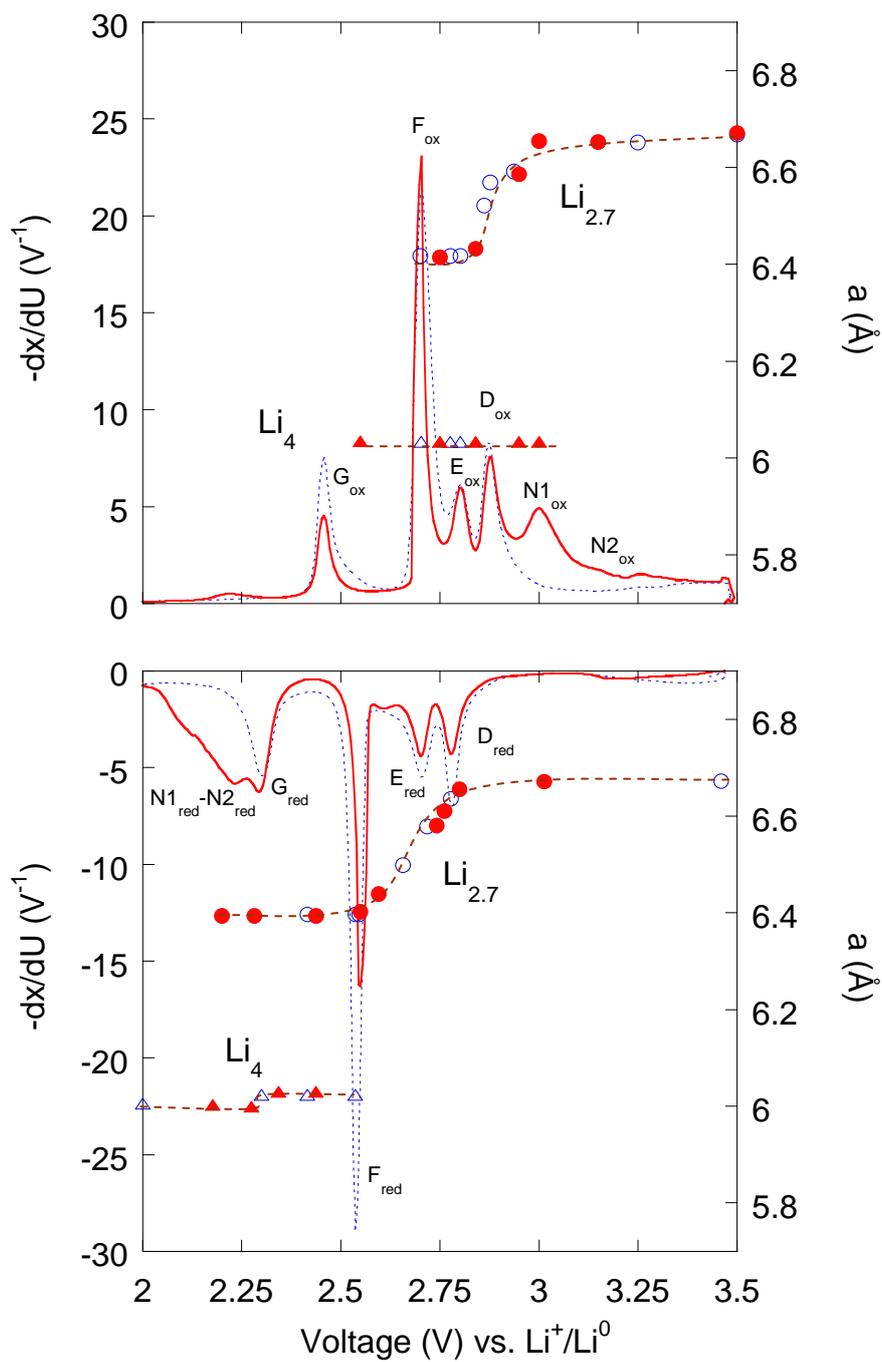
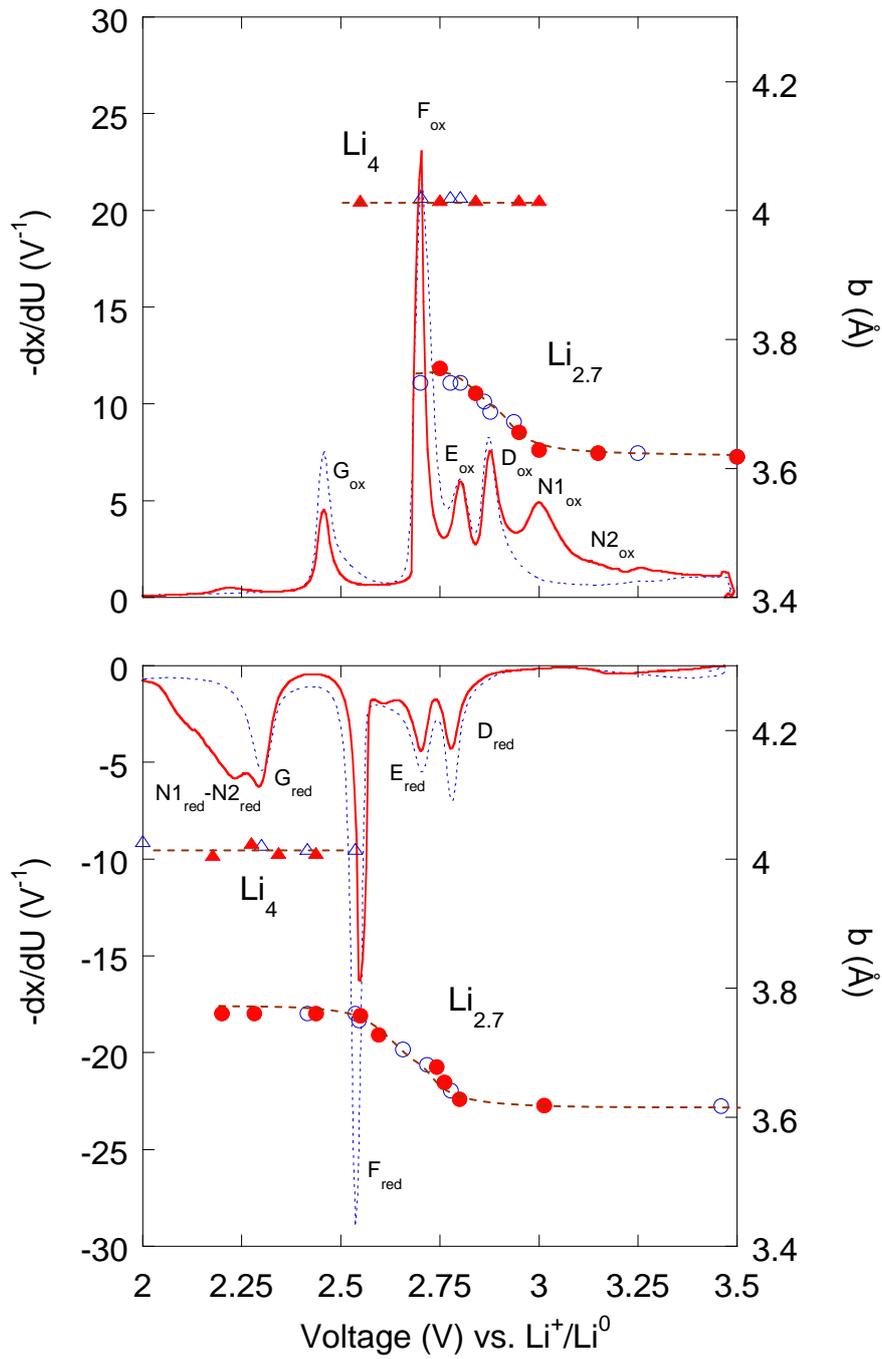


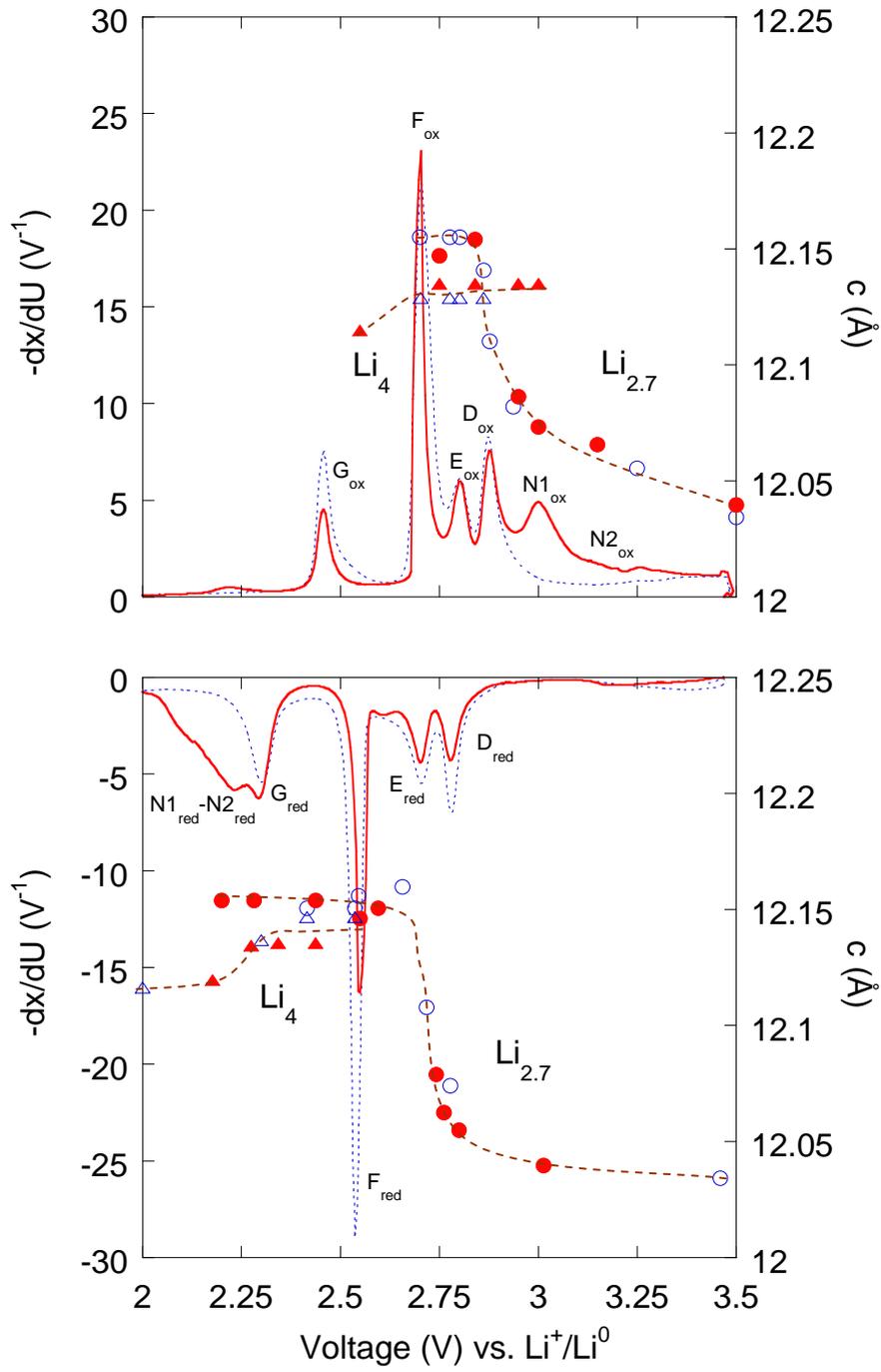
Figure 17 : Affinements de Le Bail pour des données obtenues à 2,5 V lors de la réduction de (a) C1 et (b) C25 après 20 cycles (diagramme expérimental (cercles), diagramme calculé (trait continu) et courbe différence). Les positions de Bragg calculées (barres) correspondent, en haut à $\text{Li}_{2,7}$, au milieu à BeO et en bas à Li_4 . Les raies $(\bar{1}11)$ ont été mises en évidence pour les deux phases.

Les courbes de capacité incrémentale ainsi que l'évolution des paramètres de maille sont reportées sur la Figure 18 (a), (b), (c) et (d) pour **a**, **b**, **c** et **β** respectivement. Les erreurs expérimentales sont inférieures à la taille des points. Les valeurs obtenues en début et en fin de cycle sont similaires tant au C1 qu'au C25 ce qui témoigne de la bonne réversibilité du système. Les variations de la métrique correspondent globalement à celles publiées par Kawakita⁽¹⁹⁾ sur la base de données *ex-situ* : lors de la réduction **a** et **β** diminuent tandis que **b** et **c** augmentent. **a** étant caractéristique de l'écart interfeuille, sa diminution lors de l'insertion rend compte de l'écrantage coulombien des ions Li^+ qui permettent ainsi aux feuillets $\text{V}_3\text{O}_8^{(1+x)-}$ de se rapprocher. Nous pouvons également noter que la transformation structurale initiée à 2,6 V ($F_{\text{red}}-F_{\text{ox}}$) conduit à une zone de coexistence des deux jeux de paramètres de maille correspondant à $\text{Li}_{2,7}$ et Li_4 .

Il peut être constaté que globalement, il y a une similitude entre les variations observées entre C1 (symboles vides) et C25 (symboles pleins). Cependant au C1, en réduction, $\text{Li}_{2,7}$ a totalement disparu à partir d'approximativement 2,4 V et seuls les composés $\text{Li}_{4+x}\text{V}_3\text{O}_8$ sont détectés. Par contre, au C25, les affinements montrent que la transformation de phase se poursuit jusqu'à 2,2 V, c'est-à-dire pendant $\text{N1}_{\text{red}}-\text{N2}_{\text{red}}$. De façon symétrique, en oxydation, la transformation de phase se termine à 2,9 V au C1 et persiste au C25 après E_{ox} et D_{ox} jusqu'à approximativement 3,1 V, soit pendant la traversée de N1_{ox} .







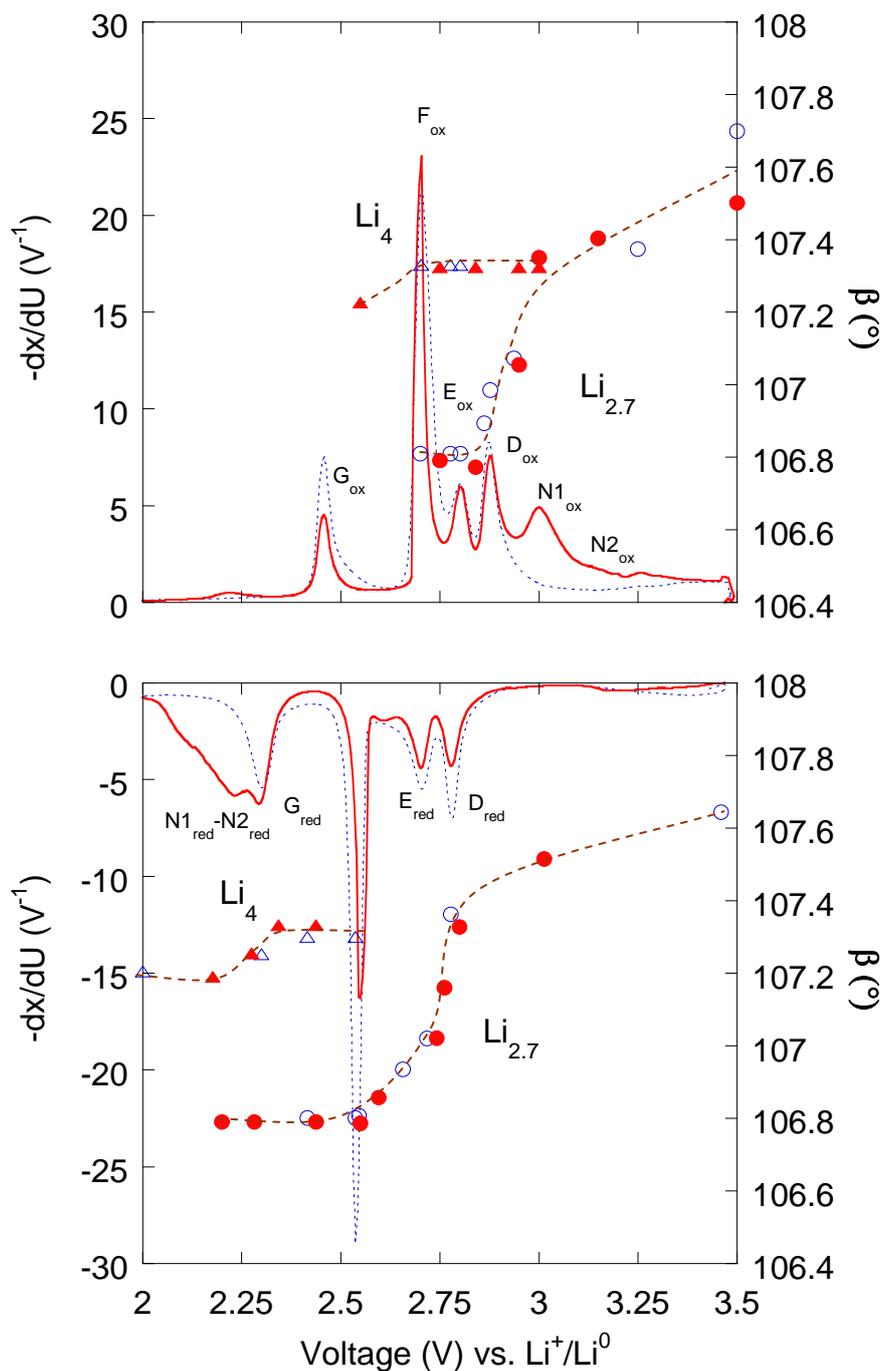


Figure 18 : Courbe de capacité incrémentale et évolution des paramètres de maille **a**, **b**, **c** et **β** de SG350 pour le 1^{er} cycle (traits pointillés et points vides respectivement) et pour le 25^{ème} cycle (traits continus et points remplis respectivement). Les paramètres de maille associés à $\text{Li}_{2.7}$ sont indiqués par les marqueurs \circ et \bullet et ceux relatifs à Li_4 par \blacktriangle et \triangle . Les erreurs expérimentales sont inférieures aux dimensions des marqueurs.

Ces différences de comportement sont repérables de façon qualitative sur la Figure 19 ou les diagrammes de la zone angulaire de $2\theta = 26^\circ$ à 33° sont reportés en fonction du potentiel de la cellule.

Pour préciser ces observations, les évolutions de la proportion de la phase Li_4 au cours de l'oxydation et de la réduction sont reportées sur la Figure 20 (a) et (b) au C1 et au C25 respectivement. Par souci de clarté les courbes de capacité incrémentale correspondantes sont montrées. La statistique des données ne permettant pas un affinement par la méthode de Rietveld, les proportions ont été calculées à partir de l'intensité intégrée de la raie ($\bar{1}11$) de chacune des deux phases.

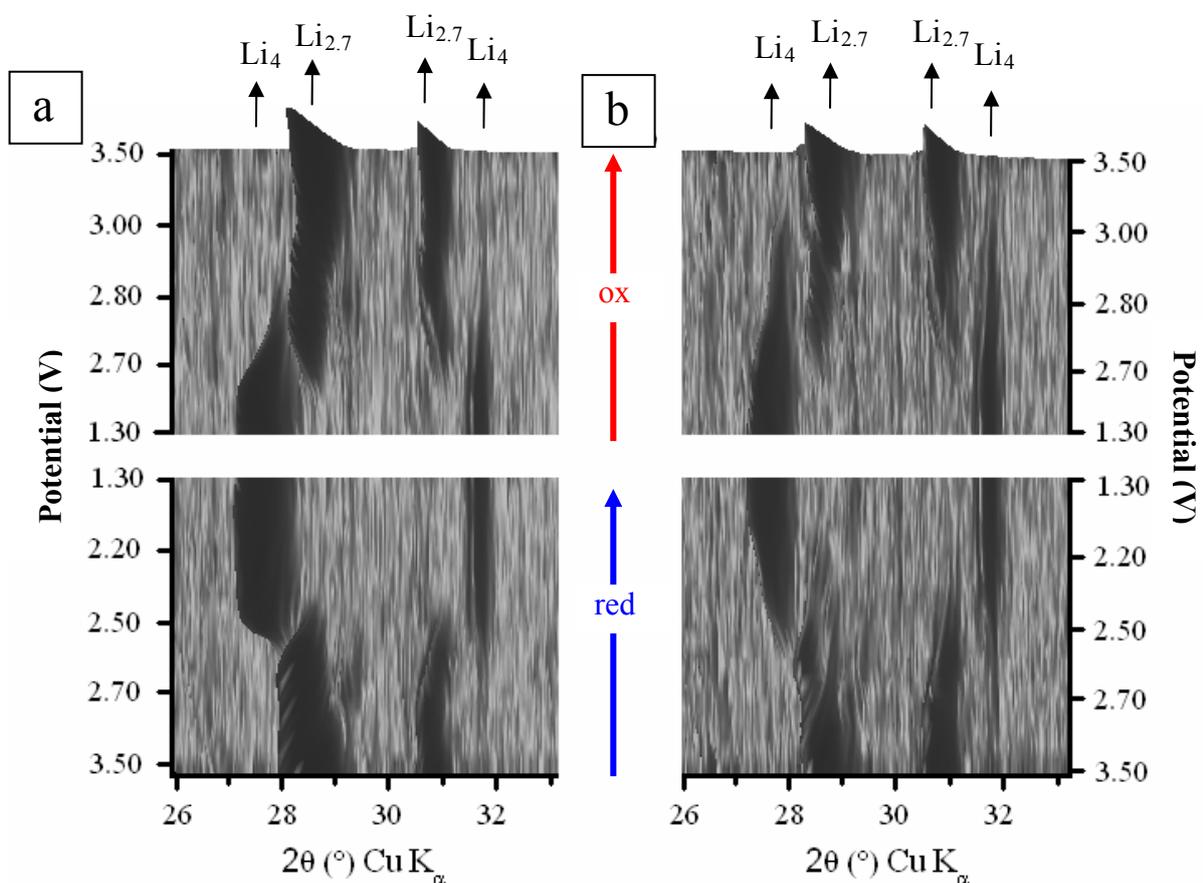


Figure 19 : Évolution des diagrammes de diffraction des rayons X relatifs à SG350 au cours de la réduction puis de l'oxydation (de bas en haut) entre $2\theta = 26^\circ$ et 33° (a) au C1 et (b) au C25. Notez que les mesures ont été réalisées en mode galvanostatique en conséquence les échelles de potentiel ne sont pas linéaires.

Les courbes obtenues illustrent clairement les observations précédentes. N1 est donc effectivement associé à l'activité électrochimique de grains de SG350. De plus, la similitude

des processus structuraux qui s'opèrent pour $N1_{red}$ et $N1_{ox}$ est la démonstration du lien physique qui existe entre ces nouveaux phénomènes. En particulier, $N1$ correspond effectivement à une transformation du premier ordre (en accord avec la réponse électrochimique) associée à une transformation de phase structurale.

Par ailleurs, sur la Figure 18, nous pouvons constater que au C1 les zones de potentiel de changement de phase et de solution solide ne se superposent pas. Autrement dit, Li_4 fini de se transformer en $Li_{2,7}$, puis les paramètres de maille commencent à varier dans la zone de solution solide correspondant à la désinsertion de (Li^+, e^-) de $Li_{2,7}$. Par contre, au C25 le changement de phase n'est pas fini alors que la solution solide a déjà commencé. C'est un résultat majeur car nous assistons à l'activité électrochimique simultanée de deux types de grains de SG350 dont la réactivité est différente.

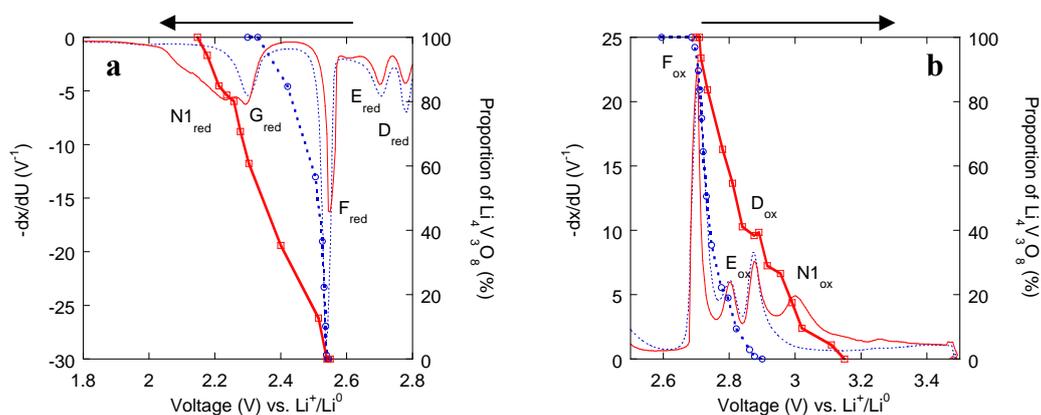


Figure 20 : Courbe de capacité incrémentale (traits fins) et proportion de Li_4 (traits épais) au cours du cyclage au C1 (tracé en pointillés) et au C25 (tracé continu) (a) en réduction et (b) en oxydation.

La qualité des données recueillies ou bien le temps caractéristique de la mesure ne sont cependant pas suffisants pour pouvoir mettre en évidence la présence de deux jeux de paramètres de maille correspondant à chacun des deux types de grains. En effet, on pourrait par exemple s'attendre à observer pendant la traversée de $N1_{ox}$ au C25 la coexistence de la phase $Li_{2,7}$ formée et de Li_4 restant. L'absence de $Li_{2,7}$ conduit à penser que dès qu'elle est formée pendant $N1_{ox}$, les grains correspondant subissent directement un équivalent des processus E_{ox} puis D_{ox} et, en quelque sorte, « rattrapent leur retard ». En d'autres termes, nos mesures n'ont pas permis de mettre en évidence, par l'existence de plusieurs jeux de raies ou

bien par des augmentations de largeur à mi-hauteur, des nouveaux processus du type E_{ox} et D_{ox} pour les grains moins réactifs. Au contraire nos résultats laissent penser que, soit ces derniers rattrapent leur retard, si bien que l'évolution de la métrique correspondante est semblable à celle opérant au C1, soit NI_{ox} n'est pas associé à la transformations $Li_4 \rightarrow Li_{2,7}$ mais à une succession de transformation de phase $Li_4 \rightarrow Li_{2,7-x}$ ou x varie avec le potentiel. Il apparaît donc, que pour pousser plus loin cette étude, l'utilisation de rayonnement synchrotron serait nécessaire. Il est en effet possible d'obtenir des diagrammes de très bonne qualité en approximativement 1 seconde sur la ligne CRISTAL de SOLEIL (Saclay).

D.3.3. Conclusion

NI_{red} et NI_{ox} sont associés à l'activité électrochimique du matériau actif et plus précisément à une transformation de phase similaire à celle opérant lors des pics $F_{red}-F_{ox}$. Il y a donc apparition en cyclage de grains de composition $Li_{1,1+x}V_3O_8$ dont la réactivité électrochimique est considérablement abaissée. Cette seconde population de grains coexiste avec les grains initiaux dont la réactivité reste inchangée. Nos résultats n'ont cependant pas permis d'expliquer la différence des valeurs d'hystérèse mise en jeu entre $F_{red}-F_{ox}$ d'une part et $NI_{red}-NI_{ox}$ d'autre part. D'un point de vue structural, tout se passe en effet comme si la différence entre F et NI était uniquement de nature cinétique.

D.4. Caractérisations structurales et microstructurale de l'électrode par MEB et MET

Afin de caractériser l'évolution microstructurale de l'électrode en cyclage, des observations MEB et MET ont été effectuées à différents stades de la perte de capacité.

L'image MEB, Figure 21 (a), montre la surface de l'électrode dans son état initial caractérisé par des agglomérats de SG350. A cette échelle nous ne distinguons pas les nanoaiguilles de grains de SG350⁽⁶⁾ (grains primaires) des grains de carbone. Après 20 cycles, la capacité spécifique a chuté de 25 %. On peut observer sur la Figure 21 (b) qu'une couche s'est formée à la surface de l'électrode à l'interface électrolyte-électrode. A l'interface collecteur de courant - électrode aucune couche n'apparaît à ce stade (Figure 21 (c)). Après 50 cycles, la perte de capacité atteint 30 %. A l'interface électrode-électrolyte, la couche apparaît similaire mais plus épaisse (Figure 21 (d)). Du coté collecteur de courant, la surface de l'électrode est à son tour recouverte par une couche (Figure 21 (e)). Ces images montrent qu'une couche se forme tout d'abord du coté électrolyte puis qu'elle se propage lors du

cyclage à travers l'électrode jusqu'au collecteur de courant. On notera que la formation d'une couche similaire est aussi observée dans les cas des électrolytes où le sel LiPF_6 a été substitué par LiBOB (LiBOB 1M dans EC : DMC (1 : 1)) et où LiPF_6 et DMC ont été substitués par LiTFSi et PC (LiTFSi 1M dans EC : PC (1 : 1)).

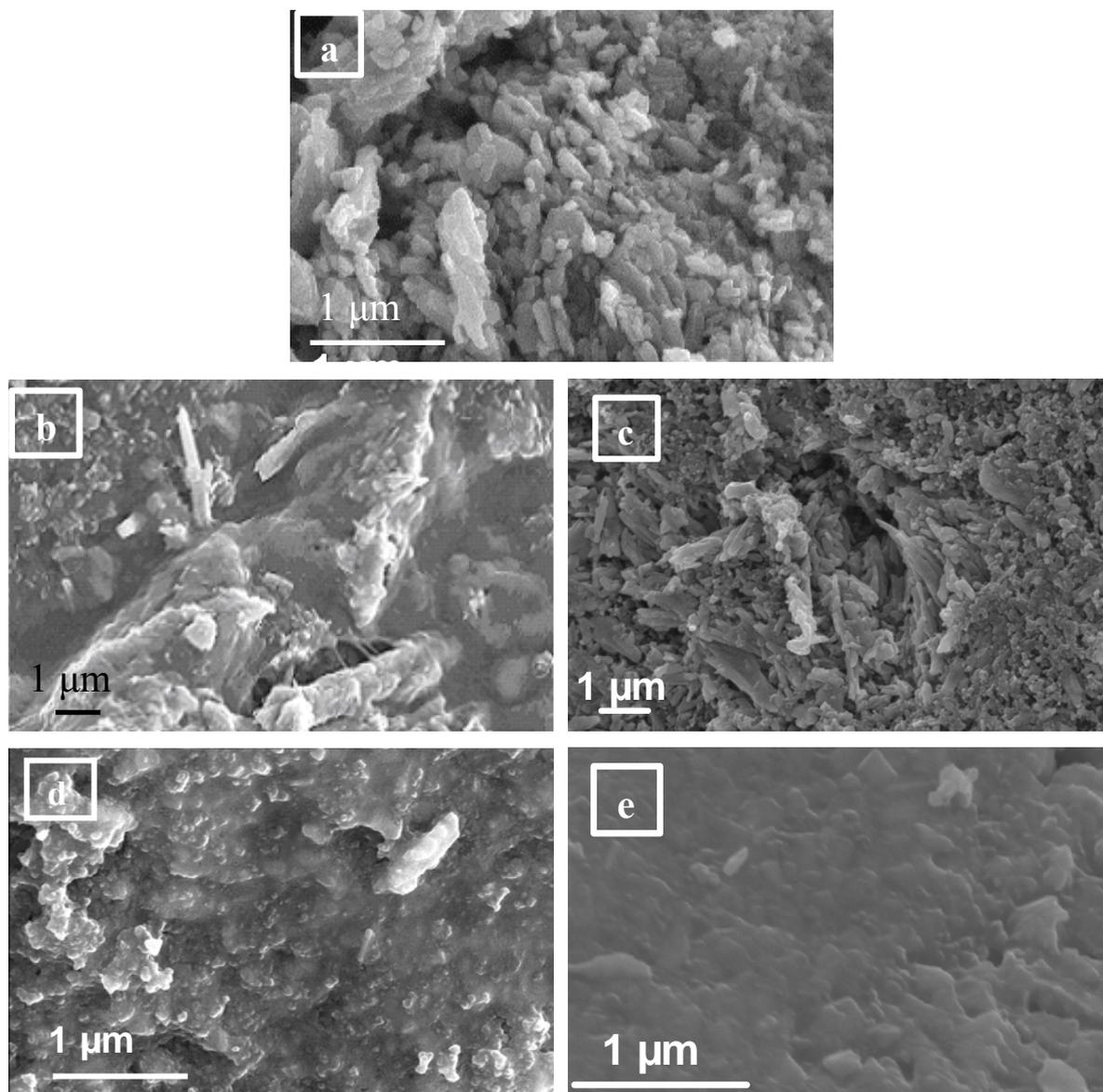


Figure 21 : Images MEB de la surface d'une l'électrode de SG350 (a) dans l'état initial, après 20 cycles à l'interface (b) électrolyte-electrode et (c) collecteur-électrode et après 50 cycles à l'interface (d) électrolyte-electrode et (e) collecteur-électrode.

Des analyses par imagerie MET ont ensuite été réalisées en collaboration avec Vincent Mauchamp, doctorant dans l'équipe. Les premières images ont montré que cette méthode

d'analyse n'est pas adaptée pour caractériser la couche. En effet, celle-ci est instantanément détruite par le faisceau. La technique a cependant permis de suivre l'évolution de l'habitus des nanoaiguilles de SG350 au cours du cyclage :

La morphologie typique des nanoaiguilles de SG350 est présentée à la Figure 22 (a). Elles sont caractérisées par une taille moyenne d'environ 300 nm x 60 nm x 60 nm. Après 20 cycles, certaines zones de l'échantillon sont semblables à l'état initial, d'autres sont caractérisées par la présence de grains plus volumineux dont la plus petite dimension est d'environ 200 nm. Après 50 cycles, Figure 22 (c), aucune nanoaiguille n'est repérable. En revanche, l'échantillon est caractérisé par la présence de grains encore plus volumineux (encadré sur la Figure 22 (b)). A ce stade, des analyses par diffraction électronique effectuées sur ces grains confirment que leur structure correspond à celle de SG350. Le cliché de diffraction correspondant au plan $[\bar{1}10]$ est présenté sur la Figure 23 (a). L'orientation cristallographique a été déterminée par simulation (Figure 23 (b)). En somme, lorsqu'une électrode contenant des nanoaiguilles de SG350 est cyclée, un processus de croissance granulaire s'opère. Après 150 cycles, les images MEB (Figure 25 (d)) montrent que la croissance granulaire a conduit à des grains de taille micrométrique. On notera qu'un processus de croissance granulaire similaire est aussi observé dans les cas des électrolytes à base de LiBOB 1M dans EC : DMC (1 : 1) et dans LiTFSi 1M dans EC : PC (1 : 1).

