



HAL
open science

Synthèse et caractérisation des composants d'un accumulateur au lithium : électrolytes polymères à conduction Li^+ , électrodes d'oxydes de lithium et de manganèse

Nadine Treuil

► **To cite this version:**

Nadine Treuil. Synthèse et caractérisation des composants d'un accumulateur au lithium : électrolytes polymères à conduction Li^+ , électrodes d'oxydes de lithium et de manganèse. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1998. Français. NNT : . tel-00145597

HAL Id: tel-00145597

<https://theses.hal.science/tel-00145597>

Submitted on 10 May 2007

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

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

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Nadine TREUIL**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : **CHIMIE DU SOLIDE, SCIENCES DES MATERIAUX**

**SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COMPOSANTS D'UN ACCUMULATEUR
AU LITHIUM : ELECTROLYTES POLYMERES A CONDUCTION Li^+ ,
ELECTRODES D'OXYDES DE LITHIUM ET DE MANGANESE**

Soutenue le 28 avril 1998

Après avis de :

MM. D. GUYOMARD	Directeur de Recherche au C.N.R.S.	<i>Rapporteurs</i>
J.P. PEREIRA-RAMOS	Directeur de Recherche au C.N.R.S.	

Devant la Commission d'Examen composée de :

MM. J. ETOURNEAU	Professeur à l'Université de Bordeaux I	<i>Président</i>
D. GUYOMARD	Directeur de Recherche au C.N.R.S.	<i>Rapporteur</i>
J.P. PEREIRA-RAMOS	Directeur de Recherche au C.N.R.S.	<i>Rapporteur</i>
A. DESHAYES	Ingénieur à France Télécom	<i>Examineurs</i>
J.C. FRISON	Ingénieur à France Télécom	
J. PORTIER	Directeur de Recherche au C.N.R.S.	
G. CAMPET	Directeur de Recherche au C.N.R.S.	

À ma grand-mère

À mes parents

À ceux qui me sont proches

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux dirigé par Monsieur J. ETOURNEAU, Professeur à l'Université de Bordeaux I.

Je tiens avant tout à le remercier de l'accueil qu'il m'a réservé et de m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence de ce jury.

Je voudrais également exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur D. GUYOMARD, Directeur de Recherche à l'Institut des Matériaux de Nantes et Monsieur J.P. PEREIRA-RAMOS, Directeur de Recherche au Laboratoire d'Electrochimie, Catalyse et Synthèse Organique à Thiais, qui ont accepté de consacrer de leur temps pour examiner et juger ce mémoire. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements.

Je remercie chaleureusement Mademoiselle A. DESHAYES et Monsieur J.C. FRISON, Ingénieurs à France Télécom, d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse. Chargés du suivi de mon travail, ils ont manifesté avec beaucoup de gentillesse un intérêt constant pour ce travail.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur J. PORTIER, Directeur de Recherche au C.N.R.S., pour sa participation à cette étude ; j'ai pu apprécier tout au long de mon séjour, ses compétences pluridisciplinaires et ses conseils éclairés sans oublier la sympathie qu'il m'a toujours témoignée.

Monsieur G. CAMPET, Directeur de Recherche au C.N.R.S., a inspiré et dirigé ce travail et m'a fait part de ses conseils judicieux avec une constante disponibilité. Je n'épiloguerai pas sur ses qualités humaines ; en revanche, je le remercie tout particulièrement pour la marge importante d'initiative et de liberté qu'il m'a accordées ainsi que la confiance qu'il m'a témoignée durant ces trois années.

Je remercie la société France Télécom qui m'a attribué une bourse et a contribué au support financier pour la réalisation de cette étude. Que Madame J. LEDRAN et Monsieur G. TINELLI, Ingénieurs à France Télécom, veuillent bien trouver ici l'expression de mes remerciements.

Je voudrais associer à ces remerciements Monsieur L. RABARDEL, Ingénieur de Recherche au C.N.R.S., qui a réalisé avec une entière disponibilité et beaucoup de gentillesse les analyses thermiques des électrolytes polymères et Monsieur J.M. REAU, Directeur de Recherche au C.N.R.S., qui m'a permis de réaliser les mesures de conductivité par

spectroscopie d'impédance complexe. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Mes remerciements s'adressent également à C. LABRUGERE, E. SELLIER, M. MENETRIER et Monsieur J.C. GRENIER pour m'avoir consacré une partie de leur temps pour la caractérisation des matériaux ainsi qu'à J. VILLOT pour les analyses thermogravimétriques.