Ce mécanisme de croissance granulaire de la matière active lors de réactions d'insertion-désinsertion est assez spectaculaire et ce d'autant plus que la cristallinité demeure excellente. Pour assurer le transport de matière, il est clair qu'un mécanisme de dissolution-précipitation du matériau a lieu. Dans la mesure où nous n'avons pas pu détecter plus de 5 ppm d'ions vanadium dans la batterie (paragraphe D.1.), nous pensons que le produit de solubilité associé est faible et/ou que la couche organique formée puisse retenir les ions. D'autres expériences doivent être menées pour élucider le mécanisme réactionnel. En particulier, il serait intéressant de préciser si la croissance dépend du potentiel, et le cas échéant dans quelle mesure.

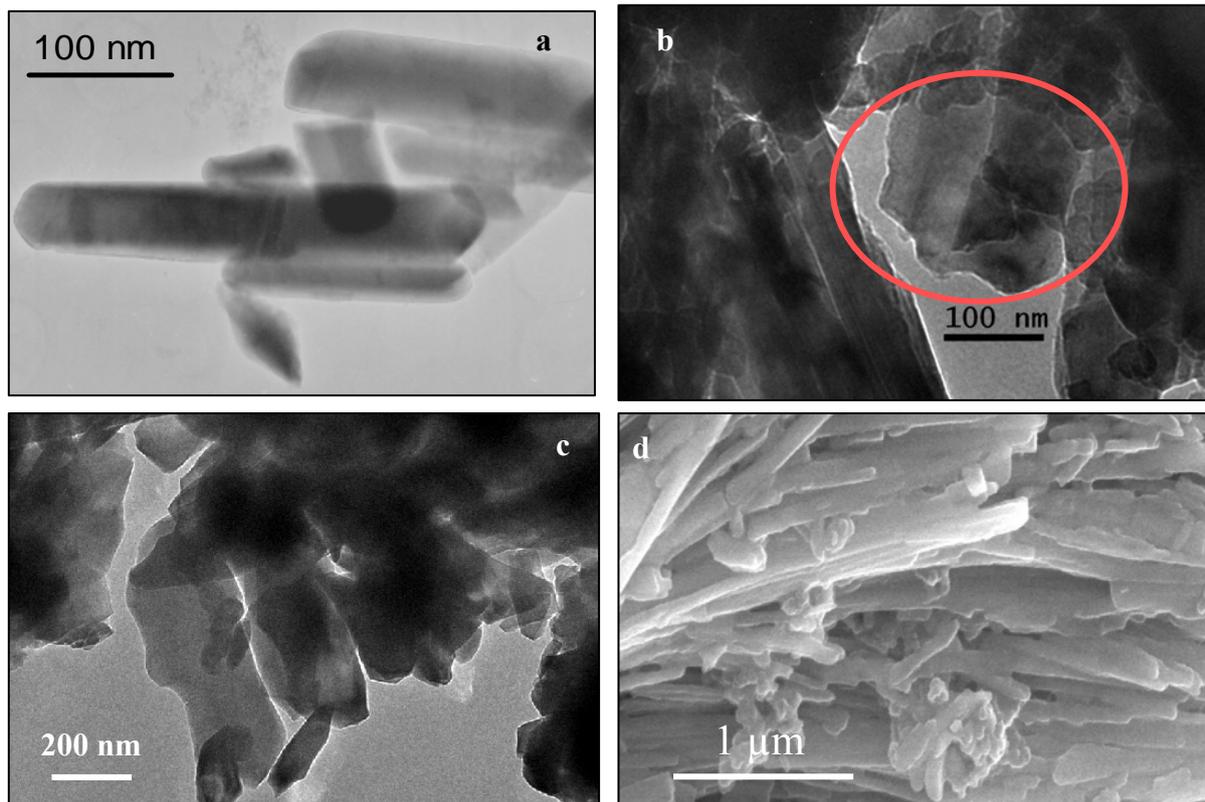


Figure 22 : Imagerie MET d'électrodes contenant 10 % de carbone et 90 % de SG350 : (a) état initial, (b) après 20 cycles, (c) après 50 cycles et (d) par MEB après 150 cycles.

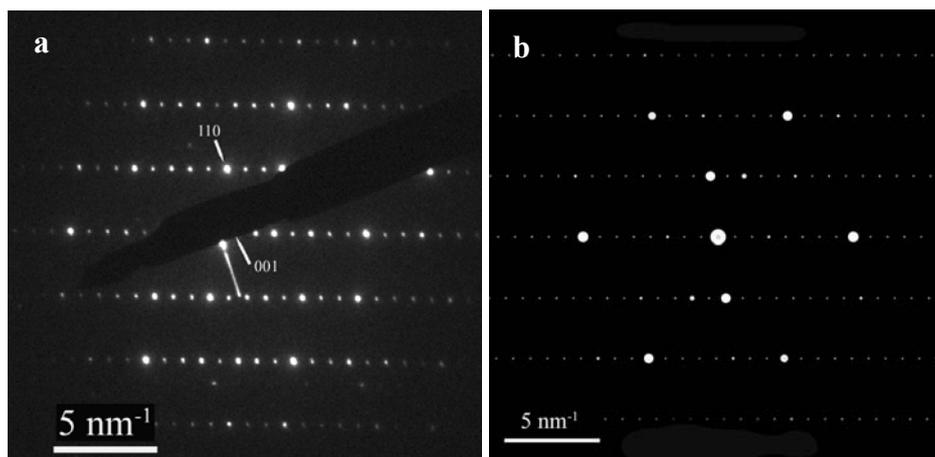


Figure 23 : (a) Cliché de diffraction électronique correspondant au plan $[\bar{1}10]$ de $\text{Li}_{1.1}\text{V}_3\text{O}_8$, obtenu sur l'un des grains caractéristiques de l'échantillon SG350 après 50 cycles et (b) cliché de diffraction correspondant simulé à partir de JEMS⁽²⁰⁾.

En conclusion, les MEB et MET sont les premières techniques de caractérisation qui permettent de mettre en évidence de manière directe des modifications importantes de l'électrode positive lors du cyclage. Ces derniers peuvent se résumer ainsi :

1 – Il y a la formation d'une couche de nature non définie, au sein de l'électrode. Cette couche se forme d'abord du côté de l'électrolyte puis se propage lors du cyclage à travers la porosité de l'électrode jusqu'au collecteur de courant. A ce stade, il est tentant de proposer que cette couche puisse être passivante et donc qu'en recouvrant les grains de matière active elle puisse conduire à une augmentation de l'impédance du système.

2 – La croissance granulaire des nanoaiguilles de SG350 qui peut aller jusqu'à la formation d'aiguilles de plusieurs microns. D'une part, ce processus augmente la distance des chemins de diffusion des ions Li^+ et, d'autre part, il peut entraîner une déconnexion partielle entre les aiguilles de SG350 et le réseau conducteur de carbone. Ces deux effets peuvent également conduire à la diminution de l'insertion et donc à la perte de capacité observée.

D.5. Lavage de l'électrode positive

De façon à préciser l'impact de chaque processus, formation de couche versus croissance granulaire, nous avons cherché à mesurer la réponse électrochimique d'une électrode après avoir extrait la couche formée. Dans cette optique, des électrodes ayant effectué 50 cycles ont été isolées des batteries en BAG, trempées trois fois dans 50 mL de DMC anhydre pendant 5 heures, séchées sous vide dans le sas puis réintégrées dans les

batteries. Pendant ces opérations de lavage-séchage, les batteries ont été maintenues fermées pour éviter toute évaporation de l'électrolyte. Les batteries ont finalement été remises à cycler.

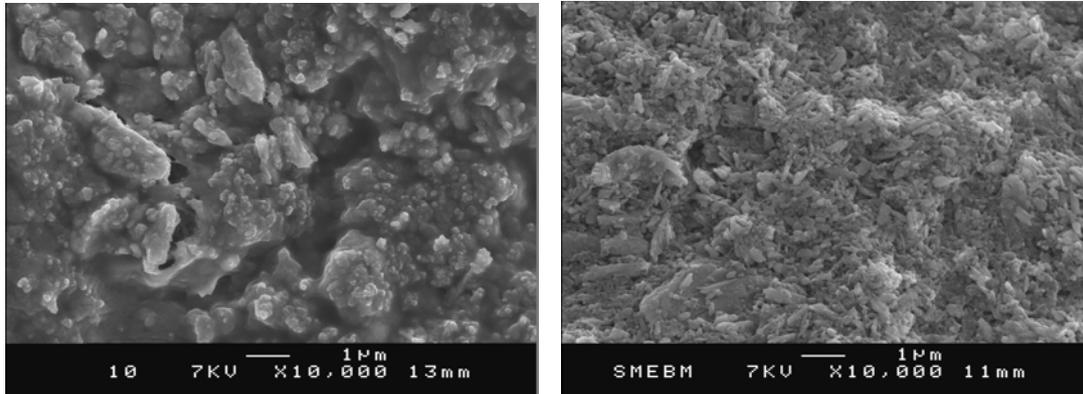


Figure 24 : Imagerie MEB de la surface d'une électrode coté électrolyte après 50 cycles (a) avant et (b) après lavage au DMC.

Une des électrodes ayant subi ce protocole a été utilisée pour visualiser, par imagerie MEB, l'effet du lavage sur l'aspect de l'électrode. Les images correspondantes à l'état de l'électrode après 50 cycles, avant lavage et après lavage, sont présentées à la Figure 24 (a) et (b) respectivement. Il peut ainsi être constaté que ce protocole a permis d'enlever partiellement la couche. Pour des raisons techniques, l'imagerie MET n'a pas pu être réalisée sur cet échantillon. Nous pouvons toutefois supposer que le lavage ne modifie pas l'habitus des grains et qu'en particulier les dimensions des grains volumineux issus du processus de croissance granulaire demeurent inchangés.

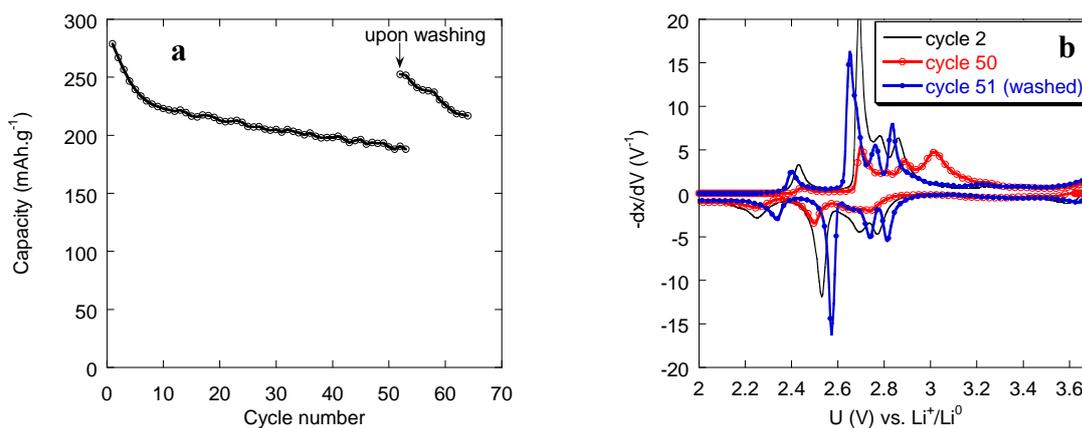


Figure 25 : (a) Courbe de capacité spécifique en fonction du nombre de cycles pour une batterie, avant et après lavage de l'électrode positive et (b) les courbes de capacité incrémentale correspondant aux cycles 1 et 50 ainsi qu'au cycle 51 après lavage.

La Figure 25 (a) montre que le lavage de l'électrode conduit à un fort rebond de capacité, qui atteint près de 96 % de la valeur initiale. Les courbes de capacité incrémentale correspondantes sont reportées sur la Figure 25 (b) avant lavage après 2 et 50 cycles et après lavage au 51^{ème} cycle. Comme attendu, après 50 cycles l'ampleur des pics électrochimiques initiaux a fortement diminué. En particulier N1_{ox} et dans une moindre mesure N2_{ox}, sont clairement visibles. Au 51^{ème} cycle, le lavage entraîne la suppression des couples redox N1_{ox} et N2_{ox} tandis que les pics initiaux retrouvent quasiment entièrement leur amplitude et leur position initiale. Ainsi, il apparaît qu'un lavage partiel de la couche permet en quelque sorte de restituer l'activité électrochimique initiale à la fois en terme de capacité et de potentiel.

Cette expérience montre donc que la cause de la perte de capacité en cyclage est associée à la formation de cette couche et suggère qu'à ce stade du cyclage les modifications de microstructures des nanoaiguilles de SG350, caractérisées par un processus de croissance granulaire, n'ont pas ou peu d'impact sur la capacité.

D.6. Impact de la formation de la couche sur d'autres matériaux d'électrode : cas de LiFePO₄

Afin de déterminer quelle est l'influence de la formation de cette couche sur le comportement électrochimique d'autres matériaux d'électrode nous avons évalué le comportement d'électrode contenant un mélange de SG350 et LiFePO₄. Notre choix s'est plus précisément porté sur LiFePO₄ enrobé par une couche de carbone (noté LiFePO₄-C) car

il présente l'avantage d'être à la fois chimiquement relativement inerte⁽²¹⁻²³⁾ et de présenter une très bonne tenue en cyclage⁽²⁴⁾. De plus, $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ est électrochimiquement actif vers 3,4 V, c'est-à-dire dans la même fenêtre de potentiel que SG350, mais dans une zone où l'activité électrochimique propre à SG350 est faible. Dès lors, dans la zone de potentiel commune (de 3,7 V à 3 V), la réponse de $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ sera peu déformée par celle de SG350. Il est ainsi possible de déterminer clairement le comportement électrochimique de chacun des deux matériaux actifs.

Deux configurations d'électrode ont été envisagées. Dans la première (configuration mélange notée « M ») un seul mélange, composé de 45 % de SG350, 40 % de $\text{LiFePO}_4\text{-C}$, 10 % de carbone et 5 % de téflon, a été déposé sur toute la surface du collecteur de courant. Dans la deuxième (configuration séparée notée « S »), deux mélanges constitués de 90 % de SG350 et 10 % de carbone d'un côté et de 90 % de $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ et 10 % de carbone pour l'autre, ont été déposés de part et d'autre du collecteur de courant en prenant soin de séparer les dépôts de 2-3 mm. Enfin des électrodes témoins contenant uniquement 90 % de $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ et 10 % de carbone ou 90 % de SG350 et 10 % de carbone ont aussi été préparées selon le protocole standard. Dans le cas d'électrodes contenant à la fois SG350 et $\text{LiFePO}_4\text{-C}$, la capacité propre à $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ a été obtenue après correction de celle de SG350. Les résultats sont présentés sur la Figure 26.

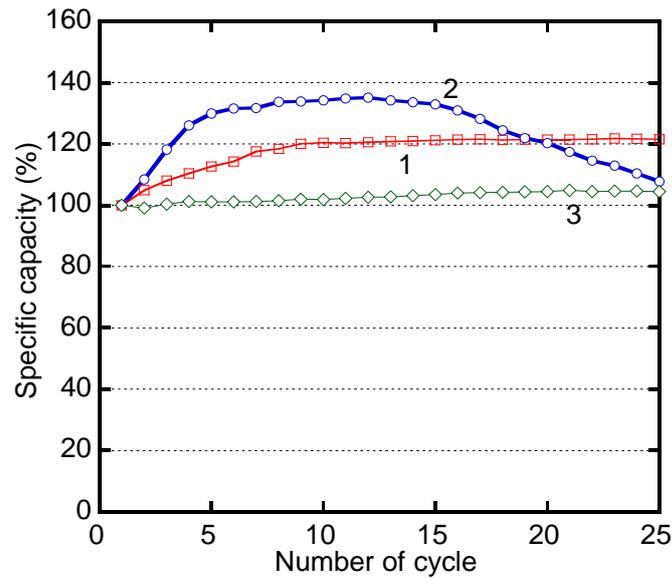


Figure 26 : (1) Capacité spécifique dans la fenêtre de potentiel 3,7 V – 3,0 V du témoin $\text{LiFePO}_4\text{-C}$. Capacité spécifique propre à $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ dans la fenêtre de potentiel 3,7 V – 3,0 V d’une électrode contenant $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ carboné et SG350, (2) dans la configuration M et (3) dans la configuration S.

Dans le cas de la configuration M (Figure 26 (2)), $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ perd fortement en capacité après 15 cycles alors que $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ témoin (Figure 26 (1)) présente une très bonne tenue en cyclage. Dans le cas de la configuration S (Figure 26 (3)), $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ ne perd pas en capacité.

Les images MEB, obtenues à l’état initial et après 25 cycles pour les deux configurations M et S sont reportées sur la Figure 27 et la Figure 28 respectivement. Nous pouvons constater que pour la configuration M, la couche recouvre l’ensemble de l’électrode. Par contre, dans le cas de la configuration S, seule la partie contenant SG350 est recouverte. La formation de la couche n’intervient donc qu’à proximité des grains de SG350. Le dépôt est cependant relativement « invasif » si bien que l’effet de la couche concerne les deux matériaux actifs du mélange d’électrode. Cette expérience confirme que la couche formée dans le proche environnement de SG350 est responsable de la perte de capacité en cyclage.

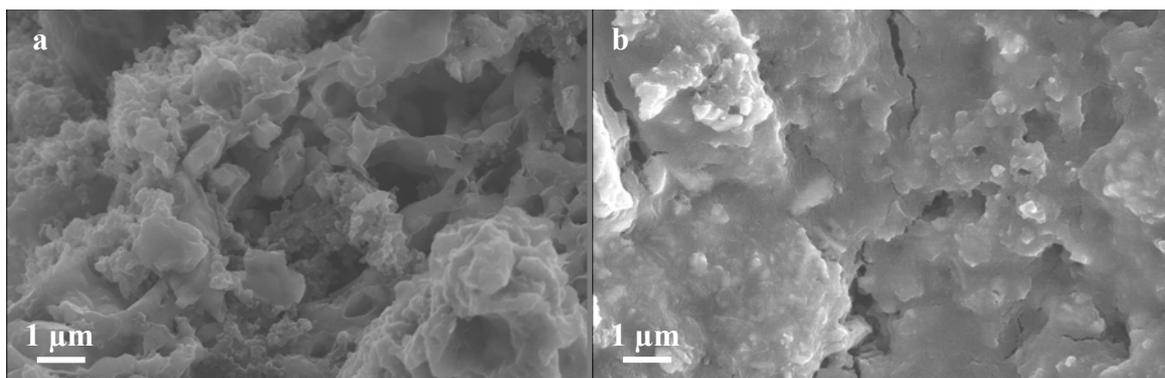


Figure 27 : Image MEB de la surface d'une électrode dans la configuration M (a) à l'état initial et (b) après 25 cycles.

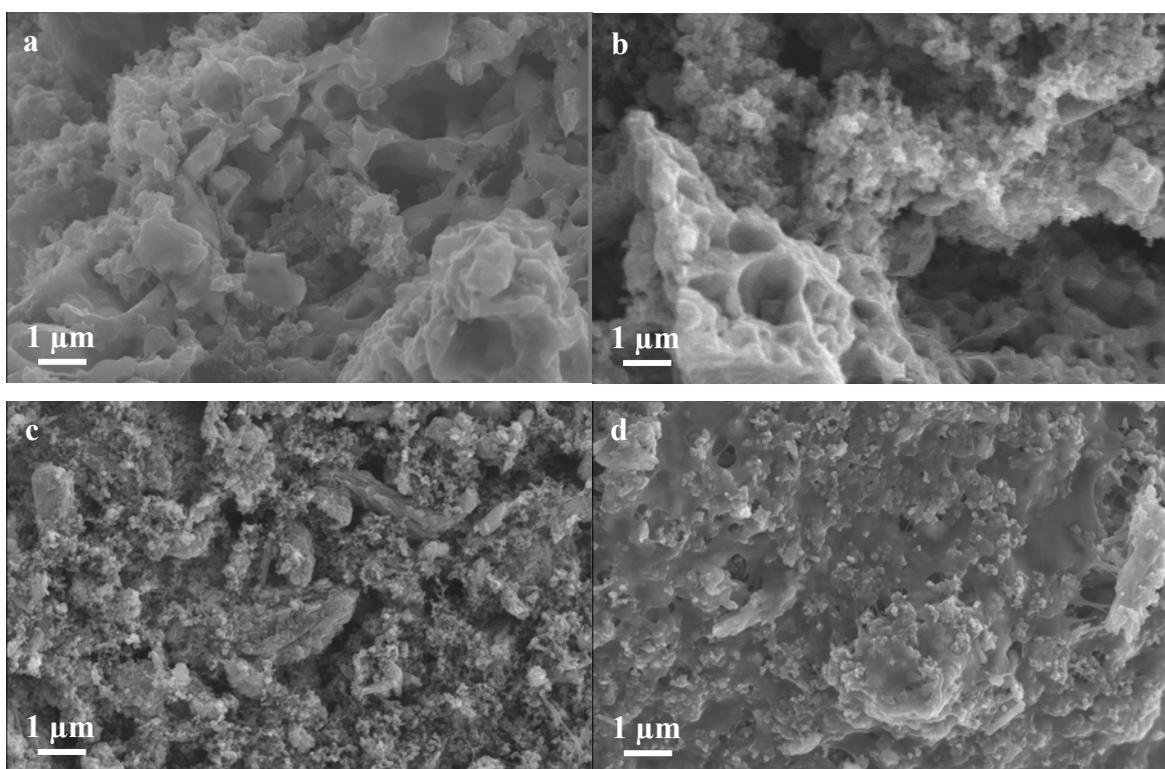


Figure 28 : Image MEB de la surface d'une électrode dans la configuration S pour LiFePO₄-C et SG350 (a) et (c) respectivement à l'état initial et (b) et (d) respectivement après 25 cycles.

D.7. Evolution des caractéristiques électriques de l'électrode en cyclage

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode qui permet de déterminer l'impédance d'une batterie en fonction de la fréquence et donc, a priori de décorrélérer les contributions des différents constituants de la batterie. Ainsi, dans l'hypothèse

d'une diminution de la cinétique de SG350, suite à la formation d'une couche passivante, nous devrions observer une augmentation d'impédance. Les mesures ont été réalisées en batterie à trois électrodes (pour s'affranchir de l'impédance associée à l'électrode négative de lithium) après 5 heures de relaxation en fin de réduction à 2 V, Figure 29 (a) et (c) et, en fin d'oxydation à 3,7 V, Figure 29 (b) et (d).

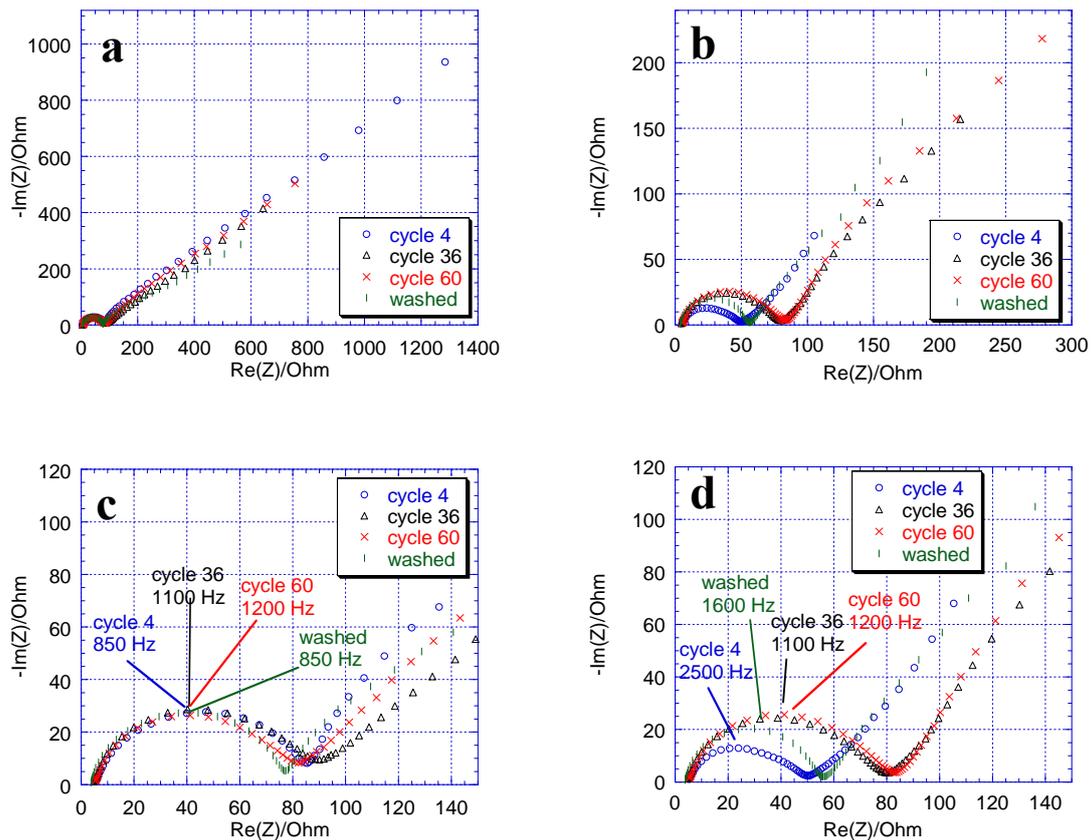


Figure 29 : Mesure d'impédance complexe électrochimique en cellule à trois électrodes (200 Mhz – 1 mHz), (a) en fin de réduction à 2 V, (b) en fin d'oxydation à 3,7 V et (c) et (d) les agrandissements respectifs, pour la boucle d'impédance située à haute et moyenne fréquence.

A basse fréquence, le diagramme de Nyquist présente une pente de 45° caractéristique de la diffusion des ions lithium dans le solide (Figure 29 (a) et (b)). L'absence de boucle suggère qu'il n'y a pas de décomposition parasite de l'électrolyte. A moyenne et haute fréquence on n'observe, dans tous les cas, qu'un seul demi-cercle d'une capacité de $1,5 \mu\text{F}$ (Figure 29 (c) et (d)). En accord avec la surface électrochimique globale des nanoaiguilles de SG350 (plus de 200 cm^2 , surface approximée à $2/3$ de la surface BET sur la base du caractère 2D de la diffusion des ions lithium) et des valeurs standards de double couche pour l'interface

solide/liquide ($10\text{-}50 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$), cette capacité est trop faible pour être attribuée à une double couche. Dans ces conditions la capacité peut être reliée à l'action diélectrique d'un film, conducteur ionique et isolant électronique, autour des nanoaiguilles de SG350^(38, 39). La partie résistive du demi-cercle correspondrait alors à l'action résistive du film vis-à-vis du passage des ions lithium à travers toute son épaisseur.

En fin de réduction à 2 V un demi-cercle stable associé à une résistance de 80 Ω est observé. En oxydation, à 3,7 V, le demi-cercle est caractérisé par une résistance plus faible, d'approximativement 40 Ω pendant les quatre premiers cycles, qui s'accroît progressivement jusqu'à 80 Ω . Puisque cette résistance ne dépend pas du potentiel ou du taux d'insertion d'ions lithium dans le matériau actif, il est probable que ce demi-cercle ne corresponde pas à un transfert de charge. Ce dernier serait alors aussi combiné à une capacité de double couche. Il pourrait donc s'agir d'un film résistif qui se déposerait en réduction puis se redissolverait partiellement en oxydation. Après 60 cycles le film se stabiliserait en composition et morphologie, ce qui aboutirait à des fréquences de résonance identiques en oxydation et en réduction.

L'électrode a ensuite été lavée selon le même protocole que celui décrit au paragraphe D.5. Elle a donc été trempée en BAG trois fois dans 50 mL de DMC anhydre pendant 5 heures puis séchée sous vide dans le sas. Elle a ensuite été remise à cyclé dans la même batterie qui avait été gardée fermée pour éviter toute évaporation de l'électrolyte. Après une nouvelle réduction et oxydation, respectivement à 2,0 V et 3,7 V, les spectres d'impédance sont très similaires à ceux obtenus au 4^{ème} cycle. En effet, en fin de réduction à 2 V, l'impédance a diminué pour atteindre 77 Ω et la fréquence de résonance est revenue à 850 Hz. De façon similaire, en fin d'oxydation à 3,7 V, la résistance diminue pour atteindre 55 Ω et la fréquence de résonance augmente jusqu'à 1600 Hz. Comme précédemment, la valeur de la résistance en oxydation est plus faible qu'en réduction. Ces résultats peuvent être interprétés par le fait qu'un film résistif augmentant l'impédance se serait formé pendant les 60 premiers cycles et qu'il disparaîtrait après lavage.

Il faut également rappeler que, lors de sa thèse, Nelly Bourgeon Martin⁽¹⁾ avait montré, sur la base de mesures XPS, qu'un film organique se formait progressivement au fur et à mesure que le potentiel diminuait lors de la réduction et qu'il disparaissait partiellement lors de l'oxydation suivante si bien qu'il y avait accumulation lors du cyclage. Par suite, en accord avec ces résultats, et les résultats MEB précédents nous pensons que les demi cercles reflètent la formation d'une couche résistive qui se forme rapidement en réduction et se décompose

partiellement en oxydation, de telle manière qu'une proportion croissante de grains demeurerait recouverte. Il s'agirait d'abord des grains du côté de l'électrolyte, puis la couche se propagerait à travers l'électrode et l'ensemble des grains serait passivé. Le lavage de l'électrode permet de dissoudre partiellement cette couche ramenant ainsi le système dans un état proche de l'initial. Dès lors, l'action résistive de cette couche pourrait être à l'origine du ralentissement cinétique subi par l'électrode.

D.8. Conclusion partielle et discussion

Cette étude a permis de montrer que la perte de capacité est étroitement liée au matériau actif SG350. Cependant aucune altération structurale de volume, ni même un processus de dissolution ne peuvent être mis en cause. En effet, bien qu'un mécanisme de croissance granulaire conduisant à des grains 4 fois plus volumineux en 50 cycles s'opère, l'état de cristallisation du matériau ainsi que sa proportion massique restent inchangés alors qu'à ce stade la perte de capacité atteint 40 %.

Nos caractérisations montrent que c'est en fait la surface du matériau qui est à l'origine de la mauvaise cyclabilité : au contact des grains du matériau actif il semble que l'électrolyte puisse se décomposer. Il forme une couche résistive qui provoque une augmentation de l'impédance du système. Au fur et à mesure du nombre de cycles, cette couche se dépose d'abord à l'interface électrode-électrolyte puis se propage à travers la porosité de l'électrode jusqu'au collecteur de courant. Après 50 cycles, la majorité des grains est recouverte et le fonctionnement de l'électrode est considérablement dégradé. Cependant, un simple lavage de l'électrode permet d'enlever la couche déposée et de restituer les caractéristiques électrochimiques initiales (capacité et potentiel). Cet effet est d'autant plus marqué pour les processus redox les plus rapides qui récupèrent près de 100 % de leur capacité initiale.

Une étude plus précise de la perte de capacité en fonction du nombre de cycles a permis de faire ressortir trois caractéristiques essentielles :

1 – En terme de potentiel, la perte de capacité se traduit par un transfert non total de la capacité des processus redox initiaux vers de nouveaux couples redox dont l'émergence stabilise partiellement la capacité mesurée (totale). Les nouveaux processus sont à la fois plus lents et moins réactifs. Ils sont en effet les plus polarisés et caractérisés par des hystérésis de potentiel beaucoup plus importants.

2 – La diffraction X in-situ a permis de prouver que d'une part ces nouveaux processus peuvent être associés à des transformations du premier ordre impliquant une transformation structurale du matériau actif et, d'autre part, qu'ils fonctionnent simultanément au système initial. Chacun des deux systèmes peut donc être attribué aux grains de matière active mais dans deux états de réactivité différents.

D'après ces résultats, une description phénoménologique des processus conduisant à la perte de capacité pourrait être la suivante :

Lors de la réduction, l'électrolyte en contact avec la surface des nanograins de composition $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ se dégraderait et formerait une couche passivante. L'ampleur de ce processus apparaît cependant plus grande du côté électrolyte, probablement pour des questions d'apport de matière, si bien que seule la partie de l'électrode correspondante est recouverte. Les nanoaiguilles concernées deviendraient alors moins réactives et plus lentes. Ce sont ces grains qui conduiraient à l'émergence des nouveaux processus. Les hystérèses correspondantes peuvent être associées à une barrière de potentiel supplémentaire que les ions Li^+ et/ou les électrons doivent franchir pour accéder aux nanoaiguilles. Il s'agirait alors de l'énergie nécessaire à la traversée de la couche. Ce surcroît énergétique dépendant a priori des caractéristiques de la couche (épaisseur, composition, ..), les nouveaux processus N0, N1 et N2 seraient associés à chaque fois à des hystérèses croissantes. Simultanément, la couche étant résistive à la diffusion des ions, elle causerait une diminution de la cinétique si bien qu'une partie du volume des grains enrobés ne serait plus accessible conduisant ainsi à la perte de capacité. La proportion restante des nanoaiguilles de l'électrode qui n'est pas encore concernée par la formation de la couche présente quant à elle une activité électrochimique peu modifiée. La signature électrochimique correspondante est celle des nanoaiguilles initiales.

Enfin, le processus de passivation des nanoaiguilles de matière active présente un caractère « invasif » puisque les grains de $\text{LiFePO}_4\text{-C}$ mélangés avec ceux de SG350 perdent en capacité alors que, simultanément, ils sont recouverts par une couche. Cette couche ne se formant pas en surface des grains de LiFePO_4 lorsqu'ils ne sont pas mélangés avec SG350, il semble qu'il existe un lien direct entre la formation de cette couche et les nanoaiguilles de SG350.

Dans la partie suivante, nous tenterons d'identifier la composition de cette couche et les mécanismes de formation mis en jeu de façon à préciser quelle est la nature des interactions SG350-couche.

D.9. Etude de la couche

La thèse de Nelly Bourgeon-Martin⁽¹⁾ a permis de mettre en évidence, par des analyses XPS, la formation d'une couche organique de surface sur une électrode composée de SG350 lors de la réduction et sa dissolution partielle lors de l'oxydation. Au cours des cycles la couche devient de plus en plus épaisse en oxydation ce qui s'explique par une stabilisation progressive de celle-ci.

Nous avons ici cherché à préciser ce travail en essayant de comprendre quels sont les mécanismes mis en jeu lors de la formation de cette couche. Nous nous sommes appuyés sur les travaux d'Aurbach^(40, 41, 38 39) dans lesquels ont été menées des caractérisations systématiques par infrarouge et XPS des couches de surface pour les matériaux actifs d'électrode positive LiCoO_2 , LiNiO_2 et LiMn_2O_4 . Ces travaux ont permis de déterminer la nature probable de ces dépôts et de proposer des mécanismes réactionnels de formation des couches.

D.9.1. Analyses par spectroscopie infrarouges

Les analyses par spectroscopie infrarouge ont été conduites sur des électrodes ayant effectué 20, 50 ou 100 cycles entre 3,7 V et 2 V. Après une heure de relaxation, les batteries ont été démontées en BAG puis les électrodes ont été isolées et séchées sous vide dans le sas. Elles ont ensuite été transportées sous atmosphère neutre jusqu'à l'appareil d'analyse infrarouge de marque Bruker Vertex 70. Les analyses ont été effectuées en mode ATR (cf annexe) dans l'infrarouge moyen ($400 \text{ cm}^{-1} - 4000 \text{ cm}^{-1}$). Les spectres, obtenus en approximativement une minute, sont présentés sur les Figures 30 et 31.

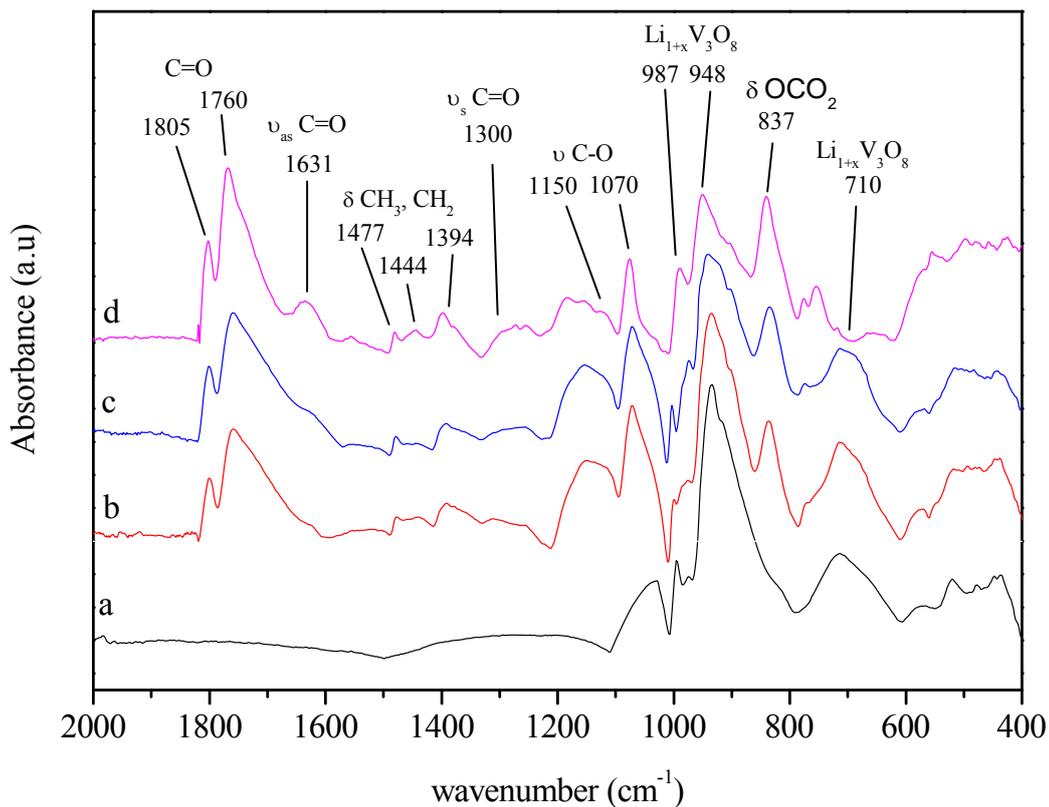


Figure 30 : Spectre infrarouge en mode ATR d'une électrode (a) dans l'état initial et en fin d'oxydation (3,7 V) après (b) 20 cycles, (c) 50 cycles et (d) 100 cycles.

Le spectre obtenu pour l'électrode dans son état initial correspond à celui de SG350⁽²⁵⁾. Il est caractérisé par les bandes de vibration à 998 cm^{-1} , 942 cm^{-1} et 737 cm^{-1} . Les deux premières correspondent aux liaisons vanadyle (V=O) et la dernière aux liaisons V-O^(26, 27). Elles restent visibles tout au long du cyclage en oxydation mais disparaissent en réduction. Lors du cyclage, une grande variété de nouvelles bandes apparaît. Elles correspondent à des vibrations provenant de liaisons C-H, C=O et C-O de composés organiques. Les bandes d'absorption provenant des liaisons organiques sont plus intenses en réduction qu'en oxydation. Il est aussi intéressant de constater qu'en fin d'oxydation (Figure 30) plus le nombre de cycles effectués augmente, plus les bandes d'absorption provenant des composés organiques de la couche sont intenses vis-à-vis des bandes associées à SG350. Ces résultats indiquent que la couche identifiée par imagerie MEB au paragraphe D.4 est essentiellement de nature organique.

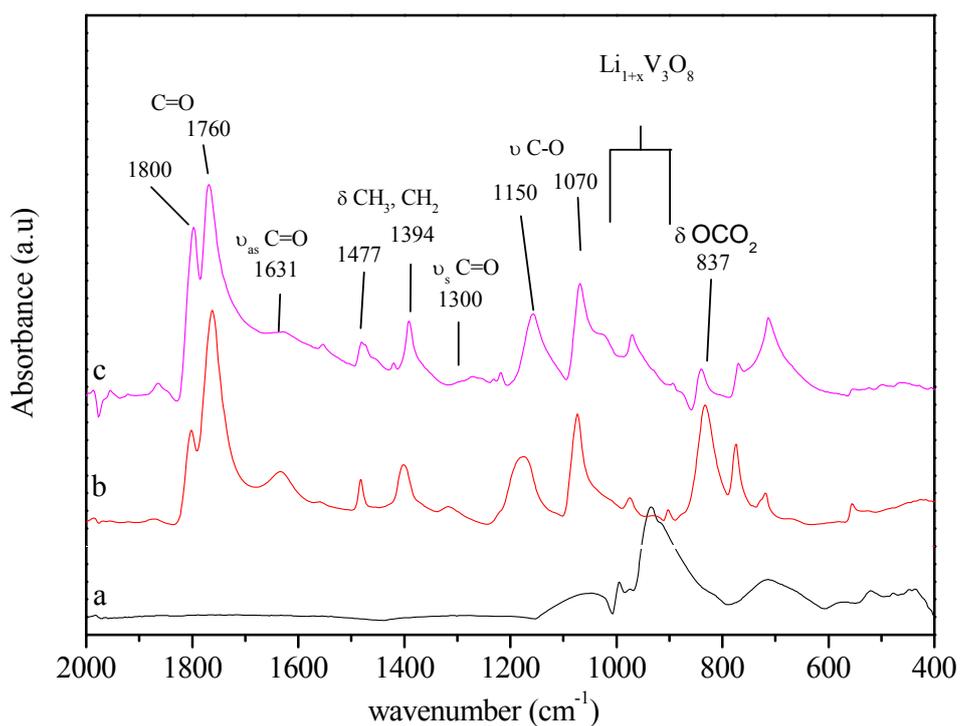


Figure 31 : Spectre infrarouge en mode ATR d'une électrode (a) dans l'état initial et en fin de réduction (2 V) après (b) 20 cycles et (d) 100 cycles.

Selon Aurbach^(112, 166, 168), les bandes attribuées à des fonctions carbonyles à 1800 cm^{-1} et 1760 cm^{-1} proviendraient de la formation de composés de type polycarbonates. Les bandes de valence situées à 1650 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{ C=O}$), $1350 - 1300\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{s}}\text{ C=O}$), 1100 cm^{-1} ($\nu\text{ C-O}$) et 850 cm^{-1} ($\delta_{\text{as}}\text{ OCO}_2^-$) suggèrent quant à elles la formation d'espèces de type alkylcarbonates (ROCO_2Li). Nous pouvons aussi noter l'absence des bandes caractéristiques de Li_2CO_3 autour de 1500 cm^{-1} et 1420 cm^{-1} . De plus l'absence de bandes d'absorption à 864 cm^{-1} , 1008 cm^{-1} et 1240 cm^{-1} , correspondant respectivement aux composés Li_xPF_y , $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ et LiF ⁽²⁸⁾, souvent détecté par XPS à la surface de matériau d'électrode positive⁽²⁹⁻³¹⁾, suggère que si ces composés sont présents, ils sont soit peu actifs en infrarouge, soit en faible quantité.

D.9.2. Analyses XPS

Dans sa thèse, Nelly Bourgeon-Martin⁽¹⁾ a montré par XPS que lors de la réduction de SG350, une couche organique (contenant du carbone, de l'oxygène et du vanadium) se forme à la surface des grains de SG350.

Dans le cadre de ce manuscrit nous avons repris cette étude, mais sous un angle différent et de manière à préciser certains points. Il est donc clair que d'un point de vue expérimental, nous avons largement bénéficié du savoir-faire apporté par Nelly Bourgeon-Martin. Cependant pour des raisons techniques propres à l'appareillage, certains paramètres n'ont pu être que partiellement explorés, d'autres n'ont pas pu être examinés.

Cette étude a été essentiellement axée sur la détermination de la composition de la couche tant sur le plan des composantes organiques qu'inorganiques. Nous avons dû nous restreindre aux cycles 1, 5, 10 et 20 et dans le cas des électrolytes LiPF_6 ou LiBOB 1M dans EC : DMC (1 : 1).

Dans cette section, après avoir décrit la préparation des échantillons, le dispositif d'analyse et le traitement des données nous analyserons brièvement les spectres obtenus sur l'électrode initiale puis nous étudierons leur évolution en cyclage.

D.9.2.1. Préparation des échantillons

Les analyses XPS ont été effectuées sur des électrodes composées de 10 % de carbone et 90 % de SG350. Celles-ci ont été cyclées puis arrêtées en oxydation (3,7 V) ou en réduction (2 V). Après une heure de relaxation, les batteries ont été démontées en BAG puis les électrodes ont été séchées sous vide dans le sas et broyées au mortier. Les poudres ont ensuite été pressées contre une bande adhésive recouverte par un film carboné qui assure une bonne évacuation des charges, puis transportées jusqu'à l'appareil XPS par l'intermédiaire d'une valise étanche. Les échantillons n'ont donc été à aucun moment en contact avec l'air ambiant.

D.9.2.2. Dispositif expérimental

Les analyses ont été effectuées sur un équipement Kratos Ultra Axis. L'appareillage est constitué principalement d'une source de rayons X monochromatique et d'un système de détection des photoélectrons. Le faisceau X (source monochromatique) est obtenu par l'émission sous bombardement électronique d'une anode Mg ou Al, du rayonnement $\text{Mg K}\alpha$ ($h\nu = 1253,6$ eV) ou du rayonnement $\text{Al K}\alpha$ ($h\nu = 1486,6$ eV). L'analyse des photoélectrons X s'effectue à des pressions inférieures à 10^{-8} Pa dans la chambre d'analyse. L'énergie cinétique du photoélectron libéré par le matériau est mesurée par l'analyseur hémisphérique à système optique pré-retardateur, et les électrons émis sont détectés au moyen d'une série de 8 multiplicateurs à électrons secondaires (détecteur multicanal) et de l'équipement électronique approprié. L'analyseur a été utilisé en mode de détection à énergie de passage E_a constante

(mode Pass Energy – PE). Avec $E_a = 20$ eV, les spectres des zones détaillées de C 1s, O 1s, V 2p, Li 1s, F 1s et P 2p, présentent une haute résolution en énergie de $\Delta E = 0,6$ eV. Avec $E_a = 160$ eV, le spectre large présente une résolution de $\Delta E = 1,2$ eV. La taille de la zone analysée est de $700 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$.

D.9.2.3. Traitement des données

Les spectres XPS ont été ajustés à partir de fonctions pseudo-voigt dont le résidu a été minimisé par la méthode des moindres carrés en utilisant le programme casaXPS⁽³²⁾. Il est important de noter que les largeurs à mi-hauteur ont été contraintes de manière à être toutes les mêmes pour un élément donné. Deux exceptions notables apparaissent cependant : le pic O 1s attribué à SG350 et le pic C 1s attribué au carbone d'acétylène. Pour ces derniers la largeur à mi-hauteur est plus faible en cohérence avec l'homogénéité de leur environnement.

D.9.2.4. Electrode initiale

La Figure 32 illustre les spectres XPS obtenus sur une électrode à base de SG350 dans son état initial, pour les zones des électrons de cœur du vanadium V 2p 3/2, de l'oxygène O 1s, du carbone C 1s et du lithium Li 1s.

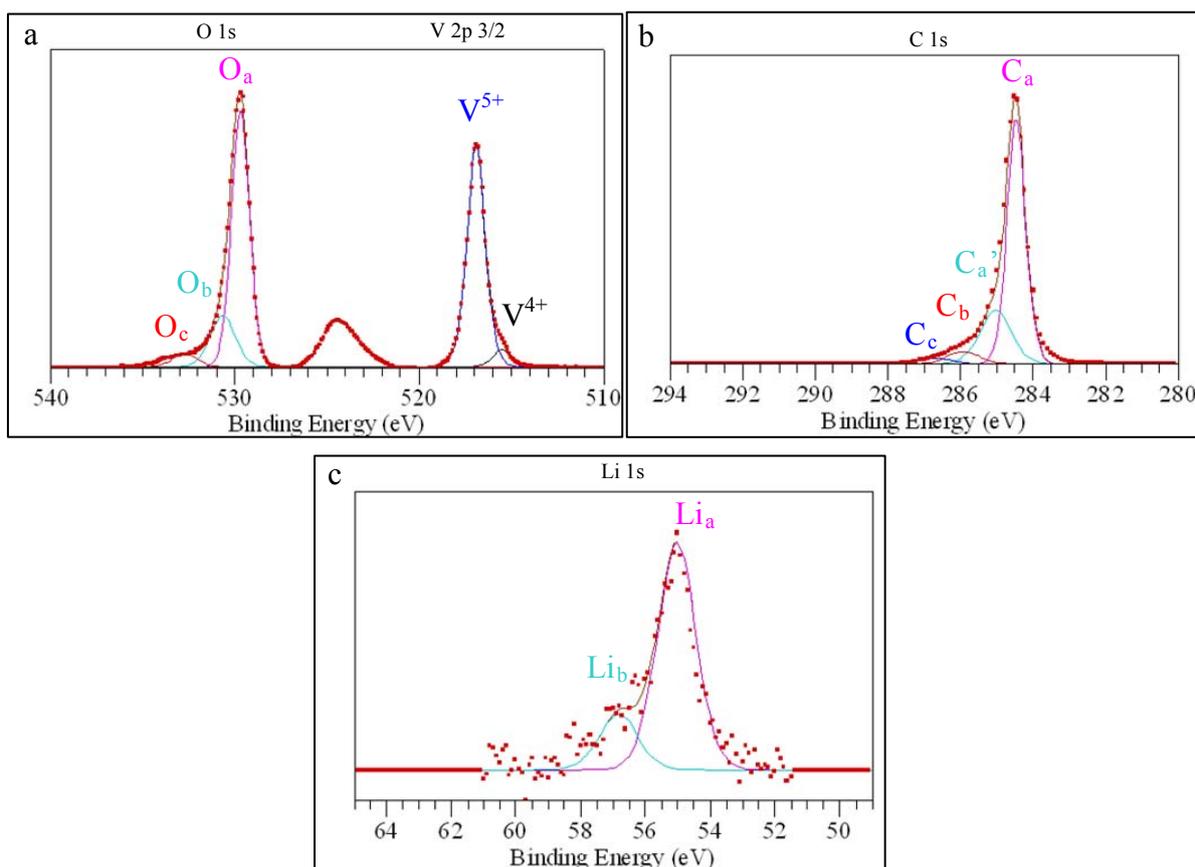


Figure 32 : Spectres XPS des électrons de coeur (a) de l'oxygène O 1s, du vanadium V 2p 3/2, (b) du carbone C 1s et (c) du lithium Li 1s, d'une électrode vierge.

Dans le cas du vanadium nous observons deux composantes appartenant à $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$. La première située à 517,1 eV correspond au vanadium de degré 5 présent à 4,8 % et la seconde, située à 515,9 eV, correspond au vanadium de degré 4 présent à 0,3 %. Le pic V 2p 1/2 situé à 524 eV, n'apportant aucune information complémentaire, n'a pas été ajusté. Le pic O 1s est décrit par trois pics à 530 eV (O_a), 530,5 eV (O_b) et 532,5 eV (O_c). O_a est caractéristique de l'oxygène de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$, O_b peut être attribué à des liaisons de type O-H de surface et O_c à des liaisons de types C-O provenant probablement de la surface du noir de carbone. Le spectre C 1s est décrit à l'aide de quatre contributions respectivement à 284,4 eV (C_a), 285,0 eV ($\text{C}_{a'}$), 285,9 eV (C_b) et 286,5 eV (C_c). Les pics C_a et $\text{C}_{a'}$ correspondent respectivement aux liaisons de type C-C, de composés cristallisés et amorphes, C_b provient de liaisons de type C-H et C_c de liaisons de type C-O. Ces pics ont probablement pour origine le carbone employé dans la formulation de l'électrode positive. Enfin le spectre de Li 1s comporte deux composantes. La première, notée Li_a et située à 55,6 eV et la seconde, notée

Li_b et située à 57,1 eV peuvent être attribuées aux 1 lithium par unité formulaire situés dans les sites octaédrique et aux 0,1 lithium situés dans les sites tétraédriques de Li_{1,1}V₃O₈⁽¹⁾, respectivement.

Elements	Atomic proportion (%)
O _a	11.6
O _b	1.4
O _c	0.5
V ⁵⁺	4.8
V ⁴⁺	0.3
C _a	72
C _b	4
C _c	2
Li _a	2.9
Li _b	0.4

Tableau 6 : Proportions atomiques de chaque composante présente en surface de l'électrode initiale.

La quantification des éléments a mené aux pourcentages atomiques présents dans le Tableau 6. On remarque que le rapport entre les pourcentages atomiques d'oxygène et de vanadium de SG350 correspondent au rapport théorique, en considérant qu'il y a effectivement deux composantes de l'oxygène : les oxygène de volume (O_a) et les oxygène de surface (O_b). Le décalage de O_b vis-à-vis de O_a est supposé provenir d'une coordination déficiente de ceux-ci, conduisant à des oxygènes pouvant être formellement décrit par O²⁻ (33).

D.9.2.5. Electrode cyclée

Dans cette section nous présenterons tout d'abord en détail les modifications observées après la première réduction à 2 V. A partir des résultats exposés, nous nous intéresserons aux évolutions identifiées en fin d'oxydation à 3,7 V, aux 5^{ème}, 10^{ème} et 20^{ème} cycles, ainsi qu'en fin de réduction à 2 V après 20 cycles. Pour la clarté de la présentation, nous avons choisi d'associer à ces états un numéro de demi-cycle. Les 1^{er} et 39^{ème} demi-cycles (impairs) correspondent aux 1^{ère} et 20^{ème} réductions et les 10^{ème}, 20^{ème} et 40^{ème} demi-cycles (pairs) correspondent aux 5^{ème}, 10^{ème} et 20^{ème} oxydations.

a 1^{er} demi-cycle, fin de réduction à 2 V

En fin de 1^{ère} décharge à 2 V, de nombreuses modifications sont repérables. Nous constatons que, d'une part, les éléments fluor et phosphore sont apparus et, d'autre part, que les pics d'oxygène, carbone et lithium se sont complexifiés. Dans le cas du carbone (Figure 33) le pic peut être décrit à l'aide de sept composantes C_a - C_a' (284,4 eV - 285 eV), C_b (285.9 eV), C_c (287,1 eV), C_d (288,3 eV), C_e (289,5 eV) et C_f (290,8 eV). De part leur position, ces derniers peuvent être attribués à des types d'environnement qui sont définis dans le Tableau 7.

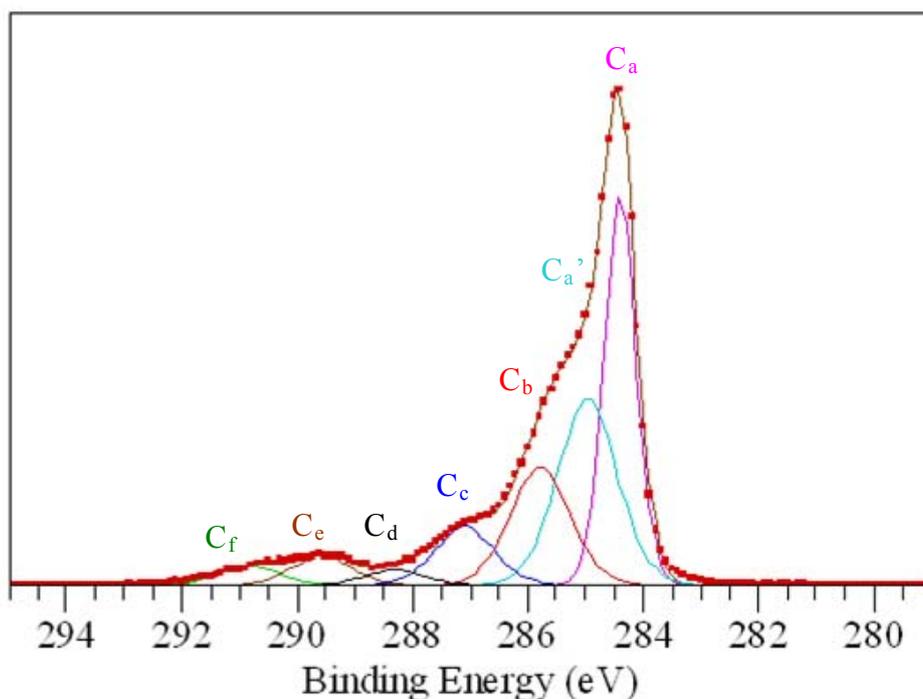


Figure 33 : Spectre XPS des électrons de cœur C 1s sur une électrode après la première réduction à 2 V.

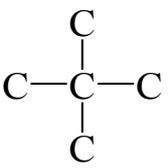
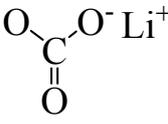
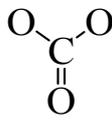
$C_a - C_{a'}$ (284.4 eV – 285.0 eV) ⁽³⁴⁾	C_b (285.9 eV) ⁽³⁴⁾	C_c (287.1 eV) ⁽³⁴⁾	C_d (288.3 eV) ⁽³⁴⁾	C_e (289.5 eV) ⁽³⁴⁾	C_f (290.8 eV) ⁽³⁴⁾
	C-H	C-O			

Tableau 7 : Environnement des différents atomes de carbone.

Dans le cas de l'oxygène, le spectre se décompose en quatre composantes. De façon similaire, l'attribution de ces derniers est proposée sur la Figure 34 et l'environnement chimique est reporté dans le Tableau 8. Nous notons par ailleurs que le rapport $\frac{O_a + O_b}{O_a + O_b + V}$ est, comme pour l'électrode initiale, égal au rapport théorique, soit 0,73. Ce point est également vérifié pour tous les échantillons étudiés indépendamment du nombre de cycles.

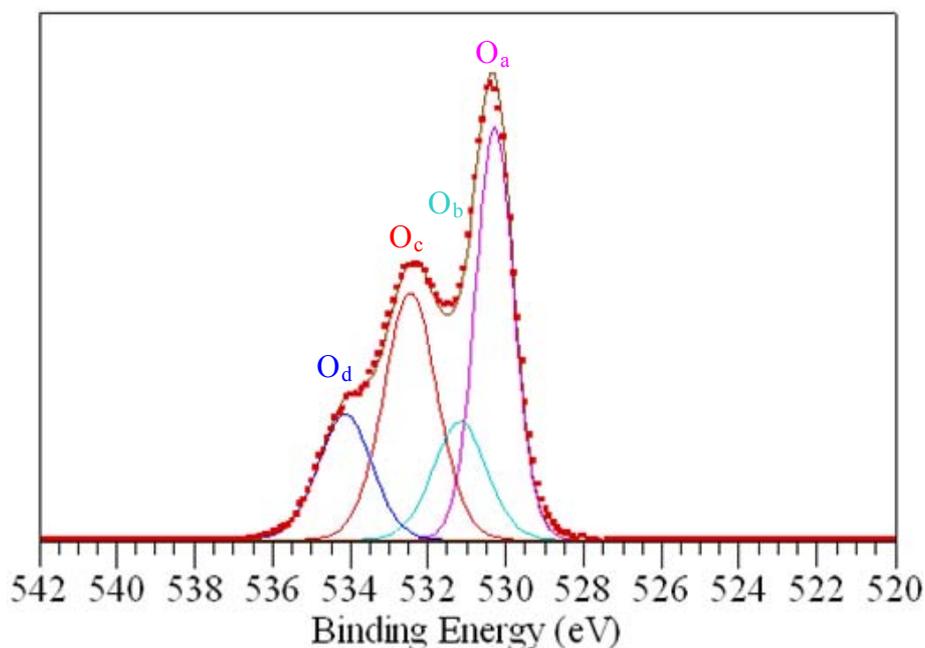


Figure 34 : Spectre XPS des électrons de cœur O 1s sur une électrode après la première réduction à 2 V.

O_a (529.8 eV) ⁽¹⁾	O_b (531.2 eV)	O_c (532.4 eV) ⁽³⁴⁾	O_d (534.0 eV) ⁽³⁴⁾
V-O-V	V-O-H	C=O ou C-O ⁻ Li ⁺	C-O-C

Tableau 8 : Environnement des différents atomes d'oxygène.

Ces nouvelles composantes apparues pour l'oxygène et le carbone démontrent, en cohérence avec les données infrarouges, la présence de composés organiques. Nous notons entre autres que les différentes fonctions identifiées permettent d'envisager la présence de polycarbonates et/ou d'alkylcarbonates (ROCOOLi), d'alcoolate de lithium (ROLi) et/ou de composés de type POE ((-CH₂-CH₂-O-)_n).

Le spectre des électrons de cœur F 1s présente trois pics (Figure 35 (a)). Le premier situé à 685 eV est souvent attribué à LiF dans la littérature, le deuxième à 686,5 eV à LiPF₆, et le dernier à 688 eV à des espèces de type Li_xPF_y ou Li_xPF_yO_z. Parallèlement la zone correspondant aux électrons de cœur P 2p (Figure 35 (b)) met en évidence la présence de composés de type Li_xPF_y caractérisés par un doublet à 136,5 eV et 137,3 eV typique de liaisons de type P-F⁽³⁵⁾. Un second doublet à 134,2 eV et 135 eV est caractéristique d'un phosphore lié à un élément moins électronégatif tel que l'oxygène pouvant provenir de Li_xPF_yO_z⁽³⁵⁾. En somme, après la première réduction, il y a formation de trois types de sels fluorés, LiF, Li_xPF_y et Li_xPF_yO_z. Tous trois résultent de la décomposition de LiPF₆ selon les réactions suivantes :



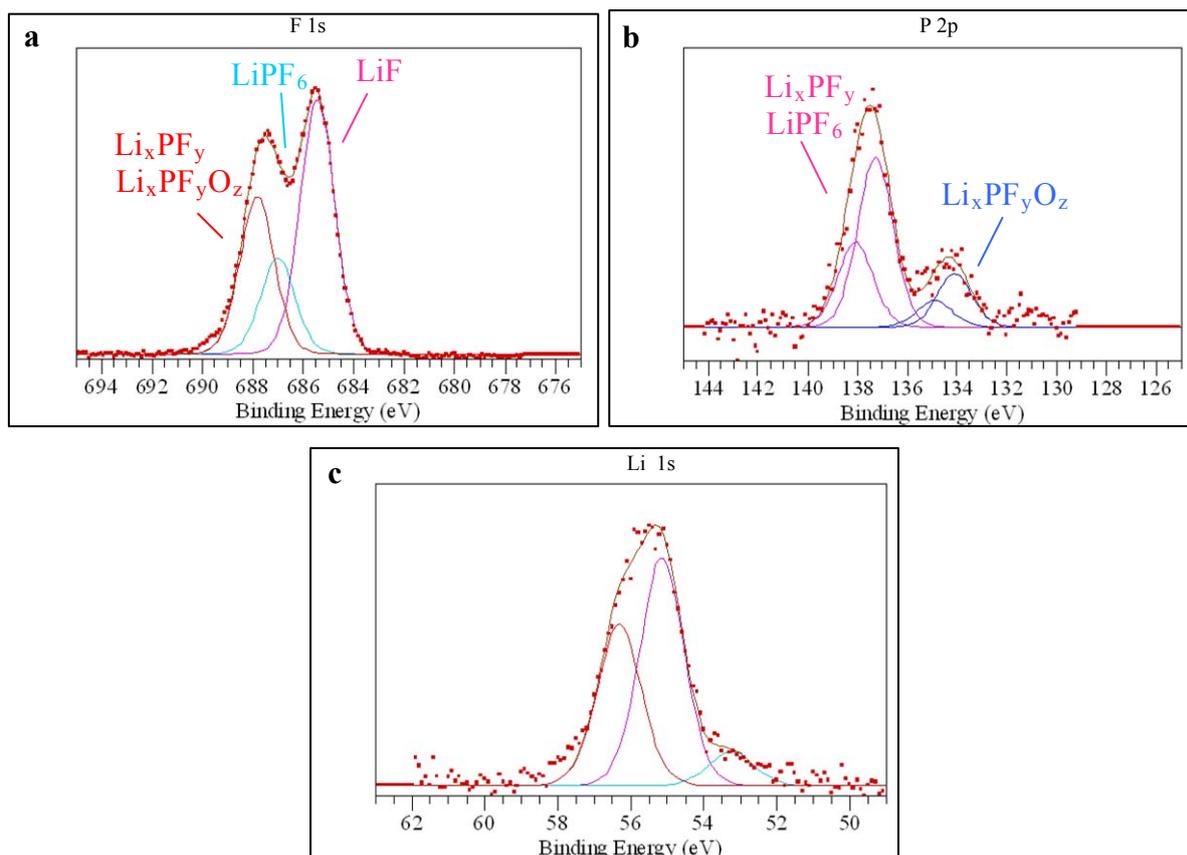


Figure 35 : Spectres XPS pour (a) le fluor F 1s, (b) le phosphore P 2p et (c) le lithium Li 1s d'une électrode arrêtée après la 1^{ère} réduction.

Enfin nous pouvons noter que le spectre des électrons de cœur correspondant au lithium Li 1s (Figure 35 (c)) a été ajusté à partir de 3 pics à 56,6 eV, 55 eV et 53,3 eV. Il est cependant difficile de les attribuer à un composé identifié. En effet, les pics des électrons de cœur Li 1s de Li_xPF_y , LiF, Li_2CO_3 et SG350 peuvent apparaître à 56,9 eV (Li_xPF_y), 56,0 eV (LiF) et 55,6 eV - 57,1 eV (SG350). Leur proximité ne permet donc pas de les attribuer. L'origine du pic à 53,3 eV n'a pas pu être clairement déterminée même si sa position pourrait correspondre au composé Li_2O (53,7 eV).

Cette première analyse a permis de mettre en évidence de manière qualitative que des composés de nature inorganique et organique se forment à la surface des grains lors de la première réduction. On note que les sels LiF, Li_xPF_y et $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ n'avaient pas pu être identifiés par infrarouge auparavant dans le cas de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$.

b demi-cycles 1, 10, 20, 39 et 40

Pour mieux appréhender la nature de la couche et son évolution en cyclage nous avons cherché, dans le paragraphe suivant, à quantifier une partie des éléments qui la compose.

Tout d'abord, pour donner une image de l'évolution de la surface de l'électrode nous avons quantifié SG350, carbone, composante inorganique et composante organique de la couche selon le protocole suivant :

1 – SG350 et le carbone ont été facilement quantifiés à partir des éléments V et C_a-C_{a'} respectivement.

2 – LiF a pu être quantifié à partir de son pic de fluor facilement identifiable. Pour simplifier, la composition de Li_xPF_y et Li_xPF_yO_z ont été ramenés à une stoechiométrie de type LiPF₆. Les proportions attribuées aux composés Li_xPF_y, Li_xPF_yO_z, LiPF₆ et LiF ont ensuite été regroupées comme « composés inorganiques ».

3 – Les proportions correspondant aux pics C_b, C_c, C_d, C_e, C_f, O_c et O_d ont été additionnées et regroupées comme « composés organiques ».

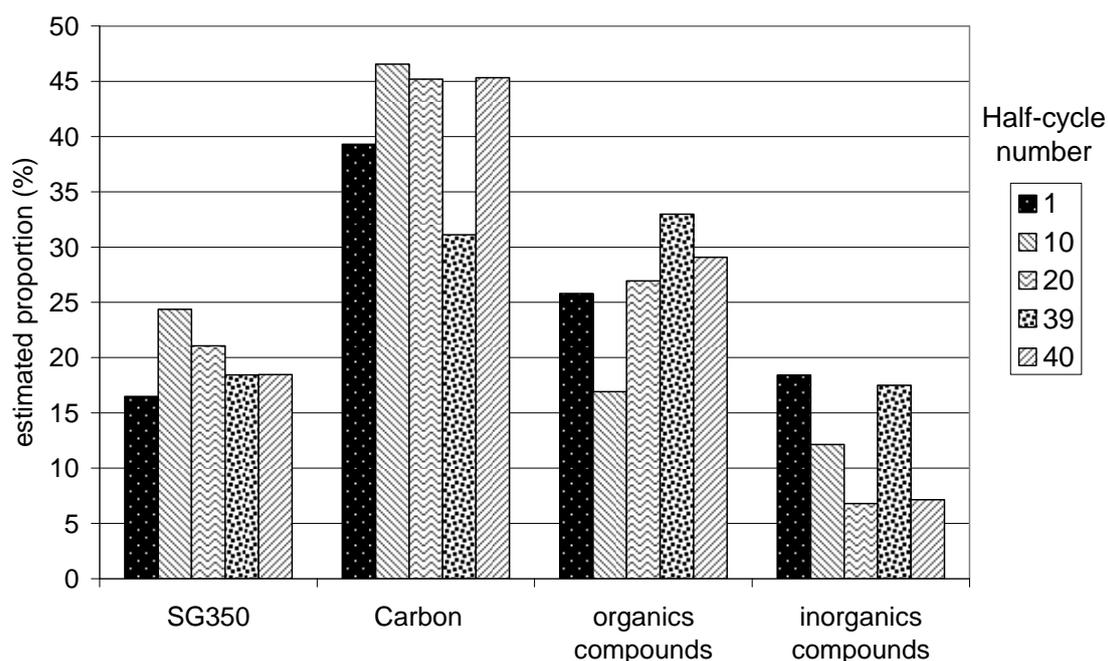


Figure 36 : Proportions atomiques estimées de, SG350, carbone, composés organiques et composés inorganiques (LiF et autres sels fluorés) en fonction du nombre de demi-cycles effectués.