Je ne manquerai pas bien sûr de remercier J.J. VIDEAU et E. DUGUET que j'ai côtoyés avec plaisir pendant ces quelques années et qui m'ont toujours offert leur aide et leur sympathie.

Enfin, il ne saurait être question d'oublier tous mes collègues de travail : en particulier, Stéphanie, Audrey, Pepi, Armel, Bae-Whan, Ilias, Maher, Philippe, Pierre, Fabrice, Jean-François et tous les stagiaires, qui ont contribué à créer une atmosphère de travail agréable au sein de l'I.C.M.C.B., sans oublier leur patience à mon égard lors des tous derniers jours...

Sommaire

	<i>page</i>
<i>1^{er} chapitre : Généralités</i>	1
I.1 - Contexte technologique	3
I.2 - Le générateur électrochimique au lithium	5
I.2.1 - Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium	5
I.2.2 - Quelques caractéristiques d'un générateur électrochimique	5
I.2.3 - Description des constituants d'un accumulateur	7
I.2.3.A - Electrolyte	7
I.2.3.B - Electrode négative	8
I.2.3.C - Electrode positive	9
I.3 - L'accumulateur à électrolyte polymère : le concept de la batterie "plastique"	10
I.4 - Electrolytes polymères au lithium	12
I.4.1 - Critères principaux requis	12
I.4.2 - Les complexes organo-minéraux	12
I.4.3 - Les électrolytes plastifiés	13
Bibliographie	15
<i>2^{ème} chapitre : Electrolytes polymères à conduction Li⁺</i>	17
II.1 - Aperçus des travaux antérieurs sur les électrolytes polymères hybrides	19
II.2 - Choix des composants de l'électrolyte polymère	23
II.2.1 - Choix de la matrice polymère : le PAN	23
II.2.2 - Choix de l'électrolyte liquide : LiPF ₆ dans le mélange CE / CP	24
II.3 - Synthèse des électrolytes	25
II.4 - Caractérisation des électrolytes PAN / LiPF₆ / CE-CP	27
II.4.1 - Techniques expérimentales de caractérisation	27

II.4.1.1 - Caractérisation thermique par Calorimétrie Différentielle à Balayage	27
II.4.1.2 - Mesures conductimétriques	28
II.4.1.3 - Mesures mécaniques	30
II.4.1.4 - Diffraction des rayons X	31
II.4.2 - Commentaires sur les mécanismes de conduction dans les électrolytes polymères hybrides	31
II.4.3 - Résultats et discussion	35
II.4.3.1 - Analyse des membranes par diffraction des rayons X	35
II.4.3.2 - Caractéristiques thermiques des membranes	35
a) le polymère (PAN) seul	37
b) les électrolytes PAN / LiPF ₆ / CE-CP	39
c) analyse thermogravimétrique des membranes	45
II.4.3.3 - Mesures conductimétriques	45
II.4.3.4 - Stabilité mécanique des membranes	51
II.4.3.5 - Comportement électrochimique des électrolytes	53
II.5 - Conclusion	57
 <i>Bibliographie</i>	 59
<hr/>	
<i>3^{ème} chapitre : L'insertion du lithium dans le spinelle ternaire LiMn₂O₄</i>	63
<hr/>	
<i>Partie A : Le spinelle "LiMn₂O₄" : rappels et remarques</i>	65
 A.1 - Aperçu historique sur les procédés de synthèse des oxydes doubles de lithium et de manganèse, de structure spinelle	 65
A.2 - Diagramme de phase du système ternaire Li-Mn-O	69
A.3 - Structures cristallographique et électronique	69
A.3.1 - Structure cristallographique du spinelle de composition A[B ₂]O ₄	69
A.3.2 - La configuration Mn ³⁺ : (t _{2g} ³ e _g ¹); l'effet Jahn-Teller	75
A.3.3 - Conduction électronique dans le spinelle LiMn ₂ O ₄	77
A.4 - Comportement électrochimique vis à vis du lithium, selon la littérature	78

A.4.1 - Insertion du lithium sur le domaine à bas potentiel :	
$\text{Li}_{1+\Delta\delta}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 \leq \Delta\delta \leq 1$)	78
A.4.2 - Désinsertion du lithium sur le domaine à haut potentiel :	
$\text{Li}_{1+\Delta\delta}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($-1 < \Delta\delta \leq 0$)	80
<i>Partie B : Techniques expérimentales de caractérisation</i>	83
B.1 - Techniques d'analyse	83
B.1.1 - Analyse structurale par diffraction des rayons X	83
B.1.2 - Evaluation de la surface spécifique	84
B.1.3 - Microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (TEM)	84
B.1.4 - Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)	84
B.1.5 - X-ray Absorption Fine Structure (XAFS)	85
B.1.6 - Spectroscopie RMN ^7Li MAS (Magic Angle Spinning)	86
B.1.7 - Techniques annexes : Thermogravimétrie, calorimétrie	87
B.2 - Réalisation des accumulateurs à électrolyte liquide	87
B.2.1 - La cellule électrochimique	87
B.2.2 - Matériel utilisé	89
<i>Partie C : Elaboration et caractérisation du spinelle en vue de son utilisation dans des batteries au lithium : influence de "l'effet surfacique" sur les performances électrochimiques des cathodes $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (3 V) et $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (4 V)</i>	91
C.1 - Introduction	91
C.1.1 - Les matériaux d'électrodes nanocristallins	91
C.1.1.1 - Une famille étendue	91
C.1.1.2 - TiO_2 comme exemple illustratif	92
C.1.2 - Le "modèle électrochimique"	92
C.2 - Elaboration et caractérisation de la phase spinelle	94
C.2.1 - Procédé de synthèse - Analyse thermique du précurseur	94
C.2.2 - Analyse physico-chimique des matériaux	98

C.2.2.1 - Influence du traitement thermique - Analyse par diffraction des rayons X	99
C.2.2.2 - Morphologie et texture des poudres	104
C.2.2.3 - Analyse thermogravimétrique des spinelles	106
C.2.2.4 - Analyses par XPS des oxydes	111
C.2.2.5 - Analyses par XAFS des oxydes	116
C.3 - Etude du comportement électrochimique des spinelles "LiMn₂O₄"	122
C.3.1 - Etude des batteries Li /LiPF ₆ (CE-CDM) / LiMn ₂ O ₄ : importance de la texture nanocristalline (microcristalline) de l'oxyde dans le domaine 3 Volts (4 Volts)	122
C.3.1.1 - Etude sur le domaine 3 Volts	123
C.3.1.2 - Etude sur le domaine 4 Volts	128
C.3.1.3 - Etude par RMN ⁷ Li - Applicabilité du "modèle électrochimique"	133
C.3.2 - Réalisation des cellules complètes : les batteries polymères Li / PAN-LiPF ₆ -CE-CP / LiMn ₂ O ₄	142
C.4 - Conclusion	148
 <i>Bibliographie</i>	 149
<hr/>	
<i>Conclusion générale</i>	155
<hr/>	

1^{er} Chapitre

Généralités

I.1 - Contexte technologique

S'il est un composant qui a bénéficié à plein de la vogue des appareils portables, c'est bien l'accumulateur au lithium, destiné à fournir l'énergie électrique nécessaire à leur fonctionnement.

Le marché des accumulateurs portables, jadis aux mains de la technologie cadmium-nickel, s'ouvre de plus en plus à la technologie lithium. Les applications potentielles envisagées aujourd'hui concernent le marché des portables électroniques de grande consommation, à savoir le téléphone, l'ordinateur, le camescope, etc. De grands organismes de recherches mondiaux (Lithium Battery Energy Storage Technology Research Association (LIBES) au Japon, US Advanced Battery Consortium (USABC) aux Etats-Unis, SAFT en Europe, ...) visent au développement d'accumulateurs, possédant des densités d'énergie massique et de puissance de l'ordre de 100-150 Wh.kg⁻¹ et de 100-130 W.kg⁻¹ (1).

Devant l'intérêt croissant du marché pour des appareils de plus en plus petits et sophistiqués, la batterie au lithium en couches minces et flexibles représente une alternative encourageante. On assiste depuis une dizaine d'années dans les milieux scientifiques, à un engouement pour le développement de cette technologie aboutissant aux batteries "plastiques ou à électrolyte polymère".

Par ailleurs, l'utilisation de cette technologie représente une ébauche de solution pour s'affranchir, a priori, du problème d'étanchéité des cellules conventionnelles utilisant des électrolytes liquides. L'électrolyte polymère envisagé dans notre étude représenterait également en raison de sa tenue mécanique, une alternative particulièrement intéressante pour freiner le phénomène de croissance dendritique inhérent à l'interface électrolyte liquide / anode au lithium.