Les résultats des estimations sont présentés à la Figure 36. Bien qu'imparfaite cette méthode d'analyse a permis de dégager plusieurs caractéristiques :

- Les proportions des deux constituants initiaux de l'électrode, c'est-à-dire SG350 et le noir de carbone diminuent en réduction et augmentent en oxydation. La quantification de la proportion de carbone est cependant délicate car il y a toujours une erreur expérimentale possible due aux contaminations et à la détection possible du carbone déposé sur le ruban adhésif. Ces résultats suggèrent toutefois que les composés organiques et inorganiques se forment en réduction à la fois à la surface du matériau actif mais aussi du carbone contenu dans l'électrode. Les proportions de ces composés sont globalement moins importantes en fin d'oxydation.
- Comme l'a montré Nelly Bourgeon-Martin, les composantes organiques se forment en réduction et disparaissent partiellement en oxydation. Cependant l'électrode oxydée présente une couche qui épaisse au fur et à mesure du cyclage.
- Les composés inorganiques se forment en réduction et disparaissent en oxydation, de manière apparemment réversible. En somme, il n'y a pas accumulation de composés inorganiques au cours du cyclage. Leur formation en réduction reste cependant inattendue au regard des études publiées⁽²⁹⁻³¹⁾ qui montrent que dans le cas des électrodes positives le dépôt de sels inorganiques s'effectue lors de l'oxydation.

Afin de déterminer la nature de la composante organique, nous avons tracé sur la Figure 37 la variation relative de chacune de ses composantes O_c , O_d , C_b , C_c , C_d , C_e et C_f par rapport à leur somme en fonction du nombre de demi cycles. Ces tracés permettent de regrouper les composantes du pic C 1s et du pic O 1s qui suivent des variations similaires. Les groupes formés doivent en principe appartenir au même composé. Il s'agit de :

- O_c et C_c (\triangle et \blacktriangle respectivement)

- O_d et C_d (\square et \blacksquare respectivement)

Si les variations relatives de O_c et C_c sont très proches, d'un demi cycle à l'autre, il existe en revanche une divergence entre O_d et C_d en réduction et plus particulièrement en fin de première réduction. Dans ces conditions, il nous semble raisonnable de postuler qu'il existe un deuxième composé dont l'oxygène apparaîtrait avec une énergie correspondant à O_d et dont les atomes de carbone correspondraient à C_e et C_f qui sont essentiellement présents en

réduction. O_d correspondrait donc à la présence de deux composés, l'un O_{d1} associé à C_d et l'autre O_{d2} associé à C_e et C_f . Nous aurions donc formation de groupements (O_c , O_{d2} , C_c , C_e et C_f) en réduction et leur disparition partielle en oxydation. En revanche le groupement « O_{d1} , C_d » se formerait en oxydation et disparaîtrait en réduction.

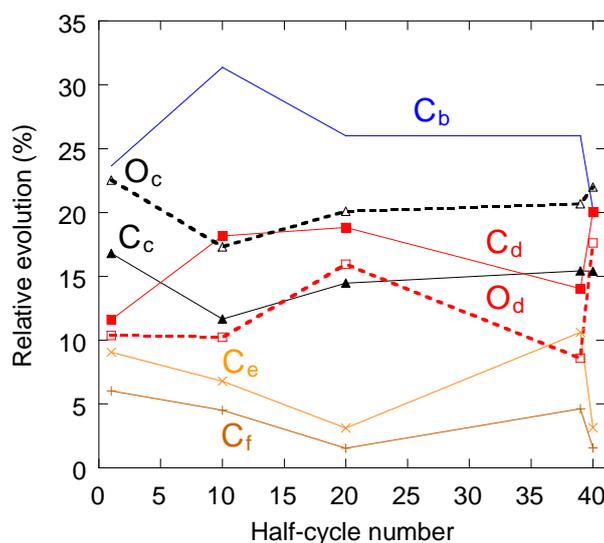


Figure 37 : Variation relative des composantes C_b , C_c , C_d , C_e , C_f , O_c et O_d par rapport à leur somme en fonction du nombre de demi cycles effectués.

Compte tenu de nos résultats relativement limités, il nous paraît difficile de proposer la formation d'un composé plutôt que d'un autre. Il est cependant envisageable de proposer la formation de polycarbonates et/ou d'alkylcarbonates qui comportent à la fois des fonctions $C_{d,e,f} - O_d$ et $C_c - O_c$, ainsi que de composés de type alcoolate de lithium et/ou POE qui comportent des liaisons de type $C_c - O_c$.

D.9.3. Remplacement du sel $LiPF_6$ par le sel $LiBOB$

Le sel $LiPF_6$ est couramment évoqué pour expliquer la formation d'une couche. En effet, l'un des produits de réaction de $LiPF_6$ est l'acide de Lewis PF_5 qui peut alors être à l'origine d'une attaque nucléophile de EC et DMC conduisant à leur dégradation. Cependant nous avons vu au début de ce manuscrit que des pertes de capacité sont aussi observées lorsque d'autres sels plus stables, tels que $LiBOB$, sont employés. Il est donc fortement

envisageable que le sel ne soit pas à l'origine de la formation de la couche et que cette dernière provienne de réactions plus spécifiques entre le matériau actif et l'électrolyte.

Pour confirmer l'hypothèse selon laquelle le sel LiPF_6 n'est pas la cause principale de la dégradation de l'électrolyte nous avons donc fait cycliser une batterie dans les conditions standards avec pour électrolyte EC : DMC (1 : 1) - LiBOB 1 mol.L^{-1} . Elle a ensuite été arrêtée en réduction après 50 cycles puis analysée par XPS.

La Figure 38 (a) montre le spectre C 1s obtenu sur l'électrode cyclisée. Ce dernier est composé d'un ensemble de pics correspondant à ceux observés pour les électrodes cyclisées en présence de LiPF_6 . Comme pour celui-ci, ils peuvent être attribués à la formation d'une couche organique composée d'alkyl carbonates de lithium, de polycarbonates, d'alcoolate de lithium ou encore de composés de type POE. De la même manière, le spectre O 1s est largement dominé par les pics provenant de la couche organique avec notamment l'apparition de nouvelles contributions. On note que les pics d'oxygène et de vanadium provenant de SG350 sont masqués par les pics d'oxygène provenant de la couche, ce qui suppose que celle-ci recouvre le matériau actif. En somme, ces analyses XPS montrent qu'il y a dégradation de l'électrolyte et formation d'une couche organique en absence de LiPF_6 .

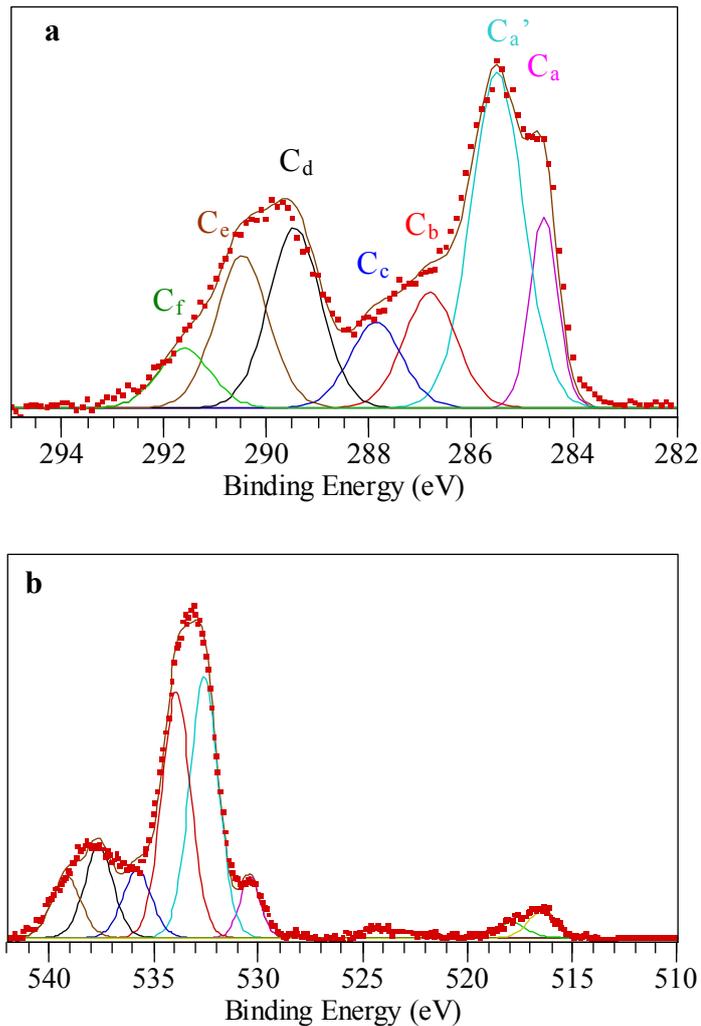


Figure 38 : Spectre XPS des électrons de cœur (a) C 1s et (b) O 1s – V 2p 3/2 pour une batterie cyclée avec LiBOB 1mol.L⁻¹ - EC : DMC (1 : 1) pendant 50 cycles puis arrêtée en réduction.

En conclusion, la formation d'une couche organique en présence du sel particulièrement stable de LiBOB suggère que la dégradation de l'électrolyte n'est pas liée au sel et, plus particulièrement, à la présence de l'acide de Lewis PF₅ dans le cas du sel LiPF₆. En conséquence, nous envisageons que la dégradation de l'électrolyte soit liée à un autre mécanisme faisant intervenir la réactivité de la surface du matériau vis-à-vis de l'électrolyte.

D.9.4. Discussion des mécanismes de formation de la couche

Les observations infrarouge et XPS ont montré la présence d'une couche dont les éléments les plus importants sont les polycarbonates ou/et ROCO₂Li, ROLi ou/et (-CH₂-CH₂-

O-)_n, LiF, Li_xPF_y et Li_xPF_yO_z. Nous allons ici chercher à expliciter les mécanismes pouvant expliquer sa formation, tout d'abord pour sa partie inorganique puis, ensuite, pour sa partie organique.

D.9.4.1. Composantes inorganiques de la couche

La présence de LiF pourrait avoir pour origine une décomposition spontanée de LiPF₆ en PF₅ et LiF selon la réaction ci-dessous :



LiF peut être à son tour à l'origine de composés de type Li_xPF_y suivant la réaction :



L'hydrolyse du composé PF₅ mène à la formation d'un composé de type Li_xPF_yO_z selon la réaction suivante :



A l'état réduit l'électrode présente une quantité de LiF trois fois plus importante qu'à l'état oxydé (12 % vs. 4 %) ce qui suppose que la décomposition du sel y soit favorisée. La quantité de Li_xPF_y est aussi légèrement plus importante sur l'électrode réduite. A contrario, la proportion de Li_xPF_yO_z est notablement stable au cours du cyclage avec une proportion comprise entre 1,2 % - 1,7 % à l'état réduit comme oxydé. Il se pourrait donc que l'hydrolyse de LiPF₆ soit liée à une réaction avec des groupements O-H, ou des traces d'eau à la surface de SG350 ou du carbone. Celle-ci s'arrêterait cependant rapidement une fois les espèces en question consommées. Enfin la quantité de sels fluorés n'augmente pas pour une électrode à l'état oxydé avec le nombre de cycles. Or, parmi ceux-ci LiF est souvent soupçonné d'être responsable de la perte de capacité en cyclage car c'est un isolant électrique qui détériore la qualité des contacts matière active - carbone. Ceci suppose que LiF de même que Li_xPF_y et Li_xPF_yO_z ne soient pas une des causes de la perte de capacité en cyclage et que celle-ci proviendrait principalement de la partie organique de la couche.

D.9.4.2. Composantes organiques de la couche

Les analyses XPS ont montré que la couche organique est toujours présente en réduction mais que celle-ci n'apparaît que progressivement en oxydation. Ceci suggère que la couche se forme en réduction et se redissout en oxydation, en cohérence avec les observations faites par impédance complexe.

La dégradation de EC et/ou DMC est très certainement à l'origine de la formation de cette couche. Celle-ci est supposée dans certaines publications^(9, 36, 37) provenir d'une attaque nucléophile par l'acide de Lewis PF_5 sur l'oxygène carbonyle qui s'accompagnerait d'une ouverture du cycle de EC. Dans le cas de l'électrolyte EC-DMC LiPF_6 une telle attaque ne peut être exclue, cependant dans le paragraphe D.9.3 nos analyses XPS ont montré que même avec un sel tel que LiBOB il y a systématiquement dépôt d'une couche organique. Ceci implique que la dégradation de l'électrolyte soit liée principalement à des interactions entre le solvant et le matériau actif. C'est la raison pour laquelle nous privilégions un mécanisme d'attaque nucléophile du matériau actif sur le solvant de l'électrolyte.

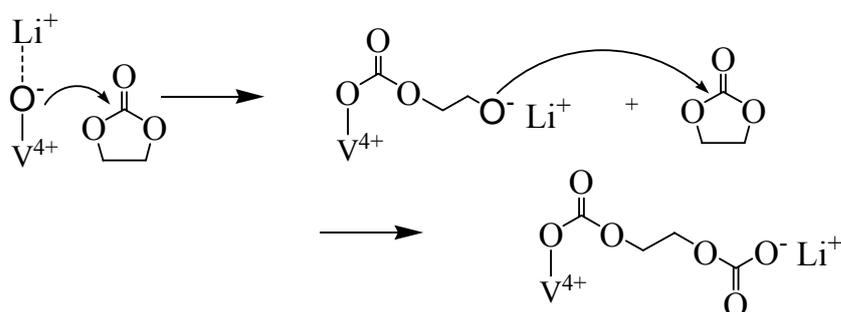


Figure 39 : Schématisation d'une attaque nucléophile de EC par les atomes d'oxygène de surface de SG350 suivi d'un mécanisme de polymérisation.

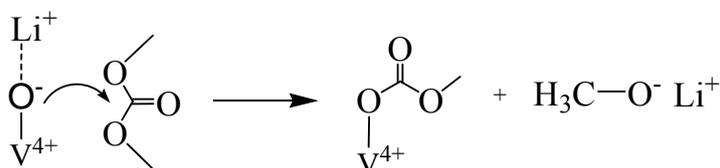


Figure 40 : Schématisation d'une attaque nucléophile de DMC par les atomes d'oxygène de surface de SG350.

Tous les oxydes présentent un caractère plus ou moins nucléophile ou basique. Cependant, cette propriété est d'autant plus marquée que la liaison M-O est ionique. En ce sens, lors de la réduction de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$, les oxygène de surface sont de plus en plus nucléophiles. Parallèlement nous observons que la couche organique se forme lors de la réduction. A ce titre il est intéressant de noter que la thèse de Séverine Jouanneau⁽¹⁶⁾ montre effectivement une augmentation des distances V-O et donc un accroissement de leur caractère ionique lorsque SG350 est à l'état réduit.

Ainsi lors de la réduction de SG350, les atomes oxygène de surface devenant plus basiques attaqueraient les molécules d'EC et/ou DMC, entraînant la dégradation de l'électrolyte et la formation d'une couche organique en surface de l'électrode (Figure 39 et Figure 40). Cette dernière serait donc formée de composés de type RCOOLi et ROLi. Ces attaques nucléophiles sont ensuite initiatrices d'une réaction en chaîne (Figure 39) conduisant à la polymérisation de EC et DMC et donc à un caractère irréversible de la réaction. Au cours du cyclage les produits de dégradation de plus en plus complexes verraient leur solubilité dans l'électrolyte diminuer et donc leur stabilité en surface de l'électrode augmenter. Ce processus se poursuivrait jusqu'à ce que la couche formée soit stable aussi bien en réduction qu'en oxydation. C'est ce couplage $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ – couche organique qui doit résulter en une réactivité spécifique du matériau une fois recouvert. Cette dernière ne serait alors pas observée dans le cas de LiFePO_4 qui est moins réactif de par la présence de groupements phosphates.

D.10. Conclusion partielle

Cette étude a montré que la couche de surface est complexe et évolue considérablement au cours du cyclage. Dans un premier temps les analyses infrarouge ont permis de mettre en évidence la formation de composés de type alkylcarbonate et/ou polycarbonate en cyclage. Les analyses XPS les ont complétées en mettant en évidence la présence de composés inorganiques de type LiF, LiPF_6 , Li_xPF_y et $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ mais aussi de composés organiques supplémentaires tels que des alcoolates de lithium et/ou des composés type POE.

Dans un deuxième temps, les caractérisations ont mis en évidence différentes dynamiques en cyclage pour, d'une part, la composante inorganique et, d'autre part, la composante organique de la couche. Ainsi, les sels fluorés LiF et Li_xPF_y , se forment en réduction et disparaissent partiellement en oxydation, ceci de manière réversible. L'absence d'évolution marquée avec le nombre de cycles suggère qu'ils jouent un rôle mineur dans la perte de capacité en cyclage. La composante organique quant à elle se forme aussi en

réduction et disparaît partiellement en oxydation mais s'accumule au fur et à mesure des cycles jusqu'à être présente en quantité équivalente à la fois en réduction et en oxydation. Il semble toutefois important d'ajouter que la composition de la couche varie entre l'oxydation et la réduction. Finalement, le caractère évolutif de cette composante organique suggère qu'elle est à l'origine de la perte de capacité en cyclage.

Enfin, les mécanismes expliquant la décomposition de l'électrolyte ont été discutés. Tout particulièrement, la formation d'une couche organique quel que soit le sel employé (LiPF₆ ou LiBOB) nous permet de suggérer que cette dernière est liée à une interaction spécifique entre SG350 et l'électrolyte. Nous supposons donc que ce sont les atomes d'oxygène de surface, chargés négativement, qui sont à l'origine d'une attaque nucléophile du solvant et du co-solvant EC : DMC de l'électrolyte. Celle-ci serait favorisée en réduction par l'intercalation des ions lithium dans Li_{1,1}V₃O₈ qui accroîtrait le caractère ionique des liaisons V-O. La polymérisation croissante des composés de l'électrolyte diminuerait leur capacité à se dissoudre dans le solvant et favoriserait ainsi une stabilisation de la couche en surface de l'électrode.

Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons cherché à mettre en évidence l'origine de la perte de capacité en cyclage de SG350.

Cette étude a tout d'abord montré que la perte de capacité est liée à une décroissance de l'activité électrochimique de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ et à la formation concomitante de nouveaux processus électrochimiques cinétiquement lents et fortement polarisés. Il a été démontré que ces nouveaux processus électrochimiques proviennent des nanograins de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ dont l'activité électrochimique s'est dégradée en cyclage, sans qu'il y ait pour autant altération structurale en volume ou dissolution de ces derniers.

Les analyses de l'électrode ont par la suite démontré qu'il y a, en cyclage, simultanément croissance granulaire des nanograins de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ et dépôt d'une couche en surface de l'électrode, d'abord côté collecteur - électrolyte puis progressant jusqu'au côté collecteur de courant. Cette dernière est résistive et est donc corrélée à une forte augmentation de l'impédance du système. Un simple lavage de l'électrode permet cependant de retrouver l'activité initiale de la batterie ce qui confirme que cette couche « invasive » est à l'origine de la perte de capacité en cyclage.

Des analyses XPS et infrarouge de la couche ont permis de mettre en évidence la présence de deux composantes, organique (polycarbonate et/ou ROCO_2Li , ROLi et/ou $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$) et inorganique (LiF , LiPF_6 , Li_xPF_y , $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$). L'absence d'évolution des composés inorganiques en cyclage (particulièrement LiF) suggère que ceux-ci jouent un rôle mineur dans la perte de capacité. A contrario, la composante organique, initialement présente en réduction et absente en oxydation, s'accumule progressivement en cyclage jusqu'à être présente en quantité équivalente en oxydation et en réduction. Cette composante organique de la couche semble donc à l'origine de la perte de capacité en cyclage.

Enfin, nous avons suggéré un mécanisme de formation de la couche faisant intervenir les atomes d'oxygène de surface. Lors de la réduction de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$, le renforcement du caractère ionique de la liaison V-O accroît le caractère nucléophile de l'oxygène de surface. Ce dernier serait alors à l'origine d'une attaque nucléophile sur le solvant et le co-solvant de l'électrolyte dont les produits de dégradation formeraient une couche organique qui se dissolverait ensuite dans l'électrolyte lors de l'oxydation suivante. Cependant, au cours

du cyclage, la polymérisation des composés organiques conduirait à des produits de plus en plus complexes et moins solubles, formant ainsi une couche stable en oxydation.

Références

1. N. Bourgeon-Martin, *Thèse de Doctorat*, Nantes (2003).
2. G. Pistoia, M. Pasquali, G. Wang and L. Li, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2365 (1990).
3. M. Dubarry, *Thèse de Doctorat*, Nantes (2004).
4. N. Dupré, J. Gaubicher, D. Guyomard and C. P. Grey, *Chem. Mater.*, **16**, 2725 (2004).
5. OriginLab, Origin, in, Origin 7.5 SR5 ed., Northampton (1991-2004).
6. N. Bourgeon-Martin, *Thèse de Doctorat*, Nantes (2003).
7. K. Xu, S. Zhang, T. R. Jow, W. Xu and C. A. Angell, *Electrochem. Solid-state Lett.*, **5**, A26 (2002).
8. K. Xu, S. Zhang, B. A. Poese and T. R. Jow, *Electrochem. Solid-state Lett.*, **5**, A259 (2002).
9. K. Xu, *Chem. Rev.*, **104**, 4303 (2004).
10. D. Aurbach and E. Granot, *Electrochim. Acta*, **42**, 697 (1997).
11. E. Ligneel, *Thèse de Doctorat*, Nantes (2007).
12. M. Kerlau, M. Marcinek, V. Srinivasan and R. M. Kostecki, *Electrochim. Acta*, **53**, 1385 (2007).
13. E. Ligneel, B. Lestriez, A. Hudhomme and D. Guyomard, *Electrochem. Solid-state Lett.*, **10**, A122 (2007).
14. D. Aurbach, *J. Power Sources*, **89**, 206 (2000).
15. A. Blyr, C. Sigala, G. Amatucci, D. Guyomard, Y. Chabre and J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 194 (1998).
16. S. Jouanneau, *Thèse de Doctorat*, Nantes (2001).
17. I. Djerdj and A. M. Tonejc, *J. Alloys Compd.*, **413**, 159 (2006).
18. T. Roisnel and J. Rodriguez-Carjaval, winplotr, in *fullprof_suite*, july 2006 ed. (2006).
19. J. Kawakita, Y. Katayama, T. Miura and T. Kishi, *Solid State Ionics*, **107**, 145 (1998).
20. Jems, Electron Microscopy Software, in *Switzerland*, CIME, EPFL, P. Stadelmann, (2007).
21. D. D. MacNeil, Z. Lu, Z. Chen and J. R. Dahn, *J. Power Sources*, **108**, 8 (2002).
22. M. Takahashi, S.-i. Tobishima, K. Takei and Y. Sakurai, *Solid State Ionics*, **148**, 283 (2002).
23. A. S. Andersson, J. O. Thomas, B. Kalska and L. Haggstrom, *J. Electrochem. Solid-state Lett.*, **3**, 66 (2000).
24. J.-K. Kim, J.-W. Choi, G. Cheruvally, J.-U. Kim, J.-H. Ahn, G.-B. Cho, K.-W. Kim and H.-J. Ahn, *Mater. Lett.*, **61**, 3822 (2007).
25. M. Chami, *Thèse de Doctorat*, Nantes (2005).
26. X. Zhang and R. Frech, *Electrochim. Acta*, **43**, 861 (1998).
27. M. Zhao, L. Jiao, H. Yuan, Y. Feng and M. Zhang, *Solid State Ionics*, **178**, 387 (2007).
28. M. Kerlau and R. Kostecki, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A1644 (2006).
29. D. Aurbach, B. Markovsky, A. Rodkin, E. Levi, Y. S. Cohen, H. J. Kim and M. Schmidt, *Electrochim. Acta*, **47**, 4291 (2002).
30. S. Leroy, *Thèse de Doctorat*, Pau (2006).
31. R. Dedryvère, H. Martinez, S. Leroy, D. Lemordant, F. Bonhomme, P. Biensan and D. Gonbeau, *J. Power Sources*, **174**, 462 (2007).
32. casaXPS, Version 2.3.14dev3, in, Neal Fairley (1999-2007).
33. J. C. Dupin, D. Gonbeau, P. Vinatier and A. Levasseur, *PCCP Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 1319 (2000).
34. S. Leroy, *Thèse de Doctorat*, Pau (2006).
35. A. M. Andersson, D. P. Abraham, R. Haasch, S. MacLaren, J. Liu and K. Amine, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A1358 (2002).
36. T. Kawamura, A. Kimura, M. Egashira, S. Okada and J.-I. Yamaki, *J. Power Sources*, **104**, 260 (2002).
37. S. E. Sloop, J. K. Pugh, S. Wang, J. B. Kerr and K. Kinoshita, *Electrochem. Solid-state Lett.*, **4**, A42 (2001).
38. D. Aurbach, M. D. Levi, E. Levi, H. Teller, B. Markovsky, G. Salitra, U. Heider and L. Heider, *Journal of the Electrochemical Society*, **145**, 3024 (1998).
39. M. D. Levi and D. Aurbach, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 4630 (1997).
40. D. Aurbach, *Journal of Power Sources*, **119-121**, 497 (2003).
41. D. Aurbach, *Journal of Power Sources*, **89**, 206 (2000).

CHAPITRE 3

Synthèse de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ à haute
surface spécifique

CHAPITRE 3

Introduction	133
A. Influence du milieu réactionnel et du temps de recuit	135
A.1. Milieu réactionnel	135
A.1.1. Conditions de synthèse	136
A.1.2. Synthèse du gel	136
A.1.2.1. <i>Observations expérimentales</i>	136
A.1.2.2. <i>Caractérisation par diffraction des Rayons X</i>	137
A.1.2.3. <i>Surface spécifique et taille de grains</i>	139
A.1.2.4. <i>Discussion</i>	142
A.2. Influence du temps de recuit	144
A.3. Conclusion partielle	146
B. Comportement électrochimique	147
B.1. Composition de l'électrode à base de LiV25	147
B.2. Conclusion partielle et discussion	149
Conclusion et perspective	151
Références	153

Introduction

Le chapitre 2 a permis de démontrer que la perte de capacité en cyclage provient essentiellement de réactions de surface entre l'électrolyte liquide et $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$. En particulier, nous avons proposé que la dégradation de l'électrolyte pourrait provenir d'une attaque nucléophile du solvant de l'électrolyte (EC) par les oxygène de surface. Dans le but de solutionner ces problèmes, nous avons étudié l'effet de la modification de surface sur la réactivité chimique et électrochimique de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ nanométrique (chapitre 4). Dès lors, la possibilité d'augmenter la surface spécifique de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$, qui permettrait d'exacerber les processus interfaciaux, nous a paru être un point intéressant à étudier.

L'échantillon SG350 est constitué de nanoaiguilles nanométriques de taille 300 nm x 60 nm x 60 nm et présente une surface spécifique de $4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ alors que le calcul suggère une surface de $20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Dans ce chapitre, nous nous sommes donc proposés de modifier le mode de synthèse de SG350 de façon à en augmenter sa surface spécifique. Dans un second temps, nous avons cherché à caractériser l'influence de l'augmentation de la surface spécifique sur le comportement électrochimique.

A. *Influence du milieu réactionnel et du temps de recuit*

A.1. Milieu réactionnel

Selon le protocole standard, SG350 est obtenu par recuit d'un xérogel à 350°C pendant 10 heures. Ce xérogel résulte du séchage d'un gel obtenu par réaction de V_2O_5 sur $LiOH, H_2O$ à 50 °C pendant 24 heures en milieu aqueux. Dans sa thèse, Matthieu Dubarry⁽¹⁾, a montré que la composante solide du gel est partiellement soluble dans l'eau. La suspension correspondante est ainsi constituée d'une solution de décavanadate de lithium (composante liquide « CL ») en équilibre à $pH = 4,2$ avec la partie solide du gel, $Li_{1,1}V_3O_8, 3H_2O$ (composante solide « CS »). Le gel est donc biphasique et de formule $CS + CL$. Lors du séchage à 90 °C, la CS se déshydrate en perdant 2 molécules d'eau pour former $Li_{1,1}V_3O_8, H_2O$ tandis que la CL précipite et forme également $Li_{1,1}V_3O_8, H_2O$. Ces deux composantes forment le xérogel précurseur de SG350. L'eau est ici un milieu réactionnel de choix pour deux raisons principales :

- 1- les molécules d'eau interviennent dans le mécanisme de formation des composantes solide et liquide^(1,2)
- 2- c'est un milieu non polluant.

La mesure BET du xérogel indique que sa surface spécifique est de l'ordre de $14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. soit deux fois moins que la valeur théorique attendue pour le matériau SG350 après recuit du xérogel. Ce résultat nous a donc amené à postuler que la CL du gel agissait comme une « colle » en précipitant, ce qui avait comme principal effet de « fusionner » les nanoaiguilles de la CS.

Sur cette base, deux voies paraissent intéressantes afin d'augmenter la surface spécifique. La première consisterait à faire un recuit ultra-rapide du gel par « spray dry » par exemple. Cependant nous avons privilégié une deuxième voie, qui consiste à modifier le milieu réactionnel de façon à réduire la proportion de la CL dans le gel de $CS + CL$. Des études qualitatives de dissolution de $Li_{1,1}V_3O_8$ et de CS dans différents solvants réalisées au cours de cette thèse, montrent que l'un des rares solvants dans lequel $Li_{1,1}V_3O_8$ et CS sont stables pendant plusieurs jours est l'isopropanol. De plus, nous avons pu vérifier que $LiOH, mH_2O$ ($0 < m \leq 1$) et V_2O_5 sont solubles dans l'isopropanol. Ce milieu de synthèse nous a donc semblé potentiellement intéressant pour éviter la formation de nanoaiguilles fortement agglomérées. Dans le but de préciser l'influence de l'eau dans le milieu réactionnel,

les synthèses ont été réalisées dans un mélange binaire x % d'eau – $(1 - x)$ % d'isopropanol, et avec $\text{LiOH}, \text{H}_2\text{O}$ ($m = 1$) et LiOH anhydre ($m=0$). Une fois les conditions optimales de synthèse du gel définies, nous avons cherché à optimiser le temps de recuit.

A.1.1. Conditions de synthèse

La méthode de synthèse consiste à mettre en suspension $\text{V}_2\text{O}_5\text{-}\alpha$ dans 100 mL de solvant à 50 °C pendant 1 heure. $\text{LiOH}, m\text{H}_2\text{O}$ ($m=0$ ou 1) est ensuite ajouté en quantité stœchiométrique. Le mélange est agité pendant 24 heures jusqu'à l'obtention d'un gel. La stœchiométrie choisie correspond à celle conduisant à $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$. Les quantités de précurseurs en solution sont donc équivalentes aux concentrations $2,25 \text{ mol.L}^{-1}$ pour V_2O_5 et $1,65 \text{ mol.L}^{-1}$ pour $\text{LiOH}, m\text{H}_2\text{O}$ ($m = 0$ ou 1). Le produit de la réaction est ensuite séché à l'étuve à 90 °C pendant 4 heures. Selon un protocole standard il est ensuite broyé puis recuit à l'air dans un four tubulaire avec une rampe de montée en température de $2,7 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ jusqu'à 350 °C suivi d'un palier de 10 heures. Le four est ensuite refroidi avec une rampe de $1,7 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ ($\sim 100 \text{ }^\circ\text{C.h}^{-1}$) jusqu'à 110 °C, puis le produit obtenu est transféré en BAG afin d'éviter toute hydratation.

A.1.2. Synthèse du gel

Les milieux réactionnels employés sont présentés dans le Tableau 1.

Synthesis medium	Milieu 1	Milieu 2	Milieu 3	Milieu 4
Water	100 %	20 %	10 %	0 %
Isopropanol	0 %	80 %	90 %	100 %

Tableau 1 : Composition des différents milieux réactionnels.

A.1.2.1. Observations expérimentales

- Aucune réaction n'a été observée quand LiOH anhydre ($m = 0$) est utilisé. Il semble donc que la condensation par oxolation / ololation du squelette organique $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8, n\text{H}_2\text{O}$ s'effectue dans l'isopropanol grâce à l'eau contenue dans le précurseur $\text{LiOH}, \text{H}_2\text{O}$.

- La réaction apparaît plus longue dans le milieu 4. Il faut en effet attendre plus de 30 heures pour obtenir un précurseur gélifié homogène, tandis que quelques heures suffisent dans les autres milieux.
- La composante liquide du milieu réactionnel n'est colorée que dans le cas du milieu 1. Cette coloration est caractéristique de la CL (décavanadates de lithium).

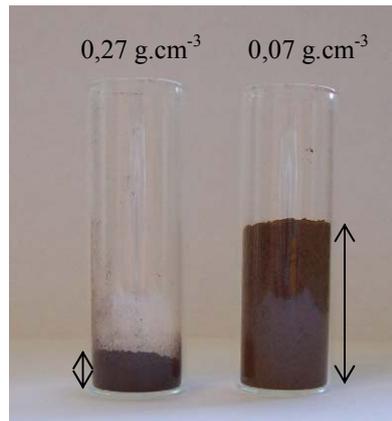


Figure 1 : Comparaison du volume occupé par 660 mg des xérogels obtenus, à gauche, en milieu 1 et, à droite, en milieu 4.

- Après séchage à l'étuve à 90°C, alors que le xérogel obtenu dans le milieu 1 est extrêmement dur et compact, les autres xérogels sont, au contraire, extrêmement friables et les poudres obtenues après broyage au mortier sont extrêmement pulvérulentes.
- La densité apparente des xérogels broyés est de 0,27 g.cm⁻³ dans le milieu 1 et de 0,07 g.cm⁻³ dans les milieux 2, 3 et 4. Une photo, Figure 1, montre le volume occupé par 660 mg de xérogel issus des milieux 1 et 4.

A.1.2.2. Caractérisation par diffraction des Rayons X

Matthieu Dubarry⁽¹⁾ a montré dans sa thèse que le xérogel obtenu en milieu aqueux est biphasique. Il est composé d'un mélange de CS et de CL séchées. La première, issue de la partie solide du gel et de formule $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_{8,1}\text{H}_2\text{O}$, est métastable à 90 °C alors que la seconde, issue de la partie liquide du gel^(1, 3) et de même formule, est stable. Les CL et CS séchées se distinguent par la position du pic de diffraction X (100) relatif à l'espace

interfeuillet, à $2\theta = 8,7^\circ$ et $2\theta = 10,9^\circ$ respectivement⁽¹⁾. Les diffractogrammes correspondant aux milieux 1 à 4 sont présentés sur la Figure 2. Dans le cas du milieu 1, nous retrouvons la signature de la coexistence de CL et CS séchées. Par contre dans le cas des milieux 2 à 4, seul le composé stable issu de CL est observé. Nous avons vérifié par ATG que, dans tous les cas, la quantité d'eau est proche d'une molécule d'eau pour une mole de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$. En somme, il semble que l'utilisation d'isopropanol permette d'obtenir un xérogel monophasé et de formule $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_{8,1,1}\text{H}_2\text{O}$.

Nous notons cependant que nous nous attendions à obtenir $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_{8,1}\text{H}_2\text{O}$ de type CS séchée et non de type CL séchée. Des études plus poussées telles que celles conduites par M. Dubarry seraient nécessaires pour établir les mécanismes réactionnels qui interviennent lors de l'emploi d'isopropanol.

Une fois recuits à 350°C pendant 10 heures les différents matériaux (Figure 3) présentent les pics caractéristiques de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ anhydre bien cristallisé. De plus les différences de densité apparente des poudres ainsi obtenues sont similaires à celles observées dans le cas des xérogels (Figure 1).

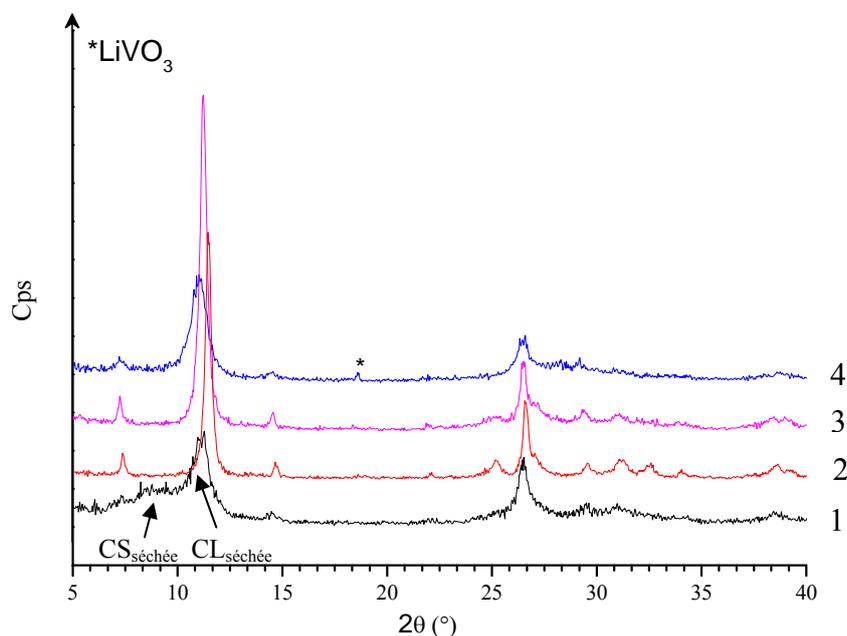


Figure 2 : Diagramme de diffraction des rayons X des xérogels synthétisés issus des milieux réactionnels 1, 2, 3 et 4 après séchage à 90°C .

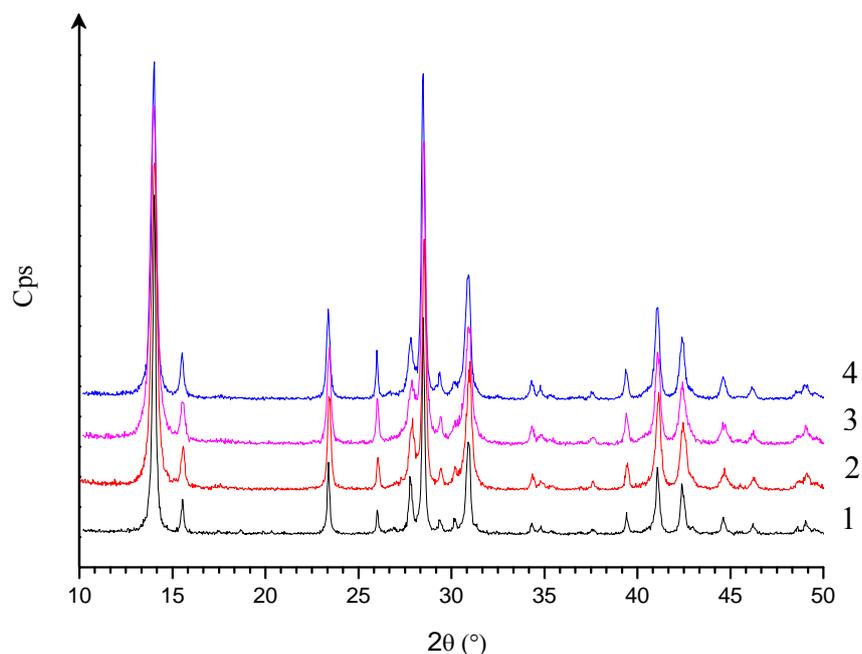


Figure 3 : Diagramme de diffraction des rayons X après traitement thermique de 10 heures à 350°C des xérogels issus des milieux réactionnels 1, 2, 3 et 4.

A.1.2.3. Surface spécifique et taille de grains

Comme nous l'avons vu précédemment, si le matériau final présente dans tous les cas un diagramme de diffraction des rayons X caractéristique de $\text{Li}_{1.1}\text{V}_3\text{O}_8$, les poudres sont beaucoup moins denses quand le milieu réactionnel contient de l'isopropanol. L'une des causes sous-jacentes peut être une augmentation de la surface spécifique du matériau résultant d'une modification de la morphologie, de la taille et/ou de l'agglomération des nanoparticules. Pour préciser ces aspects, nous avons effectué des analyses de surface spécifique par méthode BET et des observations de la morphologie des grains par imagerie MEB et MET.

Le Tableau 2 présente les surfaces spécifiques obtenues par méthode BET pour les xérogels et les matériaux recuits. Il montre que, dans le cas du xérogel, le passage d'un milieu de synthèse totalement aqueux à un milieu isopropanol entraîne une forte augmentation de la surface spécifique du xérogel, de $14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ jusqu'à $64 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. $\text{Li}_{1.1}\text{V}_3\text{O}_8$ recuit présente une surface spécifique moindre mais d'autant plus grande que la surface spécifique du xérogel parent est élevée (de $4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ jusqu'à $25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Specific BET surface area (m ² .g ⁻¹) Synthesis medium (% water)	xerogels	Li _{1,1} V ₃ O ₈
1 (100 %)	13.9	3.94
2 (20 %)	22.6	11.2
3 (10 %)	39.9	24.8
4 (0 %)	64.0	25.7

Tableau 2 : Surface spécifique des xérogels et de Li_{1,1}V₃O₈ obtenus après recuit du xérogel issus des milieux réactionnels 1, 2, 3 et 4.

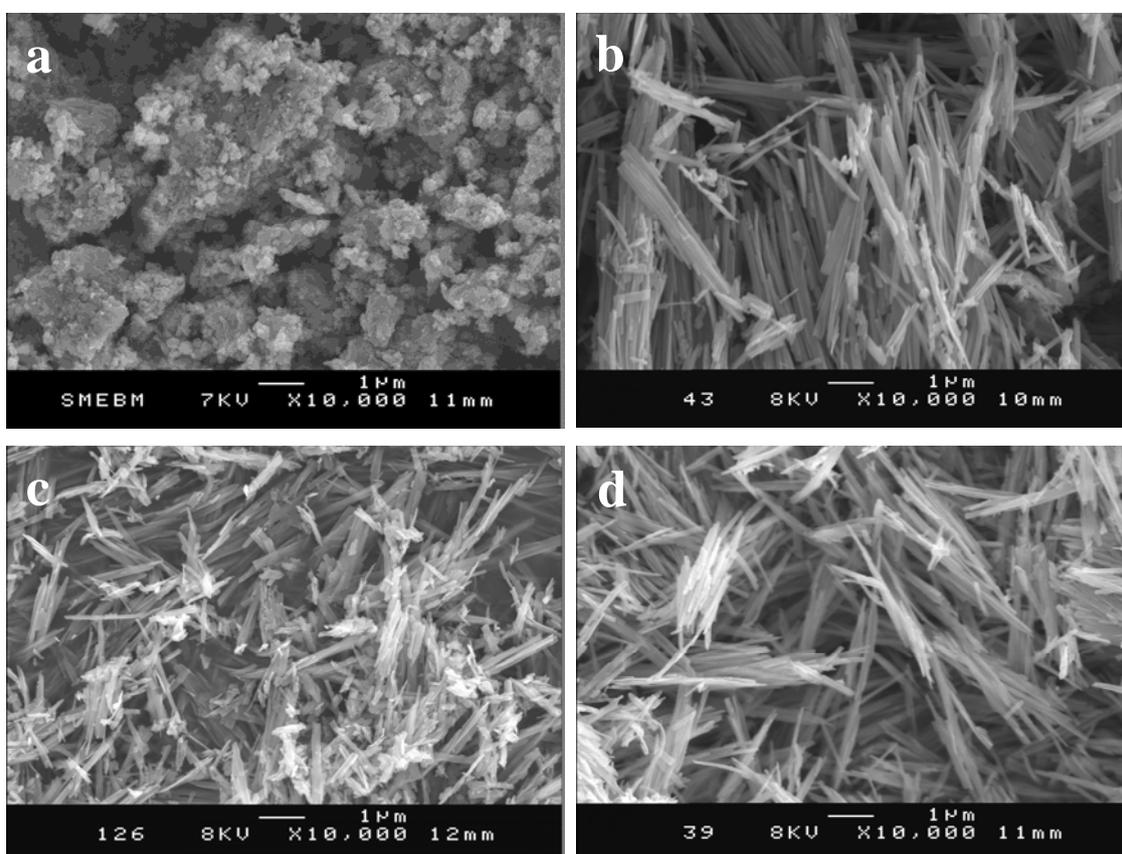


Figure 4 : Images MEB de Li_{1,1}V₃O₈ issu des milieux réactionnels (a) 1, (b) 2, (c) 3 et (d) 4.

Pour expliquer ces augmentations significatives de la surface spécifique, des analyses par imagerie MEB ont été effectuées. Les xérogels correspondants sont présentés sur la Figure 4. En milieu 1, la synthèse conduit à des amas de nanograins compacts et denses. A contrario, la microstructure est plus aérée et moins compacte pour les synthèses dans les milieux

contenant de l'isopropanol. Nous observons, en effet, que dans ce cas il y a eu formation de longues aiguilles dont la plus grande dimension est supérieure au micron. Enfin il apparaît clairement que les aiguilles sont moins agglomérées pour les hauts taux d'isopropanol (milieux 3 et 4).

Pour compléter ces observations, des analyses par imagerie MET en collaboration avec Anne-Claire Gaillot (IMN) ont été effectuées dans le cas des échantillons obtenus dans les milieux 2 et 4. La Figure 5 illustre la morphologie de nanoaiguilles obtenues dans ces milieux. Dans les deux cas, la morphologie des grains formés correspond à des nanoaiguilles. Ces dernières diffèrent cependant de par leur taille et leur répartition modale. Ainsi en milieu 4 leur longueur est relativement proche de 500 nm alors que dans le milieu 2 elle varie de 300 nm à plus de 1 micron. Les dimensions de leur base sont plus homogènes et dépendent du milieu de synthèse : de 15 à 30 nm en milieu 4 et de 50 à 80 nm en milieu 2. Il est intéressant de remarquer que les nanoaiguilles sont, indépendamment du milieu de synthèse, agglomérées sous la forme de fagots. Ce sont ces fagots qui apparaissent sous forme d'aiguilles sur les clichés MEB. D'après nos observations ces fagots semblent d'autant moins agglomérés entre eux que le milieu de synthèse contient une faible proportion d'eau.

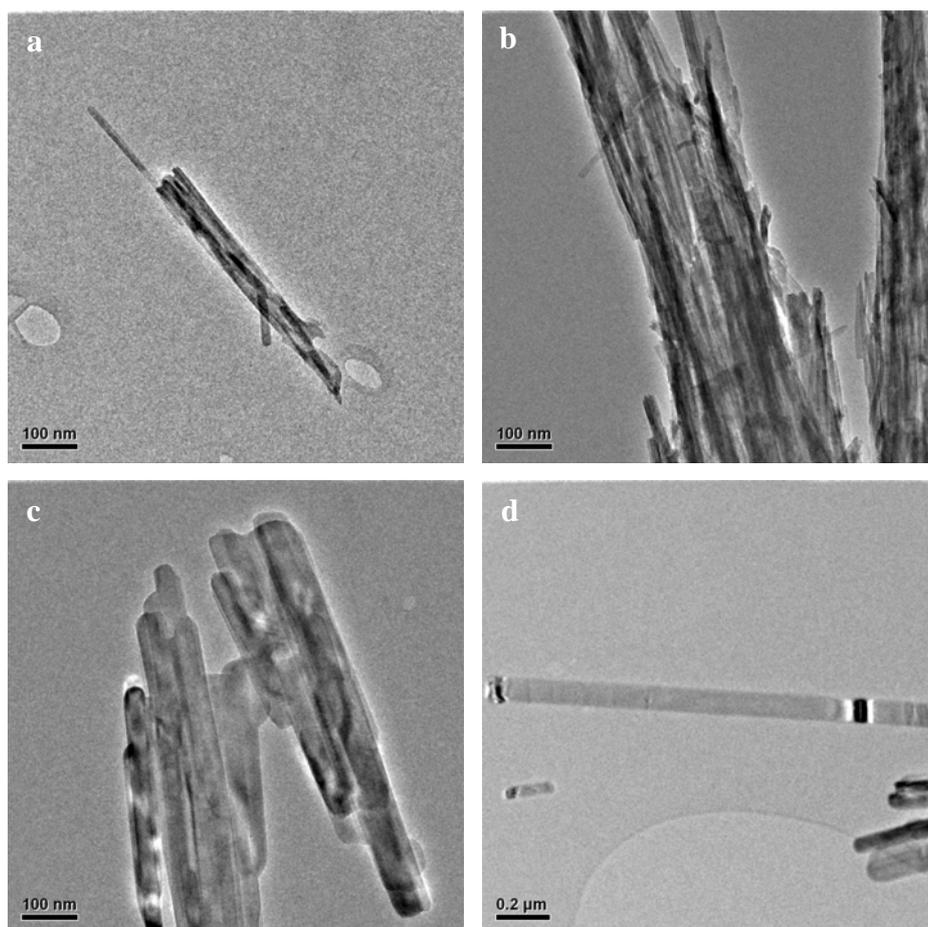


Figure 5 : Images MET de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ synthétisé (a) et (b) en milieu 4 (isopropanol), et (c) et (d) en milieu 2 (20 % eau – 80 % isopropanol).

A.1.2.4. Discussion

Ces analyses MEB et MET ont ainsi permis de montrer que les grains de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ cristallisent toujours sous forme de nanoaiguilles indépendamment de la proportion eau/isopropanol dans le milieu de synthèse. Cependant le milieu réactionnel influe sur les caractéristiques dimensionnelles à la fois des grains primaires et des agglomérats. L’isopropanol conduit à l’obtention de nanoaiguilles plus petites et agglomérées en fagots. Ces fagots sont eux-mêmes agglomérés (agglomérats secondaires) et forment des amas visibles au MEB sous forme d’aiguilles. Deux facteurs semblent donc contribuer à l’augmentation de la surface spécifique : la taille des grains primaires et leur état d’agglomération.

Afin d'évaluer la contribution de chacun, les surfaces spécifiques théoriques ont été estimées pour des nanoaiguilles de taille moyenne en supposant que celles-ci soient des parallélépipèdes de dimension $e \times e \times \alpha e$ ou α est ajusté en fonction de la longueur des nanoaiguilles observées pour chaque milieu réactionnel. Ces résultats sont comparés aux valeurs expérimentales dans le Tableau 3. Les surfaces spécifiques estimées présentent des valeurs comprises entre $18 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $56 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. La surface spécifique mesurée est 5 fois inférieure à la surface théorique pour le milieu 1 et 2 fois inférieure pour les milieux 2 et 4. Le taux d'agglomération peut être défini par :

$$\tau_{agglomération} = \frac{S_{BET}^{théo} - S_{BET}^{exp}}{S_{BET}^{théo}} \times 100$$

Il permet de caractériser l'état d'agglomération des nanoaiguilles. Les valeurs correspondantes sont reportées dans le Tableau 3.

Synthesis medium	Grains size parameters	Theoretical specific BET surface area ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Experimental specific BET surface area ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Agglomeration rate
1	60 * 60 * 300	20	4	80 %
2	60 * 60 * 700	19	12	37 %
4	25 * 25 * 500	46	25	44 %

Tableau 3 : Comparaison des surfaces spécifiques théoriques et expérimentales des nanograins de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ en fonction du milieu de synthèse du xérogel.

En conclusion, l'emploi d'isopropanol en substitution à l'eau comme milieu réactionnel permet *in fine* :

- de diminuer la taille des nanoaiguilles de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$, de $1,1.10^6 \text{ nm}^3$ (100 % eau) à 2.10^5 nm^3 dans 100 % d'isopropanol, soit d'un facteur 5.
- de diminuer le taux d'agglomération d'un facteur 2,5.

Ces deux effets permettent de multiplier la surface BET par 6 pour atteindre $25 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

A.2. Influence du temps de recuit

La partie précédente indique qu'un recuit pendant 10 heures d'un xérogel entraîne une forte diminution de la surface spécifique. Cette dernière pourrait diminuer selon deux mécanismes :

- 1 – croissance granulaire
- 2 – agglomération des nanoaiguilles

La diminution du temps de recuit à 350 °C devrait être favorable à une augmentation de la surface spécifique en limitant la croissance granulaire et/ou l'agglomération.

La Figure 6 (a) illustre l'évolution de la surface spécifique du matériau en fonction du temps de recuit. La perte de masse en fonction du temps de recuit, ainsi que le nombre de moles d'eau restantes dans $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ sont reportés sur la Figure 6 (b). Après 20 minutes de recuit à 350 °C, le matériau est anhydre et la surface spécifique atteint $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Les analyses thermogravimétriques (ATG) confirment les taux d'eau et montrent qu'une augmentation du temps de recuit au-delà de 10 heures n'entraîne qu'une perte de masse supplémentaire de moins de 1 %, soit 0,16 mole d' H_2O par mole de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$. Les analyses par diffraction des rayons X montrent, quant à elles, que le matériau est bien cristallisé dès 20 minutes de recuit (Figure 7).

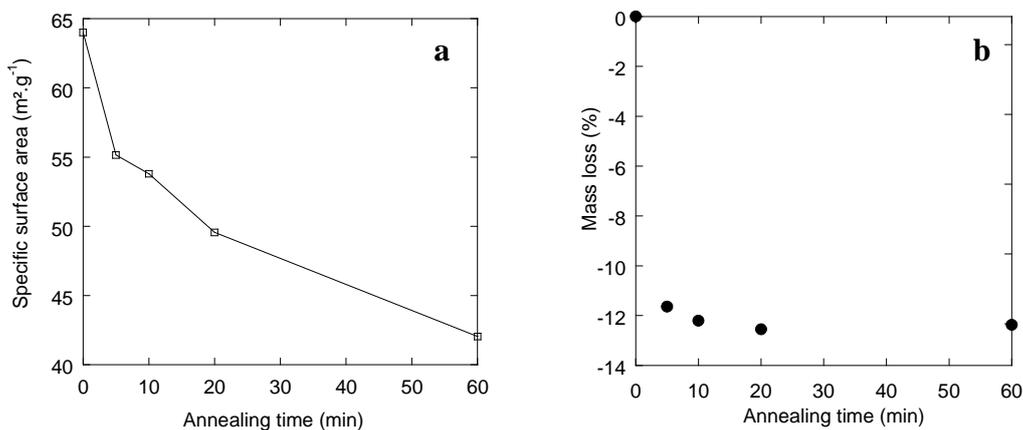


Figure 6 : (a) Surface spécifique et (b) perte de masse en fonction du temps de recuit d'un xérogel.

L'imagerie MET (Figure 8) montre que, par comparaison à $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ recuit 10 heures selon le protocole standard, un recuit de 20 minutes permet d'obtenir des nanoaiguilles

présentant des dimensions similaires ($25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$) mais nettement moins agglomérées. Le taux d'agglomération est ici de seulement 12,5 %.

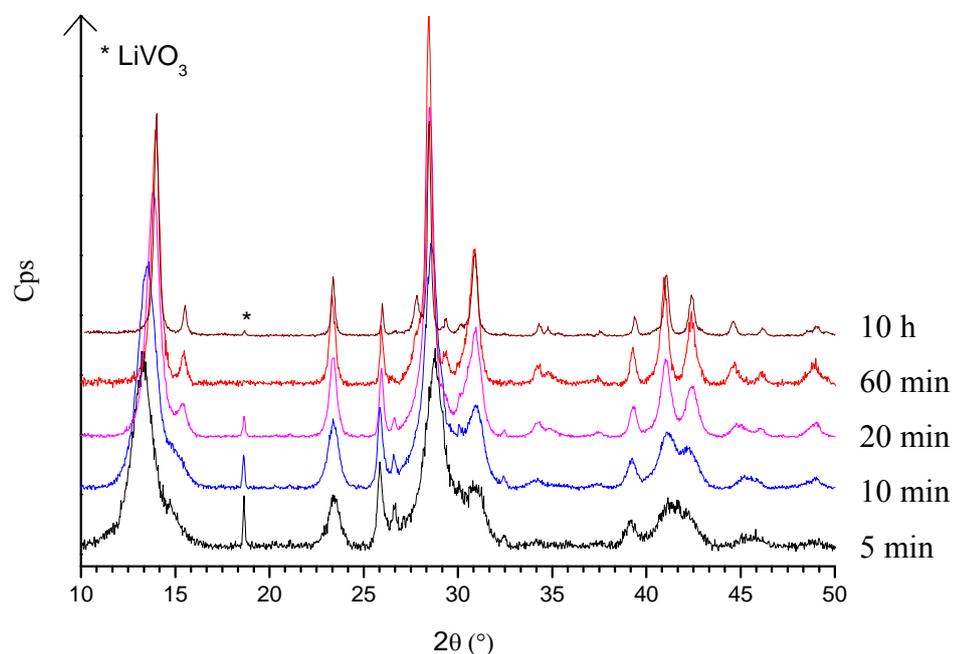


Figure 7 : Diagrammes de diffraction des rayons X pour un xérogel issu du milieu réactionnel 4 et recuit à 350°C pendant 5 min, 10 min, 20 min, 60 min et 10 h.

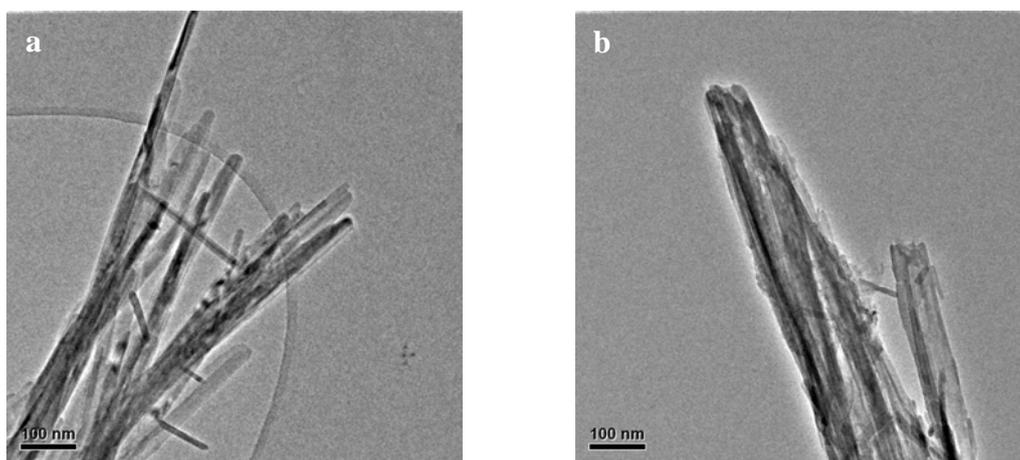


Figure 8 : Images MET de $\text{Li}_{1.1}\text{V}_3\text{O}_8$ issu du milieu réactionnel 4 recuit à 350°C pendant (a) 20 minutes et (b) 10 heures.

A.3. Conclusion partielle

La substitution de l'eau par l'isopropanol, dans lequel $Li_{1,1}V_3O_8 \cdot nH_2O$ n'est pas soluble, empêche la formation d'une composante liquide dans le gel. Nous pensons en première approximation que l'un des effets majeurs serait de limiter l'agglomération des nanoaiguilles. Cet effet a pu être exacerbé en diminuant le temps de recuit. In fine, la surface spécifique peut varier d'un facteur 3 à 12 selon les paramètres de synthèse. Il est clair cependant qu'une étude des mécanismes réactionnels en milieu isopropanol doit être conduite pour préciser ces conclusions. En particulier, il serait très intéressant de déterminer la nature des précurseurs en solution et ainsi le mode de croissance granulaire par condensation.

B. Comportement électrochimique

Cette étude vise à déterminer si $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ synthétisé par la voie sol-gel en milieu isopropanol présente un comportement électrochimique spécifique. En particulier, nous essayerons de comparer sa réactivité vis-à-vis de l'électrolyte telle qu'elle a été établie au chapitre 2 dans le cas d'une synthèse en milieu aqueux. Par souci de comparaison, cette étude a donc été menée pour un matériau recuit 10 heures à 350°C . Ce matériau présente une surface spécifique proche de $25 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Il sera noté LiV25. Par analogie, le matériau étudié au chapitre 2 (SG350), présentant une surface spécifique de $4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ sera noté ici LiV4.

B.1. Composition de l'électrode à base de LiV25

Les électrodes utilisées pour les batteries au lithium sont des milieux percolants électroniques et ioniques. La percolation ionique s'effectue par imprégnation de l'électrolyte dans la porosité de l'électrode. La percolation électronique s'obtient quand la fraction volumique de carbone mélangé aux matières actives dépasse le seuil de percolation. A partir de calculs par la méthode Monte Carlo, il a été établi que pour une répartition aléatoire de deux types de grains, isolant et conducteur, le seuil de percolation augmente lorsque le diamètre des grains isolants tend vers celui des grains conducteurs⁽⁴⁾. Nous devrions donc nous attendre à ce que le taux de percolation pour LiV25 soit supérieur à celui de LiV4. Les premiers tests électrochimiques effectués sur des électrodes standards, composées de 10 % de carbone et 90 % de LiV25, suggèrent que le seuil de percolation n'est pas atteint. En effet, nous observons (Figure 9) une très forte polarisation des processus redox et une capacité initiale de l'ordre de 200 mAh.g^{-1} . Par contre, les mêmes tests effectués avec des électrodes composées de 30 % de carbone et 70 % de LiV25 ont permis d'obtenir une réponse électrochimique « standard » (Figure 9). La détermination de la quantité de carbone optimale nécessite une étude à part entière qui n'a pas été conduite lors de ce travail. Il s'agirait d'étudier l'évolution théorique du taux de percolation dans le cas d'une augmentation de surface spécifique, à la fois par diminution de la taille des nanoaiguilles et par désagglomération.

En conséquence, au cours de cette étude et afin de comparer les propriétés intrinsèques de LiV4 et LiV25 les électrodes seront constituées de 30 % de carbone et 70 % de matière active. La fenêtre de potentiel est fixée à $3,7 \text{ V} - 1,3 \text{ V}$.

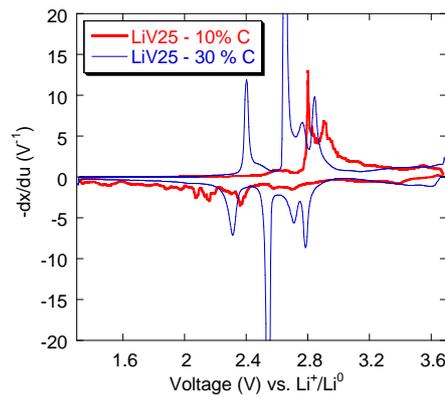


Figure 9 : Courbes de capacité incrémentale obtenues au deuxième cycle entre 1,3 V – 3,7 V pour des électrodes à base de LiV25 avec 10 % et 30 % de carbone respectivement.

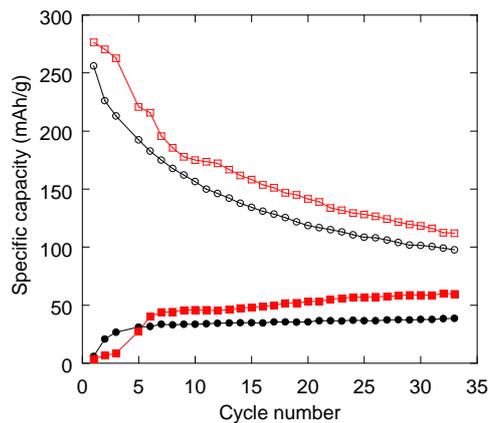


Figure 10 : Capacités spécifiques de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ (corrigé de N0-N1-N2) d'une part, et de N0-N1-N2 d'autre part, pour LiV4 (\circ et \bullet respectivement) et LiV25 (\square et \blacksquare respectivement)

Il a été établi au chapitre 2, que la capacité mesurée en cyclage pour LiV4 est en réalité la somme de deux composantes. La première associée aux grains dans leur état initial et la seconde associée aux grains recouverts par une couche passivante et caractérisés par des processus redox spécifiques N0, N1 et N2. La capacité mesurée est donc une capacité surestimée si l'on se réfère à l'activité des grains initiaux de LiV4. Elle doit donc être corrigée de celle associée à N0, N1 et N2 pour suivre le comportement en cyclage des grains initiaux.

L'évolution en cyclage des capacités relatives aux nouveaux processus redox (N0-N1-N2), ainsi que les capacités corrigées de LiV4 et de LiV25 sont présentées sur la Figure 10. La capacité obtenue initialement est de l'ordre de 280 mAh.g^{-1} et 250 mAh.g^{-1} pour LiV25 et LiV4 respectivement. Les capacités suivent une évolution similaire bien que LiV25 présente une perte de capacité un peu plus marquée. De même, l'évolution des capacités associées à (N0-N1-N2) est proche pour les deux matériaux d'électrode.

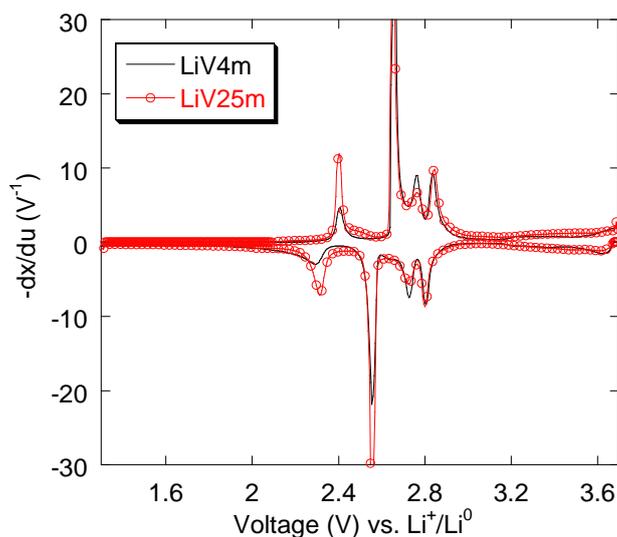


Figure 11 : Courbes de capacité incrémentale obtenues au deuxième cycle pour LiV4 et LiV25 entre 2,0 V – 3,7 V.

Les courbes de capacité incrémentale obtenues au deuxième cycle sont présentées sur la Figure 11 pour les deux matériaux testés. L'activité électrochimique de ces derniers est semblable et caractéristique de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ nanométrique. Il est cependant notable que l'ampleur du couple redox $G_{\text{red}}-G_{\text{ox}}$ est plus importante pour LiV25 que pour LiV4. Une différence analogue est obtenue entre $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ dont la surface spécifique est de l'ordre de $1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (LiV1) et LiV4⁽⁵⁾. Le processus G étant associé à une cinétique faible⁽⁶⁾, il est sensible à la cinétique du système. En ce sens, LiV25 présente une cinétique plus élevée que LiV4. Cela peut être attribué à sa plus grande surface spécifique et donc à la fois à l'effet de taille de grain et de l'état d'agglomération.

B.2. Conclusion partielle et discussion

LiV25 présente un comportement électrochimique proche de celui de LiV4. En particulier, la perte de capacité en cyclage associée et l'ampleur des processus émergents

tous deux associés à la formation d'une couche passivante sont similaires. Il nous semble donc raisonnable de proposer que la masse correspondant à la quantité de centre redox V^{n+} dont la cinétique se trouve limitée est similaire. La quantité de couche formée varierait donc dans le même sens que le rapport des surfaces spécifiques. En somme les « réactivités » chimiques de surface (vis-à-vis de l'électrolyte) et électronique seraient proches pour les deux matériaux mais l'ampleur de la réactivité avec l'électrolyte serait exacerbée dans le cas de LiV25.

Conclusion et perspective

Cette étude a permis d'établir la formation de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ nanométrique, anhydre et bien cristallisé à partir d'un gel synthétisé en milieu isopropanol au lieu d'un milieu aqueux.