A ce jour, les accumulateurs au lithium à électrolyte polymère demeurent au stade du développement et de la démonstration en Laboratoire. Des recherches sur ce thème sont actuellement menées dans de nombreux pays, notamment en France par le CNRS, en partenariat avec plusieurs laboratoires industriels, aux Etats-Unis et au Japon. Dans un souci d'amélioration de la qualité de l'environnement, cette technologie est également envisagée pour une autre application, à savoir le développement du véhicule électrique. Dans ce contexte, un important programme de recherche fut lancé en 1993 en partenariat étroit entre le CNRS, l'INPG (Institut National Polytechnique de Grenoble) et la société canadienne Hydro-Québec.

Celui-ci concerne la réalisation de prototypes de batteries au lithium de grande surface développée dérivés de la technologie ACEP (Accumulateur à Electrolyte Polymère).

Dans le cadre de notre partenariat avec France-Telecom, les trois objectifs suivants ont été successivement poursuivis :

- dans un premier temps, nous rapportons les résultats relatifs à l'étude d'électrolytes polymères hybrides à base de poly(acrylonitrile) conducteurs aux ions Li^+ . De tels électrolytes non conventionnels constituent un centre d'intérêt croissant pour la recherche actuelle.

- dans un deuxième temps, une étude relative au matériau de cathode a été entreprise.

Que ce soit dans le domaine des batteries au lithium ou celui des systèmes électrochromes, des travaux visent à ce jour à la compréhension du mécanisme d'insertion du lithium dans des composés de cathode, à l'état de poudres ou sous forme de films minces. Notre choix s'est porté sur LiMn_2O_4 ; il s'est imposé au vue des résultats précédemment obtenus au laboratoire sur une famille de matériaux d'insertion baptisés NCIMs (Nano-Crystallite Insertion Materials) essentiellement à l'état filmogène. Avant toute chose, un point important doit être éclairci, quant à l'influence de la morphologie des poudres sur le comportement électrochimique des électrodes correspondantes.

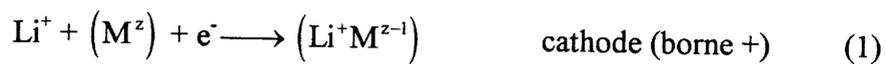
- dans un dernier temps, nous exposons l'étude relative à la faisabilité de cellules électrochimiques LiMn_2O_4 / électrolyte polymère / lithium.

I.2 - Le générateur électrochimique au lithium

I.2.1 - Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium

Un générateur électrochimique est un système constitué de deux électrodes, séparées par un électrolyte (liquide, solide ou polymère). Un tel système transforme l'énergie chimique résultant de réactions individuelles d'oxydoréduction se produisant aux électrodes, en énergie électrique. Si de telles réactions d'électrode sont réversibles, on parle alors de générateur secondaire (ou accumulateur). Le principe de fonctionnement d'un accumulateur est schématisé en figure 1.

En décharge, un générateur électrochimique est le siège de réactions d'oxydo-réduction spontanées. La cathode (ou électrode positive) est le siège d'une réduction selon la réaction (1), parallèlement à l'anode (ou électrode négative) se produit une oxydation selon la réaction (2) : les ions Li^+ migrent à travers l'électrolyte pour s'insérer dans le matériau hôte, parallèlement les électrons cédés par l'anode sont transférés par le circuit extérieur. Lors de la charge, il est essentiel que le processus inverse soit possible, c'est à dire que le système soit réversible.



Ce mécanisme résulte donc de la double injection (ou extraction) simultanée d'ions et d'électrons au sein du matériau d'électrode. Ce dernier doit être un matériau à conduction mixte, électronique et ionique, qui possède un couple rédox interne. De ce fait, au cours du processus électrochimique, le degré d'oxydation du centre métallique est réduit.

I.2.2 - Quelques caractéristiques d'un générateur électrochimique

Un générateur électrochimique est principalement caractérisé par :