Dans les conditions de recuit standards, il a ainsi été possible de synthétiser des nanoaiguilles trois fois plus fines, de dimension $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$, et deux fois moins agglomérées que pour $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ nanométrique « standard ». Ces améliorations ont permis de multiplier la surface spécifique par 6, de $4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ à $25 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Par la suite, l'optimisation du temps de recuit, passé de 10 heures à 20 minutes, a permis de diminuer fortement l'agglomération des nanoaiguilles entraînant une forte augmentation de la surface spécifique à $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ soit 12 fois plus que pour le matériau nanométrique standard.

Lors des tests électrochimiques, effectués sur $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ recuit dans des conditions standards, il a été démontré que la forte augmentation de la surface spécifique est nuisible à la percolation et qu'une quantité de 30 % de carbone est nécessaire pour atteindre ce seuil. Lorsque ce seuil est dépassé, le processus d'intercalation-désintercalation des ions lithium est caractéristique de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ nanométrique avec une bonne capacité initiale de 280 mA.h.g^{-1} et un comportement similaire à $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ nanométrique standard en cyclage. Nous supposons cependant que la quantité de couche formée est liée à la surface spécifique et que $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ à haute surface spécifique est donc particulièrement intéressant pour l'étude des modifications de surface.

Ce travail présente de nombreuses perspectives :

- Une étude des mécanismes réactionnels en milieu isopropanol serait intéressante à développer. En particulier, il serait très intéressant de déterminer la nature des précurseurs en solution et ainsi le mode de croissance granulaire par condensation.*
- Les dimensions des nanoaiguilles synthétisées modifient considérablement la formulation du mélange d'électrode et, en particulier, le seuil de percolation. Il serait donc particulièrement intéressant d'optimiser la formulation et le processus de mise en forme des électrodes. Il serait alors possible d'effectuer des tests électrochimiques en puissance pour préciser l'intérêt d'avoir obtenu des surfaces spécifiques élevées.*

Références

1. M. Dubarry, *Thèse de Doctorat*, Nantes (2004).
2. M. Dubarry, J. Gaubicher, D. Guyomard, O. Durupthy, N. Steunou, J. Livage, N. Dupre and C. P. Grey, *Chem. Mater.* , **17**, 2276 (2005).
3. M. Dubarry, J. Gaubicher, D. Guyomard, N. Steunou and J. Livage, *Chem. Mater.* , **16**, 4867 (2004).
4. D. He and N. N. Ekere, *J. Phys. D: Appl. Phys.* , **37**, 1848 (2004).
5. N. Bourgeon-Martin, *Thèse de Doctorat*, Nantes (2003).
6. N. Dupré, J. Gaubicher, D. Guyomard and C. P. Grey, *Chem. Mater.*, **16**, 2725 (2004).

CHAPITRE 4

Influence du greffage
moléculaire sur le
comportement électrochimique
de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$

CHAPITRE 4

Introduction	159
A. Electrogreffage de groupements aryles	160
A.1. Synthèse	161
A.2. Caractérisations des échantillons greffés	163
A.2.1. Diffraction des rayons X.....	163
A.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge	164
A.2.3. Analyses élémentaires	166
A.2.4. Analyse XPS.....	166
A.2.5. Analyse par MET	169
A.2.6. Conclusion partielle.....	170
B. Propriétés électrochimiques des matériaux modifiés par greffage de nitro-aryles	172
B.1. Comportement électrochimique en cyclage.....	172
B.2. Caractérisations de l'électrode à différents stades du cyclage.....	173
Conclusion relative au greffage moléculaire	177
Références	179

Introduction

Le chapitre 2 a permis d'établir une description phénoménologique de la perte de capacité en cyclage. En particulier, l'hypothèse d'une attaque nucléophile de l'électrolyte par des atomes d'oxygène de surface du matériau a été évoquée pour expliquer la formation d'une couche passivante responsable de la perte de capacité en cyclage. Comme il a été rappelé au chapitre 1, le principe des travaux de la littérature visant à améliorer la rétention de capacité consiste jusqu'à présent, à éviter le contact direct électrolyte-matériau actif (MA) en créant une barrière physique par enrobage des grains. La décomposition de l'électrolyte en film passivant est ainsi limitée et en retour l'attaque des espèces électrolytiques favorisant la dissolution, telles que HF, est également diminuée. Ainsi, dans le cas de $\text{Li}_{1-x}\text{V}_3\text{O}_8$, Matthieu Dubarry a montré au cours de sa thèse que l'inclusion des nanograins dans une matrice de carbone permettait d'améliorer le comportement en cyclage⁽¹⁾.

L'approche proposée lors de ce travail est différente car son principe ne consiste pas à créer une barrière physique entre le MA et l'électrolyte. Il est en effet question de neutraliser les sites réactifs/catalytiques de la décomposition de l'électrolyte par greffage moléculaire covalent et spécifique des sites réactionnels de surface du matériau.

La voie de greffage développée dans ce manuscrit consiste en l'électrogreffage de groupements aryles par réduction de sels de diazonium. Ce type de réaction est particulièrement original, le greffage d'oxyde par la chimie des diazonium n'ayant été observé que pour SnO_2 (In) (ITO pour Indium Tin Oxide) et quelques cas de métaux oxydés en surface (chapitre 1).

Une autre famille de molécules greffantes a aussi été étudiée lors de ce travail de thèse. Cependant, la protection des résultats par dépôt de brevet n'étant pas encore aboutie, nous avons préféré ne pas rapporter cette étude dans le manuscrit.

A. *Electrogreffage de groupements aryles*

Le greffage d'aryles à la surface des métaux ou des semi-conducteurs est décrit dans de nombreuses publications⁽²⁻⁵⁾. Il s'effectue pour des potentiels inférieurs à 0 V *vs.* SCE par réduction du sel de diazonium et oxydation du substrat.

Ces contraintes expliquent que peu d'oxydes greffés sont décrits dans la littérature, même si quelques cas de greffage sur des métaux oxydés en surface ont été présentés^(6, 7). Dans cette partie nous présenterons les résultats relatifs au greffage de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ nanométrique à haute surface spécifique, $25 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, noté LiV25, par un sel de nitrobenzenediazonium tétrafluoroborate (NBD). Le groupement nitro a été choisi pour son rôle de marqueur facilement repérable par plusieurs techniques d'analyses (FTIR, XPS... etc.).

A.1. Synthèse

Le potentiel en circuit ouvert de LiV25 étant de 3,63 V *vs.* Li^+/Li^0 (soit 0,83 V *vs.* SCE), le greffage de PNB ne peut pas avoir lieu de manière spontanée. Le potentiel de LiV25 doit donc être amené à des valeurs inférieures ou égales à 2,8V *vs.* Li^+/Li^0 . Dès lors deux méthodes sont envisageables, la première consisterait à pré-réduire LiV25 par insertion d'ions lithium, la deuxième impliquerait des méthodes d'électrogreffage. Dans le premier cas, la pré-insertion d'ions lithium peut être conduite en utilisant un réducteur chimique tel que Li_2S ou le butyl lithium, ou bien par insertion électrochimique. Cette dernière méthode présente l'avantage de pouvoir contrôler le potentiel du substrat et des études internes à l'équipe montrent que la cinétique de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ est suffisamment rapide jusqu'à 2,8 V *vs.* Li^+/Li^0 pour que l'insertion puisse être envisagée sans adjonction de carbone dans l'électrode. De plus, PNB étant soluble dans le mélange EC-DMC de l'électrolyte, le greffage peut être réalisé *in-situ* lors de l'insertion et on se trouve alors dans le cas d'un mode réactionnel qui se rapproche de l'électrogreffage de PNB tel qu'employé dans le cas de carbones ou de métaux.

La réaction sera effectuée dans des cellules Swagelok selon un protocole proche de ceux utilisés dans les chapitres 2 et 3. L'électrode négative de lithium étant cependant réductrice vis-à-vis de PNB, elle doit être remplacée. Nous nous retrouvons donc dans une configuration de type Li-ion où l'électrode négative est un matériau hôte contenant des ions lithium libérés dans l'électrolyte lors de son oxydation.

Notre choix s'est porté sur « LiFePO₄ enrobé carbone » (noté LiFePO₄-C) tel que synthétisé au chapitre 2. En effet, la désinsertion des ions Li⁺ qui conduit à FePO₄, s'effectue à potentiel constant de 3,45 V dès que la composition atteint Li_{1-α}FePO₄-C (α~0,1⁽⁸⁾) Autrement dit, une fois cette composition atteinte, l'électrode sert aussi d'électrode de référence. Contrairement à LiV25, LiFePO₄-C présente une cinétique redox trop lente et doit donc être mélangé à du carbone. En conséquence, une électrode de travail contenant uniquement LiV25 sera opposée à une contre électrode (et électrode de référence) contenant LiFePO₄-C (90 %) et du carbone (10%). En considérant que la surface d'une molécule de PNB après greffage est de l'ordre de 16 Å²⁽⁹⁾ et compte tenu de la surface spécifique des deux matériaux actifs et du carbone ajouté, il faudrait 4 μmol pour greffer l'ensemble de la surface des deux électrodes avec une monocouche. En considérant que le greffage de multicouche est possible à la surface de LiV25 selon ce mode expérimental (chapitre 1), nous avons dissout 40 μmole de PNB dans l'électrolyte ce qui correspond à un excès de 10 fois. L'électrolyte utilisé est ainsi constitué de EC : DMC 1:1 + LiPF₆ 1 mol.L⁻¹ + PNB 0,2 mol.L⁻¹.

Une fois la batterie assemblée, le potentiel en circuit ouvert est proche de 0,2 V ce qui correspond à la différence de potentiel entre LiV25 et Li_{1-x}FePO₄-C. La réaction est ensuite effectuée en mode potentiodynamique par réduction jusqu'à 2,4 V vs. Li⁺/Li⁰. Cette limite de potentiel a été choisie pour éviter la réduction des groupements NO₂ qui se produit *à priori* vers 2,2 vs. Li⁺/Li⁰ ⁽¹⁰⁾. Le potentiel du matériau est ensuite ajusté à un potentiel proche de l'initial par oxydation jusqu'à 3,7 V vs. Li⁺/Li⁰. Au total, cinq échantillons ont été préparés avec cinq vitesses de balayage différentes : 10 mV/15 min, 10 mV/5 min, 10 mV/30 s, 10 mV/15 s et 10 mV/5 s. On notera que dans le cas de carbone et de métaux l'électrogreffage est effectué à des vitesses de balayage de l'ordre de 100 mV.s⁻¹ soit 1000 fois plus rapidement (chapitre 1). Pour simplifier les notations, ces échantillons seront indexés en fonction du temps total passé en dessous de 2,8 V vs. Li⁺/Li⁰ lors de la réduction. Ce temps sera dénommé « temps de greffage » et sera donné en minutes.

Afin de réaliser des analyses élémentaires ainsi que les tests électrochimiques sur les échantillons préparés par cette méthode il est nécessaire de disposer d'au moins 100 mg de matériau modifié. Cependant les cellules Swagelok utilisées de façon courante ne permettent pas de préparer plus de 10 à 20 mg. Dans ces conditions, nous avons dû réitérer le protocole précédent mais en utilisant des cellules Swagelok de plus grande capacité avec un temps de greffage de 600 minutes. De cette façon, près de 1 g peuvent être préparés en une seule fois. Ce nouvel échantillon sera noté LiV25-PNB-600-G. Comme nous le verrons un peu plus loin, les modifications de surface sont cependant moins homogènes et les échantillons ainsi

préparés sont comparables à ceux préparés en 600 minutes dans les cellules Swagelok standards.

Afin de s'assurer que les modifications de surface du matériau concerneront des couches chimisorbées ($50 < \Delta H < 800$ kJ/mol) et non physisorbées ($\Delta H < 20$ kJ/mol), les lavages doivent être effectués avec précaution. Ainsi, après réaction, LiV25 est lavé par EC-DMC 1:1, passé aux ultrasons pendant 5 min et centrifugé à 12000 tr/min pendant 10 minutes. Ce protocole est répété trois fois. Un dernier lavage à l'isopropanol a été effectué pour enlever EC dont le point d'ébullition est trop haut pour être complètement évaporé par tirage sous vide. La poudre est enfin séchée en dessiccateur sous vide pendant 2 heures puis transférée en BAG pour analyses. Elle sera notée LiV25-PNB-t où t est le temps de greffage en minutes.

A.2. Caractérisations des échantillons greffés

A.2.1. Diffraction des rayons X

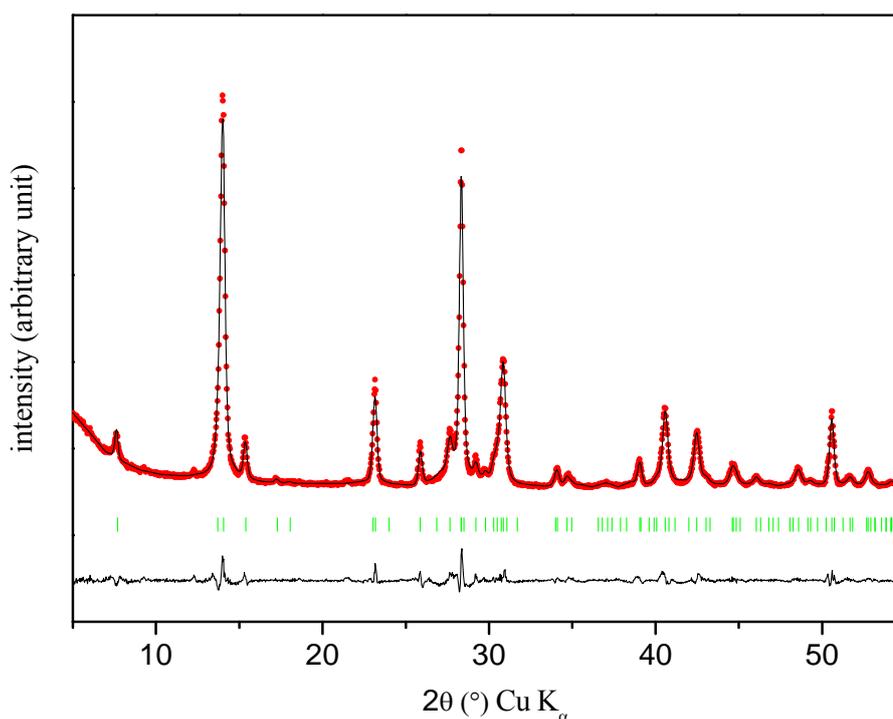


Figure 1 : Diagramme de diffraction des rayons-X de LiV25-PNB-600-GB (diagramme expérimental (cercles), diagramme calculé (trait continu), courbe différence). Les barres représentent les positions de Bragg calculées.

Dans le but de déterminer s'il y a transformation de la structure lors de la réaction, un affinement du diagramme de diffraction des rayons X de LiV25-PNB, a été entrepris en

utilisant la méthode de « Le Bail ». Les diagrammes calculé, expérimental ainsi que la courbe différence sont présentés sur la Figure 1. La qualité de l'affinement estimée par les valeurs $\chi^2 = 1,8$ et $R_{wp} = 2,27$, est satisfaisante même si le profil de certaines raies demeure difficile à ajuster. Les paramètres de maille obtenus, $a = 6,644(1) \text{ \AA}$, $b = 3,6092(9) \text{ \AA}$, $c = 12,140(1) \text{ \AA}$ et $\beta = 108,38(2)^\circ$, sont en accord avec la métrique attendue après arrêt d'une batterie à 3,7 V. La réaction n'entraîne donc pas d'altération de volume du matériau. De plus, aucune nouvelle phase annexe pouvant résulter de mécanismes de dissolution-reprécipitation du système LiV25-PNB n'a pu être détectée.

A.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge

Les analyses infrarouge ont été effectuées entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} sur un appareil de marque Bruker Vertex 70 puis traitées par transformée de Fourier. La présence du groupement phényle est relativement difficile à détecter par infrarouge, les bandes d'absorption correspondantes étant de faible intensité, alors que le groupement NO_2 présente deux bandes de vibration de plus forte intensité à 1520 cm^{-1} et 1340 cm^{-1} . Il s'agit des vibrations d'élongations asymétrique et symétrique respectivement.

Les spectres infrarouge obtenus en fonction du temps de greffage, sont présentés sur la Figure 2 pour une fenêtre de 1800 cm^{-1} à 1000 cm^{-1} . On constate que par comparaison au témoin LiV25, les bandes associées à NO_2 commencent à apparaître à partir de 10 minutes puis leur intensité augmente avec le temps de greffage et se stabilise après 1 heure. Par contre la bande caractéristique du groupement diazonium N_2^+ vers 2100 cm^{-1} n'est jamais observée ce qui confirme que le protocole de lavage permet de retirer l'excès de PNB. La réaction proposée a donc permis de créer des liaisons suffisamment fortes entre la surface du matériau et les groupements nitro-aryles pour que ceux-ci ne soient pas arrachés par les passages aux ultrasons et les lavages successifs. Ceci, ajouté à l'absence de groupements N_2^+ , suggère que les échantillons LiV25-PNB résultent de la chimisorption de groupements nitro-aryles (notés $\text{NO}_2\text{-Ar}$) en surface du matériau.

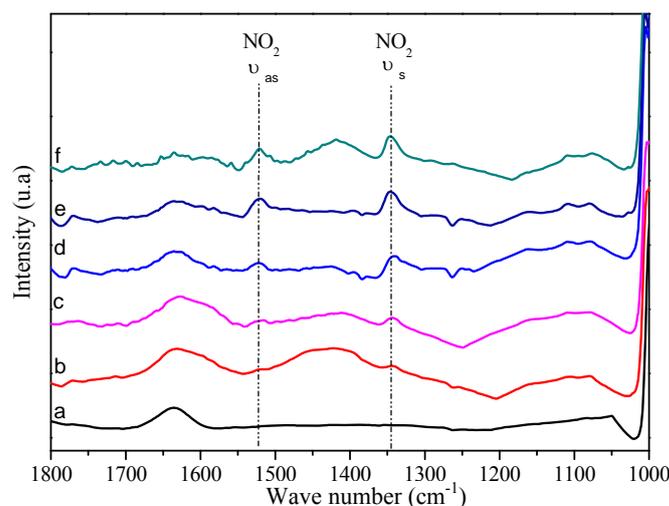


Figure 2: Spectres infrarouge de (a) LiV25, (b) LiV25-PNB-3, (c) LiV25-PNB-10, (d) LiV25-PNB-20, (e) LiV25-PNB-60 et (f) LiV25-PNB-600.

Pour vérifier que le greffage n'a pas lieu de manière spontanée, des analyses ont également été effectuées pour LiV25 resté 10 jours dans une batterie contenant PNB mais maintenue en circuit ouvert. La comparaison du spectre obtenu à l'issue de cette période avec celui de LiV25 et de LiV25-600 est présentée à la Figure 3. On constate que les bandes d'absorption caractéristiques de la présence de NO_2 n'apparaissent que dans le cas de LiV25-600 et donc uniquement après réduction.

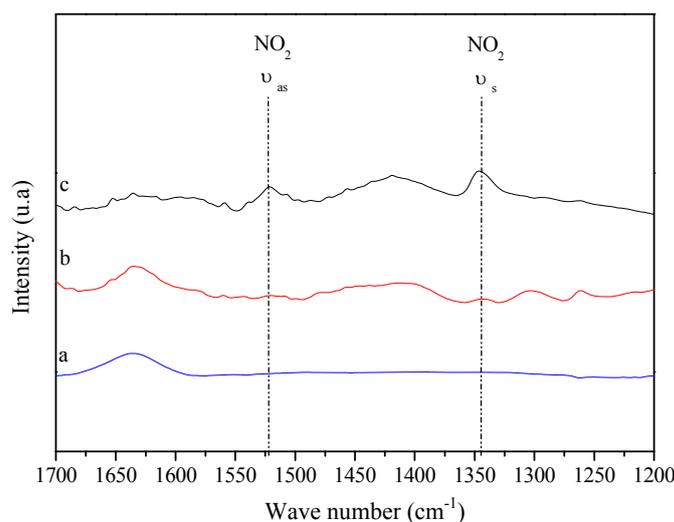


Figure 3 : Spectres infrarouge de (a) LiV25, (b) LiV25 resté 10 jours dans une batterie contenant PNB maintenue en circuit ouvert et (c) LiV25-PNB-1200.

A.2.3. Analyses élémentaires

Des analyses élémentaires ont été effectuées sur LiV-PNB-600-G. Les résultats sont reportés dans le Tableau 1. Nous constatons que le un ratio atomique entre le carbone et l'azote est de 5,6 : 1 contre un ratio théorique de 6 : 1 pour un aryle. Les proportions étant du même ordre de grandeur, ceci suggère que l'azote et le carbone dosés proviennent des molécules de nitro-aryles greffées à la surface de LiV25. A partir de ces informations nous avons extrait un taux de couverture de l'ordre de 6.10^{-10} mol/cm². Le taux de couverture maximum pour une monocouche étant de $12. 10^{-10}$ mol/cm²⁽¹¹⁾, il est possible que nous n'ayons greffé qu'une monocouche d'une densité surfacique de l'ordre de 50 %.

	C	N	V
Weight proportion (%)	1.05	0.22	47.64

Tableau 1 : Pourcentage massique de carbone, d'azote et de vanadium après greffage électrochimique de LiV25-PNB-600-G.

A.2.4. Analyse XPS

Afin de préciser ces résultats, des analyses XPS ont été conduites sur les échantillons LiV25-PNB-t. Contrairement au témoin LiV25, la présence d'azote est détectée. Les spectres de cœur de N 1s présentés à la Figure 4, montrent qu'après un temps de greffage de 3 minutes un seul pic apparaît tandis que trois pics sont détectés à partir de 10 minutes. Le pic situé à 405,6 eV est caractéristique du groupement NO₂⁽⁹⁾ tandis que les pics situés à 401,2 eV (N1A) et à 399,5 (N1B) sont attribués à des groupement azo (N=N)⁽¹²⁾. Avec l'accroissement du temps de greffage l'intensité du pic correspondant à NO₂ augmente plus rapidement. Au delà de 60 minutes, l'intensité des pics relatifs à NO₂ et N1B se stabilise alors que celle associée à N1A continue de croître.

D'après la littérature^(9, 13), les groupements azo sont observés dans le cas du greffage d'une multicouche. En effet dans ce cas, un réarrangement de la structure interne de la multicouche semble s'opérer et conduit à la formation de liaisons de type Ar-N=N-Ar⁽¹³⁾. D'autres auteurs suggèrent que ces pics proviennent de la dégradation du groupement nitro sous le faisceau XPS⁽⁶⁾ ou qu'il pourrait s'agir de contaminations fortuites^(2, 6). On peut noter

que les pics caractéristiques du groupement diazonium à 403,8 eV et 405,1 eV⁽⁷⁾ sont inexistantes ce qui d'une part, élimine la possibilité de présence de molécules physisorbées et n'ayant pas réagi en surface du matériau (ce point est également confirmé par l'absence de bore associé aux contre-ions BF₄⁻ du sel de diazonium) et d'autre part, confirme que l'azote détecté correspond uniquement à des molécules ayant réagi par départ du groupement N₂⁺.

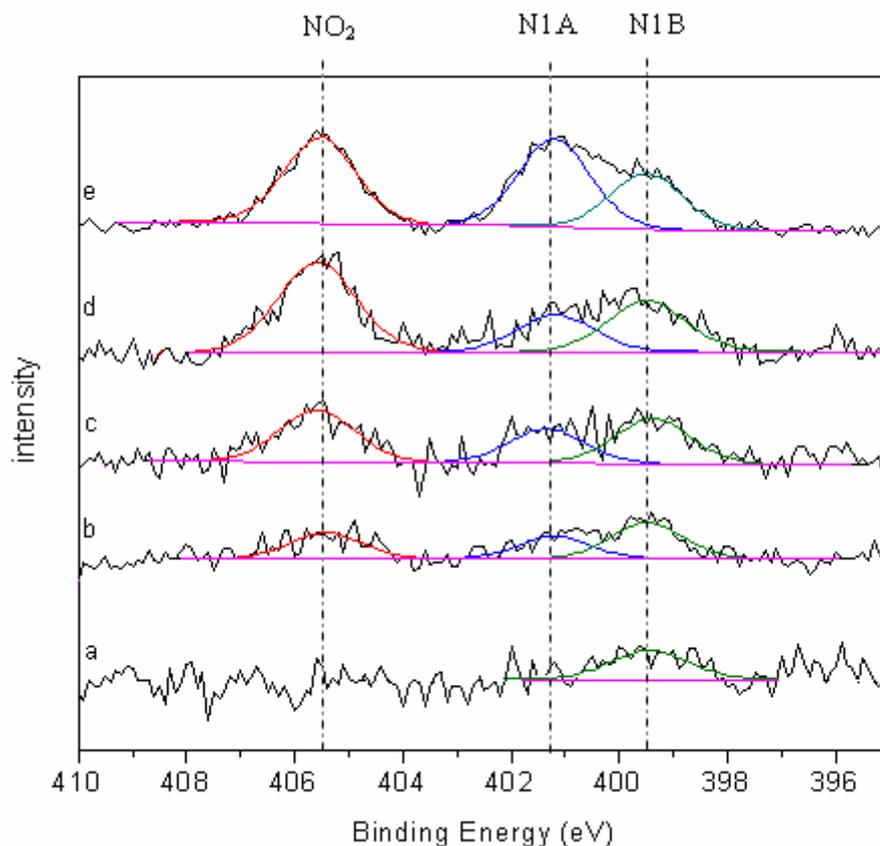


Figure 4 : Evolution des pics de cœur N 1s pour (a) LiV25-PNB-3, (b) LiV25-PNB-10, (c) LiV25-PNB-20, (d) LiV25-PNB-60 et (e) LiV25-PNB-600.

Pour mieux apprécier la quantité de molécules présentes en surface de LiV25, le ratio N/V a été calculé pour chaque temps d'électrodeposition. Les résultats (Figure 6) montrent une très forte augmentation de la quantité d'azote par rapport au vanadium et une stabilisation de celle-ci au delà de 1 heure.

En ce qui concerne les spectres correspondant aux électrons de cœur V2p_{3/2} (Figure 5), on constate que le rapport V⁴⁺/V⁵⁺ est légèrement supérieur à celui calculé pour LiV25 puisqu'il correspondrait à une composition Li_{1,2}V₃O₈ au lieu de Li_{1,1}V₃O₈.

Comme au chapitre 2, plusieurs pics d'oxygène sont observés. Les deux premiers sont attribués au matériau avec un ratio (O_a + O_b)/(V + O_a + O_b) = 0,73 (chapitre 2). Le pic

supplémentaire O_c , situé à 532,6 eV peut être associé à NO_2 ⁽²⁾. Le rapport N_{NO_2}/O_c étant cependant très inférieur à 0,5, une partie de l'intensité de O_c provient d'un autre groupement.

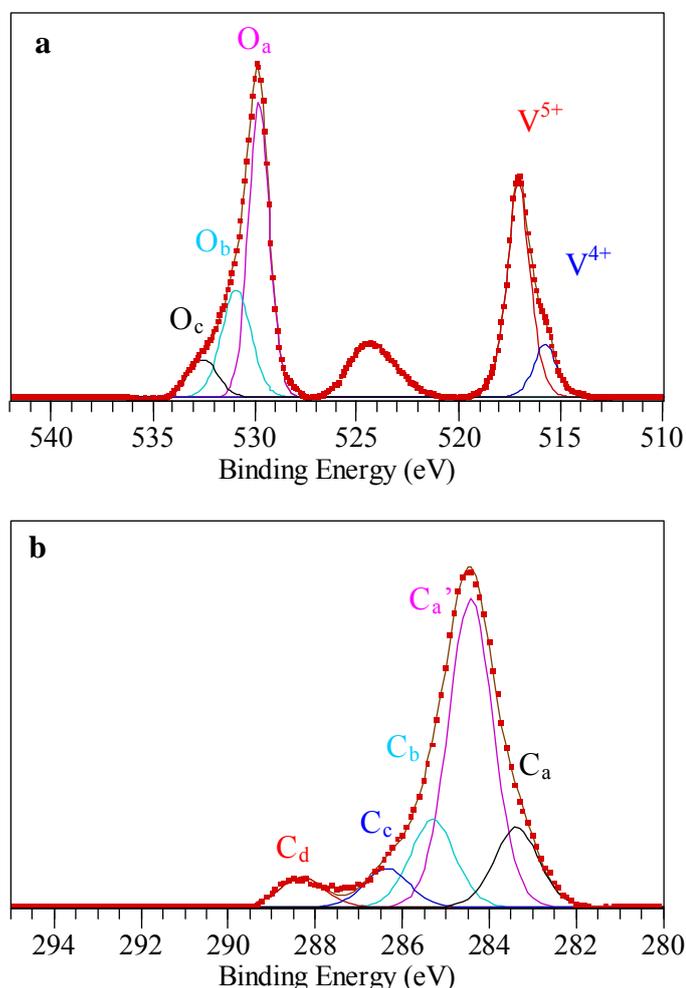


Figure 5 : Spectres XPS des électrons de cœur (a) O 1s, V2p 3/2 et (b) C 1s de LiV25-PNB-600.

Le spectre de cœur C 1s indique la présence de cinq pics. Les quatre premiers correspondent respectivement à des liaisons du type C-métal (283,4 eV)⁽²⁾ que nous n'expliquons pas ici, C-C et C=C du carbone de pollution (284,4 eV), carbone aromatique (285,3 eV⁽²⁾) et enfin C- NO_2 ou/et C-O ou/et C=O⁽²⁾ (286,2 eV). Un dernier pic à 288,3 eV suggère la présence de composés organiques de type CO_2 . Ces deux derniers pics pourraient provenir de traces de EC et/ou d'isopropanol ou de l'un des composés de la couche identifiés au chapitre 2 ce qui expliquerait l'excès d'oxygène situé sous le pic O_c (3 %). De plus la présence de composés fluorés de type LiF (0,3 %) et Li_xPF_y (1,4 %) renforce l'hypothèse d'un début de décomposition de l'électrolyte pendant la réduction. Dans ce cas puisque le

protocole de lavage permet d'extraire les molécules de PNB physisorbées, ces composés sont fortement adsorbés.

Cette étude XPS a permis non seulement de confirmer les résultats infrarouge, mais aussi de montrer qu'un temps d'environ 100 minutes suffit pour achever la réaction. Il est possible qu'il y ait eu consommation de toutes les molécules de PNB présentes dans le milieu réactionnel, ou encore, saturation ou une diminution de la réactivité de surface. D'autres expériences doivent être conduites pour répondre à cette problématique. Par ailleurs, si la composition de la couche semble peu évoluer avec le temps de greffage, son épaisseur et/ou la surface greffée augmente.

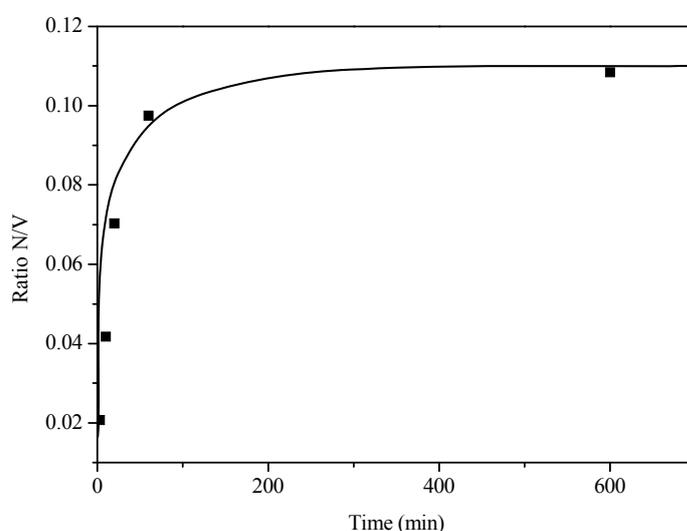


Figure 6 : Évolution du rapport azote sur vanadium en fonction du temps de greffage.

A.2.5. Analyse par MET

Afin de caractériser l'influence du temps de greffage sur la microstructure de la couche de nitro-aryle formée, la surface des nanoaiguilles de LiV25 a été caractérisée par MET en collaboration avec Anne-Claire Gaillot (IMN) (Figure 7). D'un point de vue général, on peut constater qu'indépendamment du temps de greffage, LiV25-PNB présente des nanoaiguilles indiscernables de celles observées au chapitre 3 pour LiV25.

Après 3 minutes aucune couche n'est visible. Après 10 minutes, des nodules d'une épaisseur de 1,5 nm environ apparaissent sur certaines nanoaiguilles. Cependant, contrairement au cas de la couche se formant en cyclage (chapitre 2), les modifications observées ici sont stables sous le faisceau. Au bout de 60 minutes, une couche assez

homogène, de près de 2,2 nm, recouvre la majorité des aiguilles. Après 180 minutes, l'épaisseur de la couche demeure homogène et atteint environ 4 nm.

L'épaisseur moyenne observée au bout de 60 minutes est équivalente au multi-greffage de 4-5 aryles (1 aryle = 0,7 nm) ces derniers se branchant en position méta d'un aryle déjà greffé⁽¹⁴⁾. Cependant, il est important de noter que, même pour 60 minutes, certaines nanoaiguilles (une minorité) ne semblent pas avoir été modifiées. Cette inhomogénéité provient vraisemblablement de la mauvaise conductivité électronique du matériau. En effet, dans ce cas les nanoaiguilles les plus proches du collecteur de courant sont préférentiellement réduites et sont donc *a priori* plus réactives vis-à-vis de PNB.

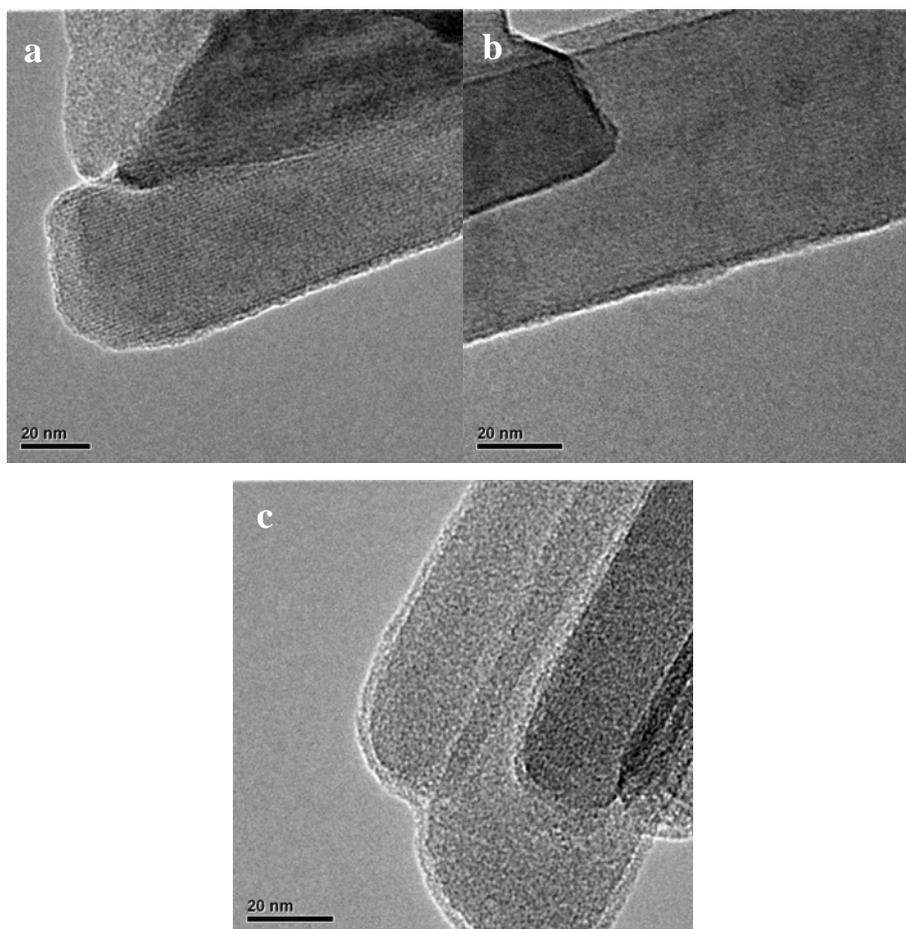


Figure 7 : Images MET de (a) LiV25-PNB-10, (b) LiV25-PNB-60, (c) LiV25-PNB-180.

A.2.6. Conclusion partielle

L'étude de la possibilité de modifier la surface de $Li_{1,1}V_3O_8$ par greffage moléculaire à partir d'un sel de diazonium semble être concluante. Nous avons montré en effet qu'en abaissant le potentiel du matériau en dessous du potentiel seuil permettant la réduction du

groupement diazonium, ce matériau a pu être modifié par des groupements nitro-aryles. Bien que nous n'ayons pas pu donner de preuve directe de l'existence de la liaison covalente C-O-V, les résultats ont montré que les molécules ont réagi (puisque le groupement diazonium n'est plus détecté) et qu'elles sont fortement liées au matériau. Ainsi trois traitements successifs aux ultra-sons ne permettent pas de les extraire. Les mesures physiques ont permis de préciser qu'en fonction du temps réactionnel, il y a formation de multicouches homogènes de composition similaire mais dont l'épaisseur peut être modulée. Notre approche expérimentale n'a cependant pas permis de contrôler l'épaisseur de manière à ne former qu'une monocouche. Ainsi nous ne sommes pas dans le cas idéal où seuls les atomes d'oxygène de surface du matériau, c'est à dire les sites les plus réactifs vis-à-vis de la décomposition de l'électrolyte, sont modifiés. Nous sommes en effet dans un cas intermédiaire dans lequel un polymère qui peut s'apparenter à un polyphénylène de faible masse est greffé à la surface des grains qu'il enrobe. Nous n'en sommes pas moins dans une configuration inédite et nous avons voulu poursuivre ce travail par l'étude du comportement électrochimique de ces matériaux modifiés. On peut en premier lieu se demander si le système obtenu permettra un apport en ions lithium efficace et donc un comportement électrochimique satisfaisant dans les conditions de cyclage habituelles (chapitre 2).

On peut enfin noter qu'une alternative au protocole proposé consisterait à pré-intercaler le matériau par réduction chimique ou électrochimique avant la mise en contact avec le sel de diazonium. Une telle réaction devrait conduire au greffage homogène d'une monocouche ou tout au moins fortement limiter les réactions de multi-greffage .

B. Propriétés électrochimiques des matériaux modifiés par greffage de nitro-aryles

Cette partie vise à déterminer si les modifications de surface influent sur les propriétés électrochimiques du matériau. On s'intéressera en particulier à la formation éventuelle des nouveaux processus N0, N1 et N2 ainsi qu'à la cyclabilité. Ces analyses électrochimiques ont été réalisées en batteries Swagelok, avec pour électrolyte EC-DMC (1 :1) LiPF_6 1 mol.L⁻¹, une électrode positive composite composée de 30 % de carbone et 70 % de matière active, et un courant de C/2,5 et C/5 respectivement en oxydation et en réduction.

B.1. Comportement électrochimique en cyclage

La Figure 8 présente les courbes de capacité spécifique en cyclage et l'évolution du potentiel moyen pour LiV25 et LiV25-PNB-600-G en réduction et en oxydation. Par souci de comparaison avec l'étude menée au chapitre 2, les courbes de capacité totale (mesurée), corrigées (mesurées moins celles relatives aux nouveaux processus N0, N1 et N2) ainsi que celles associées uniquement à la somme de N0, N1 et N2 sont présentées (Figure 8a).

L'influence des modifications moléculaires est spectaculaire. En effet, par comparaison avec le témoin qui présente une forte perte de capacité dès les premiers cycles, la capacité de LiV25-PNB-600-G reste relativement stable jusqu'au 30^{ème} cycle. Après 30 cycles sa capacité diminue mais avec une pente sensiblement moins forte que celle du témoin. Parallèlement, l'ampleur des nouveaux processus est remarquablement diminuée. Une des conséquences directes est la stabilisation des potentiels moyens qui restent quasi inchangés par comparaison à ceux associés au témoin (Figure 8b).

Par ailleurs, la couche moléculaire formée en surface étant continue, elle présente soit une conductivité seulement électronique si sa porosité et/ou son affinité pour les solvants et les co-solvants de l'électrolyte permettent l'apport en ions lithium, soit mixte. De plus, le système n'est pas ralenti ou moins réactif ce qui résulterait en une diminution du potentiel moyen.

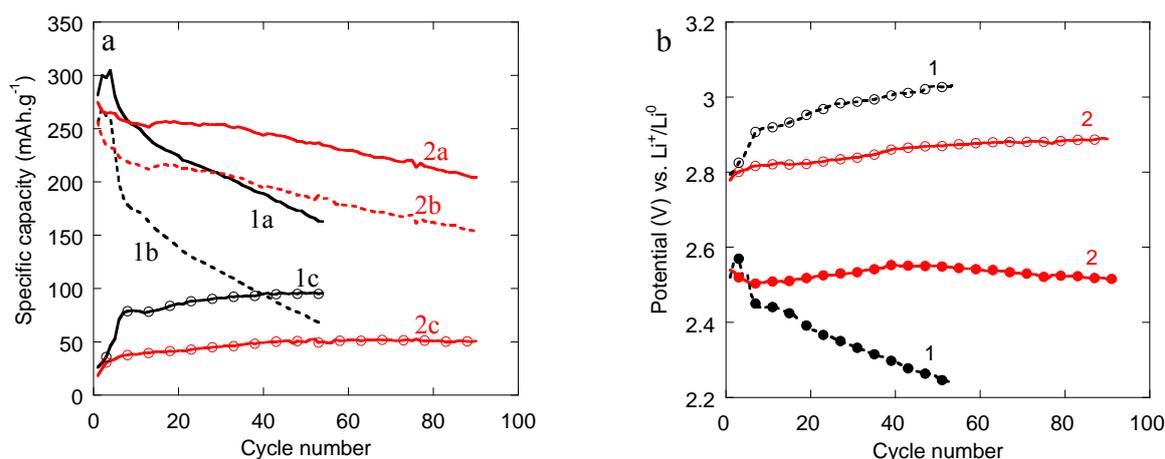


Figure 8 : Courbes de capacité spécifique, totale (mesurée) (trait plein), corrigée (trait pointillé) ainsi que celles associées uniquement à la somme des nouveaux processus N0, N1 et N2 (cercles) pour une électrode à base du témoin LiV25 (1a, 1b et 1c respectivement) et de LiV25-PNB-600-G (2a, 2b et 2c respectivement). (b) Potentiels moyens en réduction et en oxydation pour (1) le témoin LiV25 et (2) pour LiV25-PNB-600.

Sur la base des conclusions relatives au chapitre 2, ces résultats suggèrent que les réactions de formation de la couche passivante et donc la réactivité chimique du matériau vis-à-vis de l'électrolyte soient fortement limitées. Une telle diminution de la réactivité chimique de surface doit en effet entraîner un maintien de la réactivité et de la cinétique électrochimique initiale, et donc de la capacité spécifique. Dans le but de préciser ce point, nous avons analysé les caractéristiques de la couche de PNB à différents stades du cyclage.

B.2. Caractérisations de l'électrode à différents stades du cyclage

Des analyses MET ont été effectuées sur une électrode à base de LiV25-PNB-600-G avant cyclage et après 10 cycles (Figure 9). On constate que l'épaisseur ainsi que la continuité de la couche est similaire dans les deux cas. Ces résultats montrent donc qu'à ce stade du cyclage les modifications moléculaires semblent stables. Nous n'avons pas pu cependant effectuer des observations similaires après 30 cycles, ce qui aurait permis de préciser si une extraction des molécules intervenait en cyclage.

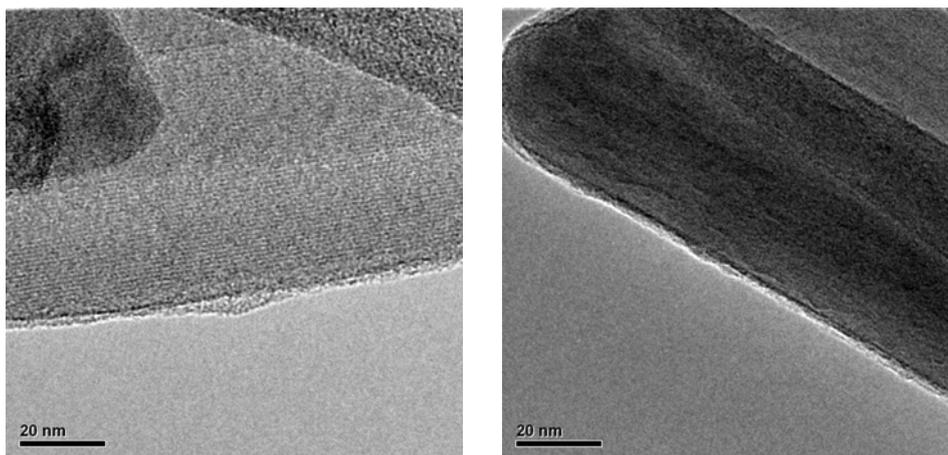


Figure 9 : Image MET de LiV25-PNB-600-G à l'état initial et LiV25-PNB-600-G après 10 cycles.

Les études XPS ont permis de suivre l'évolution de la quantité d'azote en fonction du nombre de cycles (Figure 10). On constate que le pic N 1s relatif au groupement NO_2 a disparu et ce, dès la première réduction. Seul le pic N1s situé à ~ 400 eV est observé. Cette évolution peut s'expliquer par la réduction réversible des groupements NO_2 en anion radical NO_2^- vers 2,2 V vs. Li^+/Li^0 par un électron. Cette réaction peut aussi conduire de manière irréversible en milieu protique à la formation de NH_2 par 6 électrons^(10, 11). Les protons proviendraient des traces d'eau contenues dans l'électrolyte. La détermination du rapport N/V en fonction du nombre de cycles montre qu'une forte diminution de la quantité d'azote est observée en cyclage. Compte tenu des observations MET, cette diminution semble devoir être associée à une variation de la composition de la couche plutôt qu'à son extraction. De plus, dans la mesure où cette évolution intervient essentiellement lors des 10 premiers cycles durant lesquels le comportement électrochimique est stable, il est probable que son impact sur la réactivité électrochimique en cyclage soit faible.

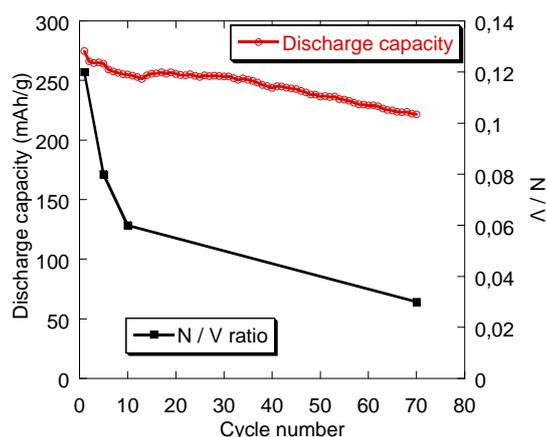


Figure 10 : Superposition de la courbe de capacité spécifique en réduction et du rapport N/V en fonction du nombre de cycles.

En ce qui concerne les composantes organique et inorganique résultant de la décomposition de l'électrolyte (chapitre 2), on observe par XPS, Tableau 2 et Figure 11, après 50 cycles des proportions nettement inférieures à celles observées pour le témoin ayant cyclé sur seulement 20 cycles. Les modifications moléculaires opérées semblent donc induire une nette diminution de la réactivité chimique de la surface du matériau vis-à-vis de l'électrolyte.

	Organic component (%)	Inorganic component (%)
LiV25 - 20 cycles	29.0	6.2
LiV25-PNB-600-G – 50 cycles	13.9	8.6

Tableau 2 : Pourcentage atomique de composante organique et inorganique pour LiV25 après 20 cycles et LiV25-PNB-600-G après 50 cycles.

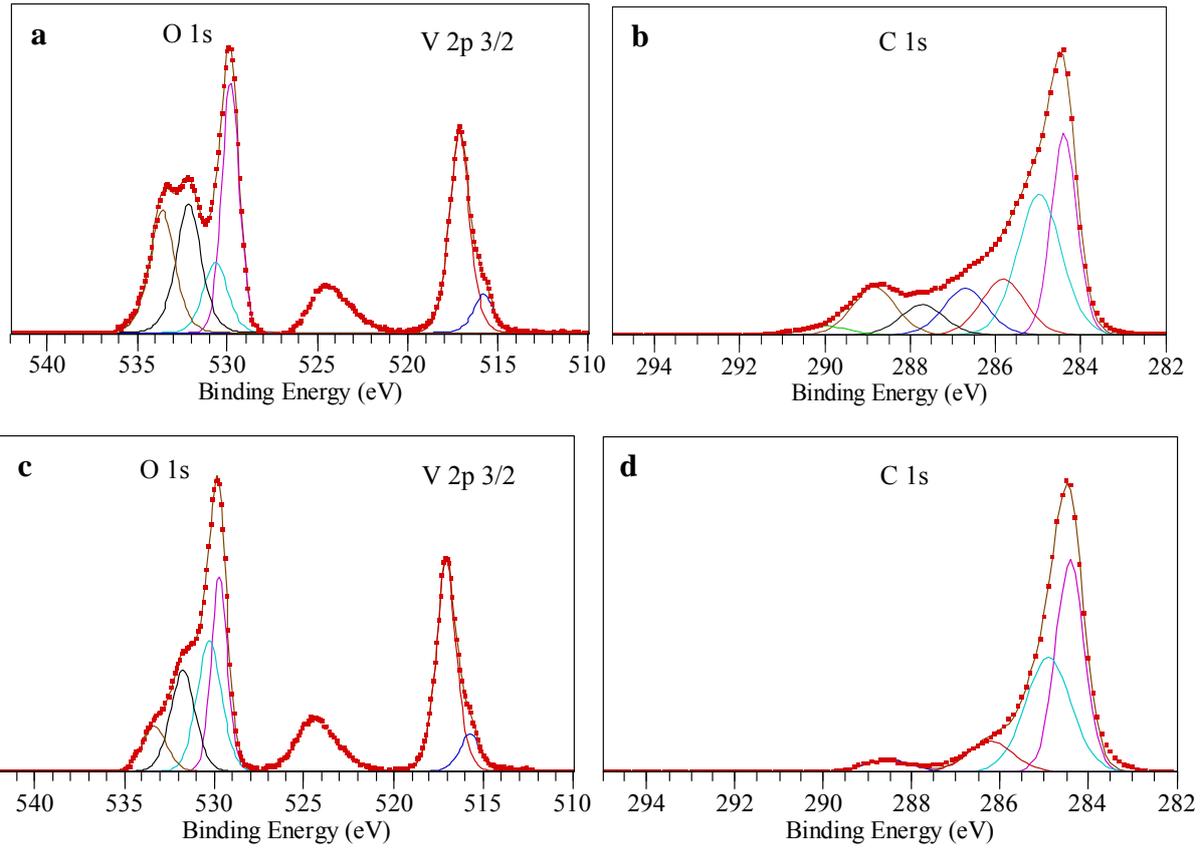


Figure 11 : Spectres des électrons de cœur O 1s, V2p 3/2 et C 1s des électrodes à base de (a, b) LiV25 après 20 cycles et (c, d) LiV25-PNB-600 après 50 cycles.

Conclusion relative au greffage moléculaire

Cette étude a montré que la chimisorption d'aryle est possible à la surface d'un oxyde servant de matériau d'électrode positive via la réduction des sels de diazonium. Cependant, bien que les conditions de lavage et les caractérisations physiques suggèrent que les molécules sont greffées à la surface du matériau par des liaisons covalentes nous n'avons pas pu établir de manière directe leur existence.

La modification moléculaire de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ par un sel de nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate change la réactivité électrochimique du matériau. Ainsi de nettes améliorations de la rétention de capacité initiale ainsi que de la stabilité des potentiels moyens sont observées. Ces effets sont directement liés à la diminution observée de l'ampleur des nouveaux processus N1 et N2 qui est associée à une nette diminution de la dégradation de l'électrolyte.

Ces résultats démontrent la pertinence des modifications moléculaires proposées quant à la diminution de la réactivité chimique du matériau sans pour autant limiter la réactivité électrochimique.

La poursuite de ce travail passe de toute évidence par l'étude de l'influence de la nature des molécules employées (groupes terminaux, structure...) et du temps de greffage sur l'épaisseur et l'homogénéité de la couche. Il devrait être ainsi possible non seulement de mieux appréhender les mécanismes mis en jeu mais aussi d'optimiser les propriétés du système.

Références

1. M. Dubarry, *Thèse de Doctorat*, Nantes (2004).
2. A. Adenier, M. C. Bernard, M. M. Chehimi, E. Cabet-Deliry, B. Desbat, O. Fagebaume, J. Pinson and F. Podvorica, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 4541 (2001).
3. P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson and J. M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 201 (1997).
4. C. H. de Villeneuve, J. Pinson, M. C. Bernard and P. Allongue, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2415 (1997).
5. M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson and J. M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5883 (1992).
6. C. Combellas, M. Delamar, F. Kanoufi, J. Pinson and F. I. Podvorica, *Chem. Mater*, **17**, 3968 (2005).
7. B. L. Hurley and R. L. McCreery, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, B252 (2004).
8. M. Gaberscek, R. Dominko and J. Jamnik, *J. Power Sources*, **174**, 944 (2007).
9. M. Toupin and D. Bélanger, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 5394 (2007).
10. Q. M. Pan, H. B. Wang and Y. H. Jiang, *J. Mater. Chem.*, **17**, 329 (2007).
11. Y.-C. Liu and R. L. McCreery, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11254 (1995).
12. J. Lyskawa and D. Bélanger, *Chem. Mater.*, **18**, 4755 (2006).
13. M. G. Paulik, P. A. Brooksby, A. D. Abell and A. J. Downard, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 7808 (2007).
14. C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson and F. I. Podvorica, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 8576 (2008).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion Générale

Le travail proposé s'inscrit dans le vaste domaine de recherche sur l'amélioration de la durée de vie des batteries au lithium. Nous avons ici cherché à approfondir la compréhension des phénomènes interfaciaux responsables de la perte de capacité du $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ nanométrique. Après avoir modifié le procédé de synthèse afin d'obtenir un matériau à haute surface spécifique, nous nous sommes attachés à limiter la perte de capacité par une approche originale basée sur le greffage moléculaire.

Ainsi, une partie de ce travail a mis en évidence que la perte de capacité est liée à une décroissance de l'activité électrochimique de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ et à la formation concomitante de nouveaux processus électrochimiques cinétiquement lents et fortement polarisés. Il a été démontré par diffraction des rayons X in-situ que ces nouveaux processus électrochimiques proviennent des nanograins de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ dont l'activité électrochimique s'est dégradée en cyclage. Cette dégradation des propriétés de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ a pu être attribuée à la formation d'une couche de passivation en réduction et à sa stabilisation progressive, avec le cyclage, en oxydation. Enfin, nous avons suggéré que celle-ci proviendrait de la dégradation de l'électrolyte provoquée par une attaque nucléophile provenant des atomes d'oxygène de surface.

D'autre part, dans le but d'exacerber les réactions interfaciales $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ à haute surface spécifique a été synthétisé par réaction sol-gel en milieu isopropanol. Ce travail a permis de multiplier par 6 la surface spécifique, le matériau synthétisé présentant alors un comportement électrochimique standard et une tenue en cyclage équivalents à ceux de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ nanométrique standard.

A partir de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ à haute surface spécifique, nous avons cherché à diminuer le caractère nucléophile des atomes d'oxygène de surface, et donc à accroître la durée de vie des batteries, en greffant des molécules de nitro-aryle par réduction électrochimique des sels de diazonium. Après réaction, les caractérisations ont mis en évidence la présence de la fonction nitro-aryle et la formation d'une structure de type multicouches en surface des nanoaiguilles. Cette modification moléculaire de la surface de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ a un très fort impact sur la réactivité électrochimique du matériau. En particulier, de nettes améliorations de la rétention de capacité initiale ainsi que de la stabilité des potentiels moyens sont observées. Ces effets sont directement liés à la diminution observée de l'ampleur des

nouveaux processus N1 et N2 qui est corrélée à une diminution de la dégradation de l'électrolyte et donc à une diminution de la réactivité chimique du matériau.

ANNEXES

ANNEXES

A. Diffraction des rayons X	189
A.1. Principe de la diffraction sur poudre	189
A.2. Appareillages utilisés	193
A.3. La méthode de Rietveld	194
B. Etude en batteries au lithium	197
B.1. Grandeurs et caractéristiques d'une batterie	197
B.2. Préparation et assemblage de la batterie	197
B.3. Techniques spécifiques d'analyse des mécanismes d'intercalation électrochimique	199
B.4. Techniques spécifiques d'analyse des mécanismes d'intercalation électrochimique	203
C. Analyses thermogravimétriques et calorimétriques	205
D. Spectroscopie d'impédance	206
D.1. Introduction	206
D.2. Principe de la mesure	206
D.3. Description des composantes intervenant dans un diagramme de Nyquist	207
D.4. Protocole expérimental	208
E. Spectroscopie infrarouge en mode ATR	209
Références	211

A. *Diffraction des rayons X*

A.1. Principe de la diffraction sur poudre

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques dont la longueur d'onde est de l'ordre de l'angström. Lorsqu'un faisceau de rayons X traverse un milieu matériel, plusieurs effets peuvent intervenir :

- La réfraction : le faisceau change de direction en changeant de milieu. Ce phénomène est négligeable pour les rayons X.

- La fluorescence : si l'énergie du photon X ($h\nu$) est supérieure à l'énergie d'ionisation d'un atome ($h\nu'$), un électron interne peut être arraché. L'instabilité de cet état excité entraîne le transfert d'un électron de la couche externe vers le trou de la couche interne avec émission d'un photon X d'énergie inférieure à $h\nu'$. La fluorescence génère une émission dite de fond continu qui s'ajoute au rayonnement diffracté et peut parfois rendre impossible l'interprétation d'une expérience de diffraction.

- L'absorption comprend tous les phénomènes qui transforment l'énergie du photon en énergie thermique ou même chimique.

- La diffusion Compton : les électrons et les noyaux, mis en vibration par le rayonnement, réémettent un rayonnement de longueur d'onde différente. Il s'agit d'une diffusion incohérente qui ne joue qu'un faible rôle dans les phénomènes de diffraction mais qui contribue à l'augmentation du fond continu.

- La diffusion Rayleigh : le rayonnement réémis est de même longueur d'onde dans tout l'espace. Il s'agit d'une diffusion cohérente, elle est à la base de la diffraction. L'intensité diffusée par une particule chargée constitutive de l'atome est inversement proportionnelle au carré de sa masse. En conséquence, seule la diffusion par les électrons est notable.

Lorsque les centres diffusants sont périodiquement disposés, on observe une figure de diffraction. L'intensité diffractée par une famille de plans (hkl) est proportionnelle au carré du module du facteur de structure F_{hkl} :

$$F_{(hkl)} = \sum_{j=1}^{\text{maille}} f_j \cdot T_j \cdot \exp(2\pi i(h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j))$$

où : • x_j, y_j, z_j sont les coordonnées de l'atome j dans la maille,

- f_j : pour les rayons X, f_j est le facteur de diffusion atomique. $f_j = ff_j \cdot a_e$, la fonction ff_j s'appelle le facteur de forme, c'est une fonction monotone et décroissante en $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ avec $ff_j(0) = Z$, et a_e est l'amplitude diffusée par un électron. Plus un atome a d'électrons, plus son pouvoir diffusant augmente.

- T_j traduit le déplacement atomique autour de la position d'équilibre pour l'atome j (en Å^2). Dans le cas d'un déplacement atomique isotrope, ce terme s'écrit :

$$T_j = \exp \left(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right)$$

où B_j est le facteur de déplacement atomique (dit aussi facteur de Debye-Waller) et λ la longueur d'onde du rayonnement incident.

Un échantillon polycristallin placé dans un faisceau de rayons X ou de neutrons engendre plusieurs séries de cônes de diffraction correspondant à des familles de plans réticulaires. L'intensité diffractée est enregistrée en fonction de l'angle de réflexion 2θ , donnant une série de pics. Chaque raie d'indices (hkl) peut être caractérisée par trois grandeurs principales : sa position angulaire, son intensité et son profil.

A.1.1. Position des raies

La position angulaire θ d'une réflexion hkl est donnée par la relation de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

où : λ est la longueur d'onde du faisceau incident, d_{hkl} la distance interréticulaire entre les plans d'indice (hkl) responsables de la réflexion (Figure 1).

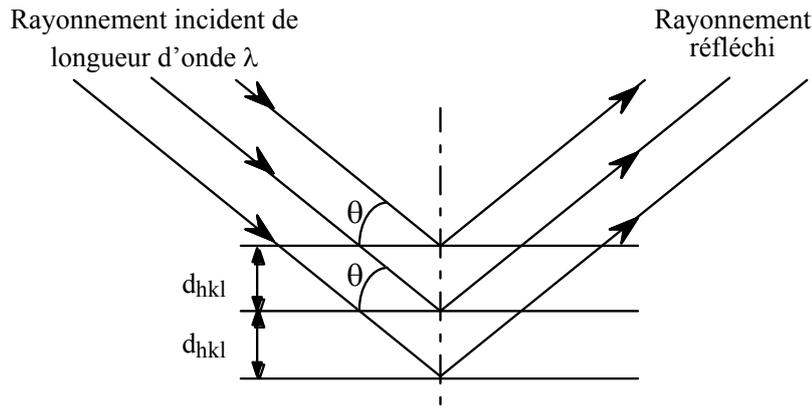


Figure 1 : Réflexion sur une famille de plans (hkl).

Pour une longueur d'onde donnée la position angulaire d'une réflexion (hkl) ne dépend donc que des caractéristiques géométriques de la maille cristalline.

A.1.2. Intensité des raies

L'intensité dépend de la nature et de la position des atomes dans la maille, par sa relation avec le facteur de structure :

$$I_{hkl} = mLP I_{F(hkl)}^2$$

où m est la multiplicité de la réflexion hkl,

L est le facteur de Lorentz, proportionnel au temps pendant lequel une cristallite est en position de réflexion de Bragg,

$$L = \frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

P , le facteur de polarisation, vient du fait que le rayonnement est polarisé, son intensité est donc variable. Il ne dépend que de λ et de l'angle propre au monochromateur θ_{mono} .

$$P = \boxed{\phantom{\text{expression}}}$$

A.1.3. Profil des raies

La fonction de distribution de l'intensité diffractée est une fonction de Dirac (fonction non nulle en un seul point) seulement si certaines conditions sont réalisées :

- le dispositif expérimental est parfait,
- les dimensions du cristal sont infinies par rapport aux distances inter-atomiques,
- la structure est parfaitement périodique.

Les conditions expérimentales ne satisfont pas tous ces critères. On observe alors un élargissement de la fonction de distribution de l'intensité diffractée, caractérisé par une fonction de profil de raie $\Omega(2\theta)$. L'élargissement d'un pic de diffraction sera donc la conséquence de facteurs liés à l'appareillage, mais aussi à des caractéristiques propres de l'échantillon.

- Contribution instrumentale

La résolution d'un diffractomètre peut être calculée à partir de la théorie de Caglioti⁽¹⁾. Elle conduit à des profils de raie de type gaussien. La largeur de raie à mi-hauteur est alors exprimée par la formule :

$$\text{FWHM}(2\theta) = (U \tan^2\theta + V \tan\theta + W)^{1/2}$$

Les coefficients U, V et W dépendent des collimations des faisceaux incident et diffracté, du caractère mosaïque des cristallites et de l'angle de diffraction du monochromateur.

- Contribution de l'échantillon

L'élargissement dû à l'échantillon provient essentiellement de deux effets :

- La taille des particules : lorsque celles-ci sont petites, l'hypothèse d'un réseau cristallin infini n'est plus valide, les noeuds du réseau n'ont plus pour image des pics de Dirac.
- Les micro-déformations (contraintes externes, défauts cristallins ou fluctuations locales de composition) qui entraînent des variations locales des distances interréticulaires.

La forme des pics de diffraction dépend de la résolution du diffractomètre, mais aussi de la nature de l'échantillon, elle ne peut donc pas être modélisée par une gaussienne. Plusieurs fonctions de profil ont donc été proposées. La plus courante est une pseudo-Voigt⁽²⁾, combinaison linéaire d'une lorentzienne (L) et d'une gaussienne (G) :

$$\eta L(x) + (1-\eta)G(x)$$

où le paramètre η est le pourcentage de lorentzienne et $x = 2\theta_i - 2\theta_{hk1}$.

A.2. Appareillages utilisés

A.2.1. Au laboratoire

A.2.1.1. *Diffractomètre SIEMENS D5000 « PSD »*

Ce diffractomètre, qui fonctionne en géométrie Bragg-Bentano en configuration θ/θ , est équipé d'un détecteur à analyse de position (PSD) linéaire large de 12° et utilise une anticathode de cuivre avec $\text{CuK}_{\alpha 1}$ $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ et $\text{CuK}_{\alpha 2}$ $\lambda = 1,54439 \text{ \AA}$ ($K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2} = 0,514$). Pour certaines études de DRX relatives à l'évolution d'un composé en fonction du temps, ou du degré d'avancement d'une réaction d'échange ionique par exemple, le détecteur peut être fixé, les données étant accumulées sur une plage angulaire de $2\theta = 12^\circ$. Il présente l'inconvénient de ne pas pouvoir travailler à des angles inférieurs à $2\theta = 8^\circ$.

A.2.1.2. *Diffractomètre D8 « LynxEyes »*

Un diffractomètre Brücker « D8 advanced » a été utilisé pour les analyses in-situ. Ce dernier fonctionne en géométrie Bragg Bentano en configuration θ / θ avec $\text{CuK}_{\alpha 1}$ $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ et $\text{CuK}_{\alpha 2}$ $\lambda = 1,54439 \text{ \AA}$ (aucun monochromateur n'est utilisé). Il est muni d'un détecteur linéaire 1D à bande Si (Si-strip-detector) avec une gamme angulaire de $3,7^\circ$ 2θ . La radiation $\text{Cu K}\beta$ est filtrée par une feuille de Nickel.

A.2.1.3. *Etudes électrochimiques in situ*

Une cellule électrochimique de type swegelok (Figure 2) a été adaptée pour réaliser des études de diffraction des rayons X. Le collecteur de courant est une fenêtre de béryllium de $250 \mu\text{m}$ qui permet de laisser passer les rayons X. Cependant en raison de l'oxydation du béryllium au dessus de $3,7 \text{ V}$, cette cellule ne permet pas d'études à haut potentiel.



Figure 2 : Cellule électrochimique pour études de diffraction des rayons X in-situ.

A.2.1.4. Diffractomètre INEL

Le troisième diffractomètre utilisé au laboratoire est un INEL fonctionnant en géométrie Debye Scherrer. Il est équipé d'un détecteur courbe à localisation avec un monochromateur de quartz ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) et fonctionne en transmission. Les échantillons sont placés dans des capillaires ce qui permet de travailler avec une faible quantité de poudre et sous atmosphère inerte. Le capillaire est vertical et tourne pendant l'acquisition, ce qui permet de réduire les problèmes d'orientation préférentielle.

A.3. La méthode de Rietveld

La technique de diffraction sur poudre, qu'il s'agisse de rayons X ou de neutrons, a longtemps été cantonnée à un rôle d'identification des phases, les structures étant déterminées à partir d'échantillons monocristallins.

C'est en 1969 que H. M. Rietveld^(3,4) a proposé une nouvelle méthode de résolution des structures cristallines à partir de données issues de poudre. Son apport original fut de modéliser l'intensité de chaque point du diffractogramme à partir des paramètres de maille, des positions atomiques, des facteurs de déplacement et des profils de raies. Ce diffractogramme calculé est ensuite comparé au diffractogramme observé, et les paramètres du modèle sont ajustés par la méthode des moindres carrés.

A.3.1. Traitement d'un diffractogramme

Le diffractogramme est considéré comme la somme des contributions des réflexions hkl. L'intensité y_i^{calc} en chaque point i se formule alors :

$$y_i^{\text{calc}} = y_{ib} + \sum_{\Phi=1}^{\text{Phases}} S_{\Phi} \sum_{(hkl)} m_{\Phi(hkl)} C_{i\Phi(hkl)} \Theta_{\Phi(hkl)} |F_{\Phi(hkl)}|^2 \Omega_{i\Phi(hkl)}$$

• y_{ib} est l'intensité du fond continu. Elle peut être soit pointée manuellement et ajustée, soit modélisée par une fonction polynomiale en 2θ dont les coefficients seront affinés.

- S_{Φ} représente le nombre de phases présentes.
- S est le facteur d'échelle.
- $m_{(hkl)}$ est la multiplicité de la réflexion hkl.
- $C_{i(hkl)}$ est le facteur correspondant aux corrections de Lorentz et de polarisation au point i.
- $\Theta_{(hkl)}$ est une fonction décrivant les orientations préférentielles éventuelles.
- F est le facteur de structure.
- Ω décrit la fonction de profil de la raie hkl.

A.3.2. Le programmes Fullprof.

Le programme Fullprof, développé par J. Rodriguez-Carvajal⁽⁵⁾ sur la base de DBW⁽⁶⁾, permet de traiter par la méthode de Rietveld aussi bien des diffractogrammes de rayons X que de neutrons.

Lors de l'affinement, la somme $\sum_i w_i [y_i^{\text{obs}} - y_i^{\text{calc}}]^2$ est minimisée. w_i est une fonction de pondération correspondant à l'inverse de la variance de la mesure expérimentale.

Un affinement de structure nécessite un bon modèle de départ ainsi que les valeurs des paramètres de maille et du groupe d'espace. Il présente deux étapes successives :

- Le mode "full pattern matching" où les facteurs de structure sont extraits par la méthode de Le Bail⁽⁷⁾. Les paramètres de modélisation du fond continu, le décalage de l'échantillon, les paramètres de maille et les profils de raies peuvent être déterminés.
- L'affinement structural proprement dit où l'on fixe les facteurs précédents et où l'on affine le facteur d'échelle, les positions atomiques, la forme des pics, les paramètres

d'asymétrie, l'occupation des sites, les facteurs d'agitation thermique, les orientations préférentielles et les défauts éventuels avant de relibérer tous les paramètres

Les facteurs de confiance utilisés pour estimer l'accord entre le modèle et le diffractogramme observé sont les suivants :

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i^{\text{obs}} - y_i^{\text{calc}}|}{\sum_i y_i^{\text{obs}}} \quad R_B = \frac{\sum_i |I_i^{\text{obs}} - I_i^{\text{calc}}|}{\sum_i I_i^{\text{obs}}} \quad R_{\text{wp}} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i^{\text{obs}} - y_i^{\text{calc}})^2}{\sum_i w_i (y_i^{\text{obs}})^2}}$$

$$R_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i (y_i^{\text{obs}})^2}} \quad \chi^2 = \frac{\sum_i w_i (y_i^{\text{obs}} - y_i^{\text{calc}})^2}{N - P + C} = \frac{R_{\text{wp}}^2}{R_{\text{exp}}^2}$$

Les facteurs de profil pondéré R_{wp} et de qualité χ^2 sont les plus représentatifs des progrès de l'affinement car leur numérateur contient la quantité minimisée par les moindres carrés. R_{exp} représente la valeur minimale attendue pour R_{wp} (N est le nombre de points enregistrés, P le nombre de paramètres affinés et C le nombre de contraintes imposées au système). La valeur de χ^2 doit donc tendre vers 1.

R_p et R_{wp} caractérisent l'accord entre les diffractogrammes calculé et observé. Le facteur de Bragg R_B décrit l'accord entre la structure et les intensités observées ; il dépend beaucoup moins des paramètres non structuraux que les autres facteurs.

B. Etude en batteries au lithium

B.1. Grandeurs et caractéristiques d'une batterie

Les différentes grandeurs caractérisant la réaction d'intercalation intervenant dans un matériau d'électrode sont définies de la façon suivante:

Le taux d'intercalation x (où $x = x_{\text{final}} - x_{\text{initial}}$) peut être déterminé à l'aide de la quantité d'électricité engagée Q_e par la loi de Faraday: $Q_e = \int_{t_{\text{initial}}}^{t_{\text{final}}} Idt = x \frac{m}{M} F$ où F est la constante de Faraday, m et M sont respectivement la masse et la masse molaire du matériau actif.

La capacité spécifique d'intercalation correspond à la quantité d'électricité engagée. Elle est généralement exprimée en Ah/kg et calculée à l'aide de la relation: $Q = x \frac{F}{3600} \frac{1000}{M}$.

Le potentiel moyen est défini par l'équation: $U_{\text{moyen}} = \frac{1}{x} \int_{x_{\text{initial}}}^{x_{\text{final}}} U dx$.

Le régime est le temps t nécessaire pour oxydation ou réduction la batterie. Il est noté C/t avec ($t = t_{\text{final}} - t_{\text{initial}}$) où t est exprimé en heures.

L'énergie spécifique est le produit de la capacité spécifique par le potentiel moyen: $E = QU_{\text{moyen}}$. Il est exprimé habituellement en Wh/kg.

Afin de préciser la position des plateaux apparaissant sur les courbes U-x, on utilise les courbes de capacité incrémentale $dx/dU = f(U)$ qui font apparaître des pics au potentiel où se manifeste un plateau sur les courbes $U = f(x)$.

B.2. Préparation et assemblage de la batterie

B.2.1. Préparation des électrodes positives

Deux types d'électrodes positives ont été utilisés, les électrodes composites avec un liant et les électrodes sans liant. Les électrodes composites positives sont préparées en déposant une pâte, constituée de matériau actif, de noir de carbone (Super P, Chemetals Inc., Baltimore, MD) et de liant (fluorure de polyvinylidène PVDF) dans de la cyclopentanone, sur un disque d'aluminium de 1cm² servant de collecteur de courant. Les proportions de ces trois éléments sont 85 % de matériau actif, 10 % de noir de carbone et 5 % de PVDF. Le dépôt homogène est séché à l'air puis il subit un traitement pendant 1h à 100°C sous vide dans le but

de le déshydrater. Les études de diffraction des rayons X in-situ et ex-situ nécessitent des composés lithiés sans liant afin de limiter la distorsion du fond continu par des bosses d'amorphe. Les électrodes positives sont donc constituées uniquement de 80 % de matière active et de 20 % de noir de carbone. Les deux constituants sont mélangés au mortier et déposé directement sur le collecteur de courant.

B.2.2. L'électrolyte et l'électrode négative

L'électrolyte (Liquid Battery Electrolyte ZV1015 Selectipur Merk) est une solution de LiPF_6 de concentration 1 mol.l^{-1} dans un mélange de deux solvants organiques: l'éthylène carbonate (EC) et le diméthylcarbonate (DMC) dans un rapport massique de 2 pour 1. Les teneurs en eau et en HF de l'électrolyte sont inférieure à 7 ppm et 70 ppm respectivement.

L'électrode négative est un disque de lithium métallique (Alfa 99,9 %) de 1 cm de diamètre et 0,75 mm d'épaisseur déposé sur un disque de nickel servant de collecteur de courant.

B.2.3. Etudes en batteries

Les études électrochimiques relatives à l'intercalation du lithium sont réalisées en batteries de type Swagelok[®] dont un schéma est représenté dans la Figure 3 ci-dessous. Elles sont assemblées en boîte sèche dont l'atmosphère contient moins de 2 ppm d'oxygène et d'eau.

La batterie consiste en deux pistons collecteurs de courant pressant un sandwich formé des deux électrodes séparées par deux séparateurs en fibre de verre imbibés d'électrolyte. Le lithium sert à la fois de contre-électrode et d'électrode de référence. Une feuille de Mylar permet d'isoler électriquement le bâti des autres pièces. Des joints assurent l'étanchéité du système.

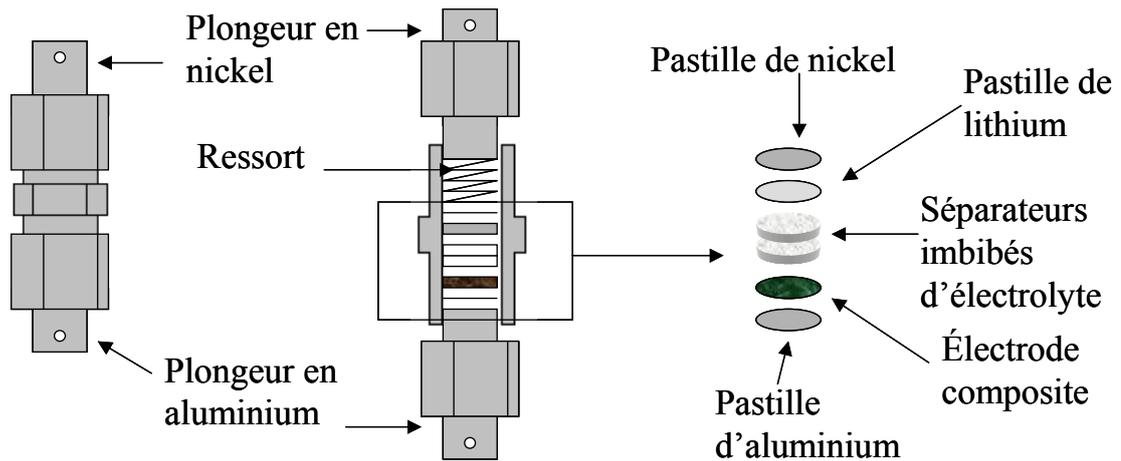


Figure 3 : Schéma d'une batterie de type swagelok

B.3. Techniques spécifiques d'analyse des mécanismes d'intercalation électrochimique

B.3.1. L'intercalation électrochimique

B.3.1.1.Principe

L'intercalation électrochimique d'une espèce cationique, ou anionique, dans une structure hôte peut s'écrire, respectivement :



Dans le cas particulier de l'intercalation de lithium, on a :



La réaction fait intervenir simultanément deux processus différents:

- l'occupation d'un site libre de la structure hôte par l'espèce cationique (ou anionique), qui fait intervenir la diffusion de cette espèce dans le solide,

- l'injection (ou le retrait) d'électrons sur des niveaux électroniques ou dans une bande pour la compensation de oxydation, qui fait intervenir la conductivité électronique du solide.

B.3.1.2.Définition physique de la diffusion

La diffusion dans les solides est un processus cinétique. La concentration locale $c(x,t)$ de l'espèce ionique qui diffuse dans les grains du matériau varie en fonction du temps t et de

la distance x par rapport à la surface. Cette fonction $c(x,t)$ est continue, et l'expression de ses dérivées, dans le cas d'une géométrie unidimensionnelle en fonction de x (coordonnée de profondeur) ou t (temps) conduit aux équations de Fick suivantes :

La première équation de Fick donne l'expression du flux de matière, qui est proportionnel au gradient de concentration et au coefficient de diffusion D (D est une constante qui dépend de la température):

$$J = -D \delta c / \delta x \quad (\text{à une dimension}) \quad (4)$$

La deuxième équation de Fick traduit la conservation de la matière.

$$\delta c / \delta t = D (\delta^2 c / \delta^2 x) \quad (\text{à une dimension}) \quad (5)$$

Physiquement, un coefficient de diffusion n'est définissable que dans des domaines d'existence de "solution solide". La théorie présentée ci-dessus suppose qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces diffusantes, et que D est indépendant de la concentration de l'espèce qui diffuse. En pratique, ceci est rarement le cas pour la diffusion dans les solides.

B.3.1.3. Les différents types de mécanisme d'intercalation

Ce sont les défauts qui permettent la diffusion dans les solides. Il en existe deux types : les défauts lacunaires et les défauts interstitiels. La diffusion peut être substitutionnelle, si des lacunes sont présentes (cas des alliages métalliques) ou interstitielle si les sites sont de taille suffisante.

Les composés d'insertion contiennent, par définition, de nombreux sites interstitiels. Deux cas se présentent:

a Mécanisme monophasé (transformation du deuxième ordre)

S'il y a peu d'interaction entre les espèces intercalées (c'est le cas de composés non stoechiométriques où le nombre de sites interstitiels est important), alors la diffusion se fait par une occupation statistique des sites d'accueil, d'énergie équivalente. Le taux d'intercalation est continu de zéro à un seuil maximal. Dans ce cas, la diffusion suit la première loi de Fick (équation (4)) (Figure 4).

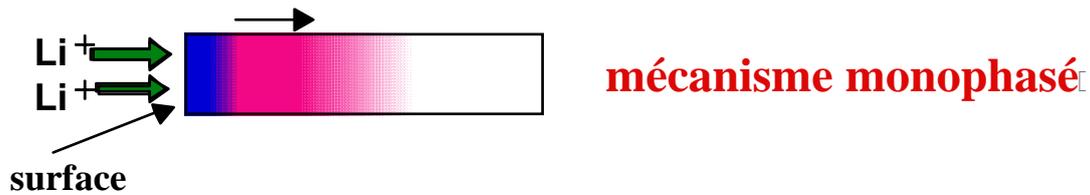


Figure 4 : Schéma représentant un mécanisme d'intercalation monophasé.

On parle alors de diffusion dans une solution solide ou de mécanisme d'intercalation monophasé. L'intercalation correspond à une transformation du deuxième ordre.

b Mécanisme biphasé (transformation du premier ordre)

S'il existe des interactions des espèces intercalées entre elles ou avec la structure hôte, l'intercalation peut induire de fortes concentrations locales de ces espèces, pouvant conduire à l'apparition de nouvelles phases. Il se forme des sous-réseaux ordonnés des espèces intercalées entraînant la coexistence de phases dans des zones de compositions limitées. L'intercalation se fait par diffusion des espèces dans la nouvelle phase intercalée " β ", qui se forme à partir de la surface du matériau, et qui croît au détriment de la phase non intercalée " α ", par déplacement du front de biphasage à l'interface " α "/" β " (Figure 5).

Dans ce cas, la mobilité des espèces intercalées dans le matériau est corrélée à la fois aux coefficients de diffusion D_α et D_β dans les phases " α " et " β " coexistant et à la vitesse d'avancée $V_{\alpha\beta}$ du front de biphasage.

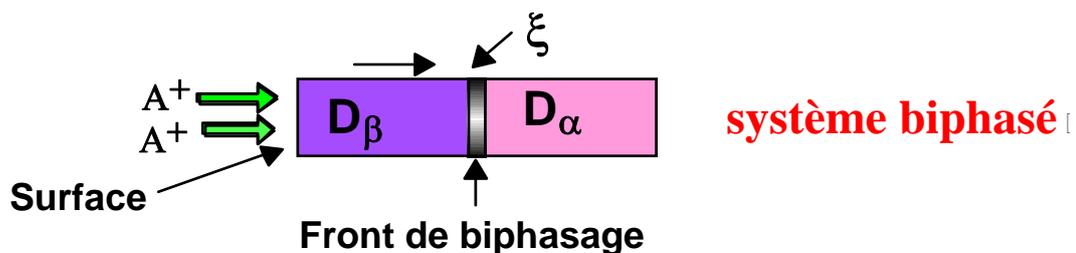


Figure 5 : Schéma représentant un mécanisme d'intercalation biphasé.

On parle alors de mécanisme d'intercalation biphasé. L'intercalation correspond à une transformation du premier ordre.

B.3.1.4. signature électrochimique des deux mécanismes

L'intercalation électrochimique peut être réalisée en mode galvanostatique (à courant constant) ou en mode potentiodynamique (à potentiel imposé, variant au cours du temps).

a Mécanisme monophasé

Pour un mécanisme d'intercalation monophasé, l'intercalation électrochimique suit la loi de Nernst (intercalation dans une solution solide). Les courbes thermodynamiques $U-x$ traduisant l'évolution du potentiel en fonction du taux d'intercalation ne présentent pas de plateau, même à vitesse lente, proche de l'équilibre :

$$U = U^0 - nRT/F \ln[y/(1-y)] \quad (\text{loi de Nernst}) \quad (6)$$

U^0 est le potentiel thermodynamique de la réaction ($U^0 = U(y=1/2)$) et $y = x/x_{\max}$ est le taux d'occupation.

Les courbes dérivées ($-dy/dU=f(U)$ ou $-dx/dU=f(U)$) (capacité incrémentale) présentent des pics symétriques, caractéristiques d'une transformation du deuxième ordre. Le potentiel à partir duquel est initié le pic correspond à l'énergie des sites ioniques et électroniques dans lesquels a lieu l'intercalation.

En résumé, si une intercalation électrochimique s'effectue selon un mécanisme monophasé, le pic de courant associé (observé sur les courbes $-dx/dU=f(U)$) présente une forme symétrique. Le potentiel du phénomène est donné par le potentiel du sommet du pic dans le cas de mesures réalisées dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique.

b Mécanisme biphasé

Les interactions des espèces intercalées entre elles ou avec la structure hôte sont prises en compte en rajoutant à l'équation de Nernst un terme énergétique proportionnel au taux d'occupation y (équation 7):

$$U = U^0 - nRT/F \ln[y/(1-y)] + Ey \quad (7)$$

Pour $E > 0$, les interactions sont attractives, alors que pour $E < 0$ elles sont répulsives. On peut montrer que des interactions attractives fortes ($E > 4nRT/F$) conduisent à l'apparition d'une nouvelle phase riche en espèces intercalées.

Le potentiel, mesuré en mode galvanostatique, reste constant lorsque les deux phases sont présentes. On observe un plateau de biphasage pour des courants imposés faibles, correspondant à une vitesse d'intercalation proche de l'équilibre thermodynamique (les courbes de capacité incrémentale $-dx/dU=f(U)$ présentent alors un maximum très élevé). Ce plateau s'incline pour des vitesses plus rapides (lorsque le courant imposé est plus fort).

Sur les courbes $-dx/dU=f(U)$, les pics sont asymétriques avec une augmentation linéaire (en valeur absolue) du courant le long du front du pic. La pente de cette partie linéaire varie avec la vitesse de balayage. L'extrapolation de la partie linéaire jusqu'à $I=0$ détermine le potentiel en circuit ouvert correspondant à l'initiation de la transformation V_i .

En résumé, si une intercalation électrochimique s'effectue selon un mécanisme biphasé, le pic de courant associé apparaissant sur les courbes I-U (en mode potentiodynamique) présente une forme asymétrique avec une partie linéaire le long du front du pic. Cette forme est caractéristique d'une transformation du premier ordre. Le potentiel extrapolé à $I=0$ est le potentiel thermodynamique caractéristique du système biphasé. On ne parle pas ici de potentiel de site mais de potentiel de transformation de phase.

Un résumé de ces deux mécanisme est présenté en Figure 6.

B.4. Techniques spécifiques d'analyse des mécanismes d'intercalation électrochimique

L'analyse du mécanisme d'intercalation électrochimique dans un matériau est basée sur le suivi de la cinétique de retour à l'équilibre de ce matériau après la perturbation engendrée par une faible intercalation. En réalisant une intercalation électrochimique en mode intermittent on peut se placer dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique, ce qui permet de mieux comprendre les phénomènes associés. Dans le cas d'un système monophasé on peut en particulier avoir accès au coefficient de diffusion. Les techniques de titration en mode galvanostatique intermittent (GITT: Galvanostatic Intermittent Titration Technique) ou potentiostatique ont été développées il y a une dizaine d'années⁽⁸⁻¹¹⁾. Les analyses en fonction du temps, correspondant respectivement à ces deux modes, sont appelées la chrono-potentiométrie et la chrono-ampérométrie (Figure 6).

Conditions d'analyses :

Les conditions spécifiques nécessaires pour faire des mesures cinétiques quantitatives, nécessitent normalement que les matériaux présentent des tailles homogènes de grains et une surface active connue. Cependant, pour des matériaux présentant des grains multidisperses, il est néanmoins possible de faire des études qui sont plutôt qualitatives. Dans ce cas, l'interprétation des études permet quand même d'obtenir les informations nécessaires permettant de préciser le type de mécanisme (monophasé ou biphasé) et la nature de l'effet qui limite la cinétique dans le cas d'un biphase.

De façon à simplifier la description mathématique des phénomènes diffusionnels, on fait l'approximation des temps courts, qui permet de considérer l'intercalation par la surface d'un grain comme unidimensionnelle. L'approximation que l'on fait dans ce cas est que $t \ll l^2/D$, l étant l'épaisseur de l'échantillon (le rayon pour un grain) et D le coefficient de diffusion. L'intercalation peut alors être considérée, à l'instant t , comme linéaire de la surface vers le cœur du grain et perpendiculaire à l'interface d'intercalation qui localement correspond à un plan.

Mécanisme monophasé

Mécanisme biphasé

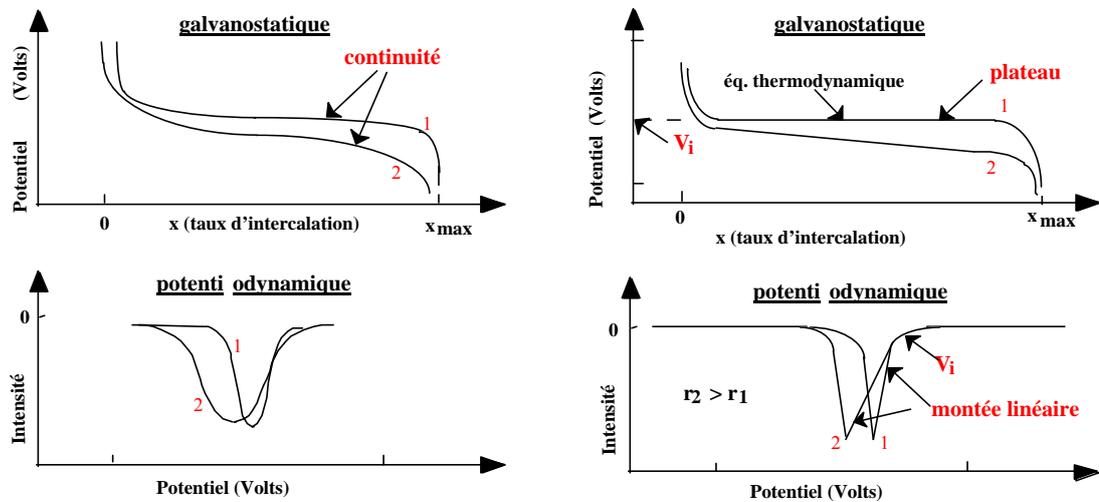


Figure 6 : Schémas récapitulatifs des mécanismes d'insertion monophasé et biphasés.

C. Analyses thermogravimétriques et calorimétriques

L'analyse thermique gravimétrique (ATG) permet de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température et ont été effectuée sur avec un appareil SETARAM TG-DSC 111.

L'analyse thermique et calorimétrique différentielle (ATD-DSC) repose sur la mesure simultanée des variations de température de deux systèmes soumis à un même flux thermique. L'un de ces deux systèmes, la référence (en général $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), ne présente aucune transition ou décomposition dans le domaine de température considéré.

Ces deux analyses couplées permettent d'obtenir des informations sur le comportement en température du composé étudié : le moindre effet thermique, tel qu'un changement d'état, une transition de phase ou une réaction chimique au sein de l'échantillon, se traduit par un pic sur la courbe $\Delta E = f(T)$ d'ATD-DSC. L'aire d'un pic est proportionnelle à l'énergie du phénomène mis en jeu, et son orientation indique le caractère exo ou endothermique de l'effet observé. Les variations de la courbe d'ATG indiquent les pertes ou gains massiques, pouvant ainsi donner une information sur la nature des transformations thermiques (sublimation, réduction ou oxydation...).

L'appareillage utilisé est un système couplé ATD-ATG de marque Setaram "TGA 92-16.18". Deux creusets en platine sont disposés sur un support en alumine relié à une balance (Figure 7). Le premier contient un échantillon pulvérulent du composé à étudier et le second une quantité équivalente du produit de référence (alumine). Les creusets sont au contact de deux thermocouples connectés en opposition et dont la différence des forces électromotrices traduit les effets thermiques du composé étudié. A proximité des creusets se trouve un troisième thermocouple servant au contrôle de la température et à la régulation du four.

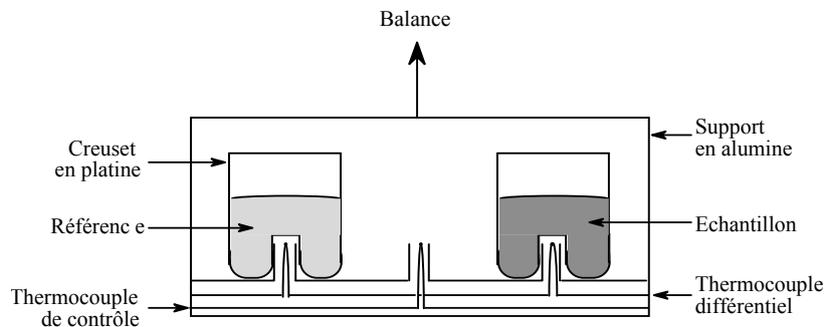


Figure 7 : Représentation schématique du dispositif d'ATD-ATG.

D. Spectroscopie d'impédance

D.1. Introduction

Un dipôle est caractérisé par son impédance complexe Z qui relie l'intensité qui le traverse à la tension à ses bornes :

$U = ZI$ où U , Z et I sont des bornes à priori complexes.

La notation complexe est un artefact mathématique qui permet de traiter analytiquement des signaux sinusoïdaux (tension et intensité) lorsqu'ils sont déphasés. L'impédance complexe peut donc se mettre sous la forme $Z = Z' + jZ''$ où Z' est la partie réelle et Z'' la partie imaginaire, avec j tel que $j^2 = -1$.

Il est important de noter que :

- Z' et Z'' ne sont pas des valeurs fixes mais dépendent de la fréquence du signal.
- Tout dipôle soumis à une excitation de fréquence f fournira une réponse de même fréquence f .

D.2. Principe de la mesure

Une mesure d'impédance consiste à soumettre un dipôle à une tension sinusoïdale et à analyser l'intensité résultante, c'est-à-dire la valeur efficace I_0 et le déphasage Φ par rapport à la tension imposée (Figure 8). La pulsation ω est directement reliée à la fréquence par la relation :

$$\omega = 2\pi f$$

Signal imposé : $U = U_0 \cos(\omega t)$

Signal mesuré : $I = I_0 \cos(\omega t + \Phi)$

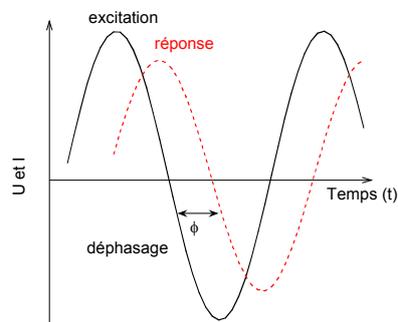


Figure 8 : Principe de mesure de l'impédance en courant alternatif.

L'impédance peut s'écrire sous la forme $Z = |Z|e^{j\Phi} = |Z|\cos\Phi + j|Z|\sin\Phi$ où $|Z|$ est le module égal à $\sqrt{Z'^2 + Z''^2}$ et Φ l'argument égal au déphasage. L'impédance complexe du dipôle peut ainsi en être déduite :

$$Z' = |Z|\cos\varphi = \frac{U_0}{I_0}\cos\varphi \text{ et } Z'' = |Z|\sin\varphi = \frac{U_0}{I_0}\sin\varphi [1]$$

Or I_0 et Φ dépendent de ω , il est donc nécessaire d'effectuer des mesures sur une large gamme de fréquence de façon à déterminer entièrement le comportement électrique du dipôle. Ainsi, à chaque fréquence, $Z'(\omega)$ et $Z''(\omega)$ pourront être calculés selon l'équation [1]. En traçant point par point la courbe $Z'' = f(Z')$, le diagramme de Nyquist est alors obtenu. D'autres représentations sont également envisageables : par exemple Z' et Z'' en fonction de la fréquence (spectre d'impédance) ou encore celle de Bode représentant le module de l'impédance $|Z|$ et l'argument Φ dans la fréquence. Ces mesures sont possibles grâce à un potentiostat couplé à un analyseur en fréquence. Le signal imposé est classiquement la tension, mais il est possible de soumettre l'échantillon à un courant alternatif et de mesurer la tension sinusoïdale résultante. Théoriquement, les résultats doivent être identiques quel que soit le mode utilisé, potentiodynamique ou galvanodynamique. Cependant, il est parfois plus judicieux d'utiliser l'une ou l'autre technique en fonction des caractéristiques de l'échantillon.

D.3. Description des composantes intervenant dans un diagramme de Nyquist

Grâce à une littérature abondante le diagramme de Nyquist permet de décrire les phénomènes se produisant dans le système batterie. Pour expliquer les contributions en impédance complexe un schéma a été dessiné Figure 9.

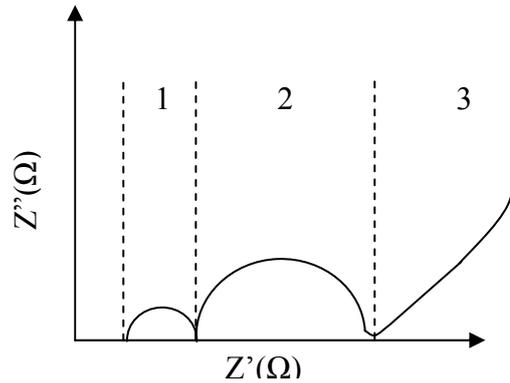


Figure 9 : Représentation schématique du diagramme de Nyquist pour l'électrode positive et l'électrolyte dans le cas d'une batterie trois électrodes.

1 – Moyenne fréquence (a): cette partie correspond au transfert de charge à travers la double couche.

2 - Moyenne fréquence (b) : cette partie correspond à la migration des Li^+ au travers des films passivants

3 - Basse fréquence : la diffusion en phase solide des ions Li^+ dans le matériau et l'accumulation de charge dans le matériau actif.

Il est important de remarquer que les boucles 2 et 3 se superposent couramment (recouvrement des fréquences caractéristiques).

D.4. Protocole expérimental

Les mesures en cellules à deux électrodes ont souvent été utilisées, mais elles se heurtent fréquemment à un problème d'interprétation provenant de la superposition des résultats, essentiellement dû à la superposition des phénomènes électrochimiques de chacune des électrodes. Les mesures à trois électrodes permettent en théorie de s'affranchir de la contribution d'une des électrodes. Nous avons donc effectué nos analyses en batterie trois électrode, conçues dans notre équipe par Patrick Soudan, sur un VMP-Z dans la gamme de fréquence $175 \text{ kHz} - 10^{-3} \text{ Hz}$ en utilisant une perturbation de 5 mV efficace et en prenant 7 points par décade.

E. Spectroscopie infrarouge en mode ATR

Le principe consiste à mettre en contact un cristal (ZnSe, Ge ou Si le plus souvent) avec l'échantillon à analyser. Le faisceau IR circule dans le cristal. Si l'indice de réfraction du cristal est supérieur à celui de l'échantillon, alors le faisceau subit des réflexions totales au delà d'un certain angle d'incidence à l'interface échantillon / cristal.

En ATR, on travaille donc au delà de l'angle critique. En réalité une onde, dite onde évanescente, émerge du cristal et est absorbée par l'échantillon. C'est cette onde qui est responsable du spectre IR observé.

Plusieurs points méritent d'être notés. Tout d'abord la profondeur de pénétration est de l'ordre de 1 à 2 μm . Cela rend donc l'ATR particulièrement intéressant pour l'analyse des échantillons purs (sans KBr), puisque le risque de voir les pics saturer est faible. L'ATR fournit donc une information qui peut être de surface cependant, dans le cas de poudre constituée de nanograins, ce propos doit être nuancé. En effet, dans le cas de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ la dimensions d'un grains, 60 nm x 60 nm x 300 nm, est très faible devant la profondeur de pénétration. L'analyse peut alors être comparée à une analyse en volume.

Un des intérêts de la technique est qu'elle ne nécessite pas de préparation de pastilles de KBr, ce qui permet de passer bien plus d'échantillons dans un temps relativement court.

Références

1. C. Caglioti et A. Paoletti, F. P. Ricci, *Nucl. Instrum.* **3**, 223 (1958).
2. P. Thompson, D. E. Cox et J. B. Hasting, *J. Appl. Crystallogr.*, **20**, 79 (1987).
3. M. Rietveld, *Acta. Cryst.*, **22**, 151 (1967).
4. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65 (1969).
5. J. Rodriguez-Carvajal, *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XVth Congress of the IUC*, Toulouse 127 (1991).
6. R.A. Young et D.B. Willes, *J. Appl. Cryst.*, **7**, 10 (1977).
7. A. Le Bail, "Extracting structure factor from powder diffraction data by iterating full pattern profil fitting", *Accuracy in Powder Diffraction II*, NIST Special publication 846 (1992).
8. W.W. Weppner et R.A. Huggins, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **8**, 269 (1978).
9. C.J. Wen, B.A. Boukamp, R.A. Huggins et W. Weppner, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 2258 (1979).
10. A.H. Tompson, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 603 (1979).
11. Y. Chabre, Formation doctorale "Chimie Avancée de l'Etat Solide", IMN Nantes, Mars 1996.

Origine de la perte de capacité de nanograins d'oxyde de vanadium pour batterie au lithium. Influence du greffage moléculaire.

Les batteries au lithium présentent une perte de capacité en cyclage lorsque le matériau actif d'électrode positive est $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ nanométrique. Les caractérisations électrochimiques et physiques ont démontré que la dégradation des propriétés en cyclage s'explique par la formation d'une couche passivante en surface du matériau d'électrode positive. Cette couche se forme d'abord du côté électrolyte puis se propage au travers de l'électrode jusqu'au collecteur de courant. Elle résulte de la dégradation de l'électrolyte qui pourrait résulter de l'attaque nucléophile des atomes d'oxygène de surface de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$.

Pour étudier l'influence de l'état de surface sur la perte de capacité la surface spécifique du matériau a été multipliée par six par synthèse par méthode sol-gel en milieu isopropanol. Par la suite, la modification de l'état de surface par réduction électrochimique des sels de diazonium a été étudiée. Les modifications ont permis d'améliorer la rétention de capacité en limitant la dégradation de l'électrolyte.

Capacity loss origin for vanadium oxide nanograins in lithium batteries. Effect of molecular grafting.

Nanometric $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ based lithium batteries suffer from a strong loss of capacity on cycling. The electrochemical and physical characterizations show that the degradation of the properties on cycling stems from the formation of a passivating layer on the surface of active material grains. The latter would come from the degradation of the electrolyte caused by its attack by nucleophilic oxygen atoms of $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ surface.

To study the effects of surface state on the capacity loss, $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ specific surface area was increased by six fold using synthesis by sol-gel method in isopropanol medium. Thereafter, electrochemical grafting by reduction of diazonium salts was performed. This surface state modification stabilized the capacity loss by limiting the electrolyte decomposition.

Mots clés : $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$, synthèse sol gel, perte de capacité, greffage, diazonium, batterie au lithium

Discipline : Electrochimie et physicochimie

N° :
(Ne rien inscrire, attribué par la bibliothèque)