- sa capacité massique Q
- son énergie massique W
- sa puissance massique P

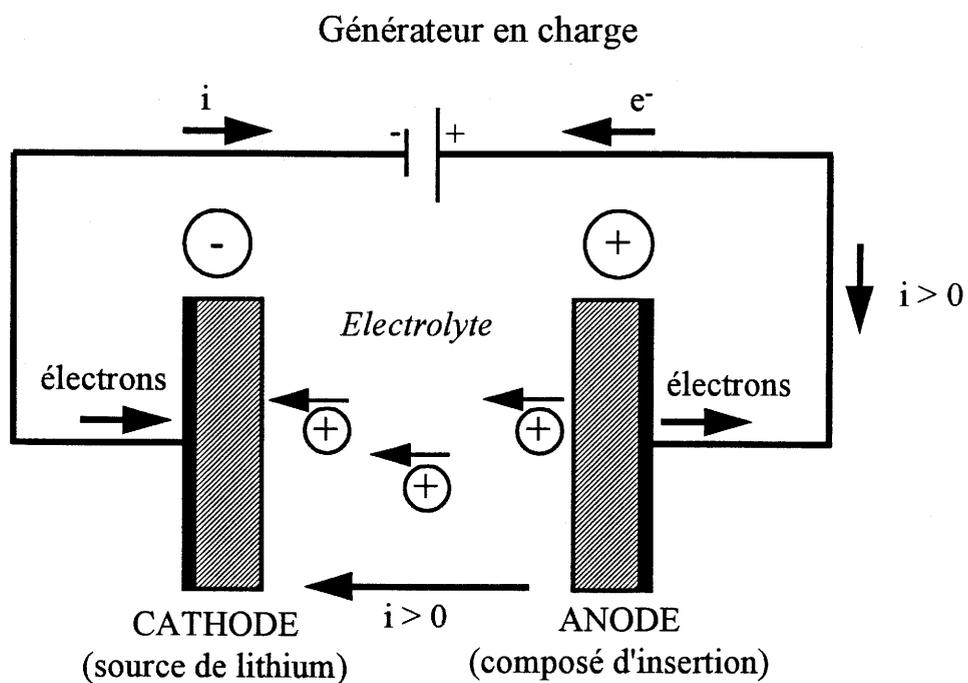
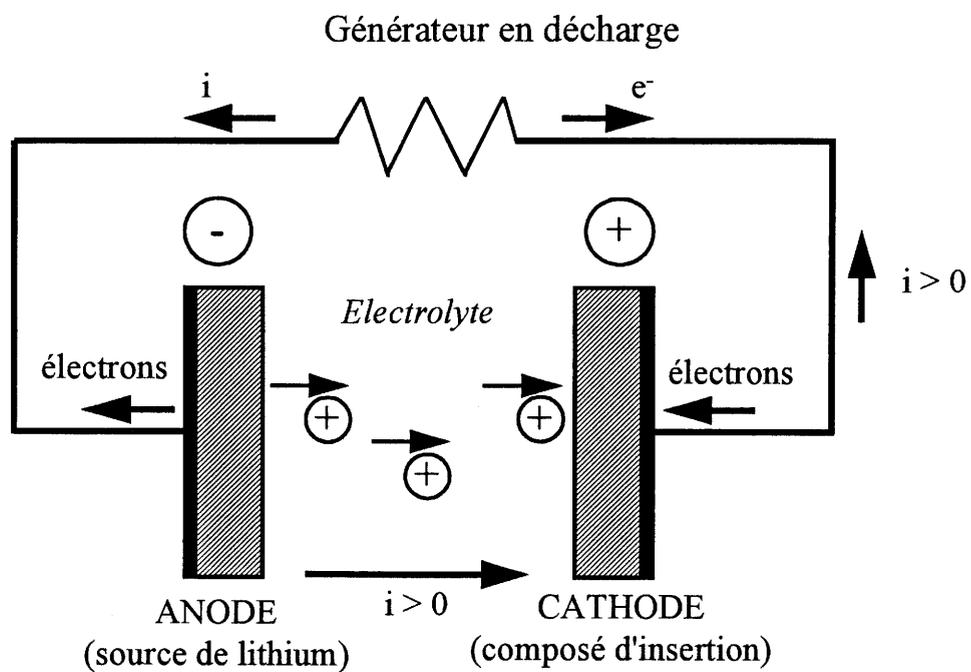


Figure 1 : Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium

- ♦ La *capacité massique ou spécifique* Q_m (mAh/g ou Ah/kg) est donnée par la relation,

$$Q_m = \frac{1}{m} \int_0^t I \cdot dt \quad (3)$$

dans laquelle I représente le courant traversant le générateur, m la masse active de matériau d'électrode positive et t la durée de passage du courant. De la relation suivante, est issu le calcul de la quantité de lithium Δx inséré dans le matériau hôte, via la formule de Faraday :

$$Q = m Q_m = I \cdot t = \frac{\Delta x \cdot F \cdot m}{3600 \cdot M} \quad (4)$$

avec F , la constante de Faraday (96485 C) et M , la masse molaire du composé.

- ♦ L'*énergie massique* W_m (Wh/kg) est définie par la relation,

$$W_m = \frac{1}{m} \int_0^t V \cdot I \cdot dt = \frac{F}{3600 \cdot M} \int_{\Delta x} V \cdot dx \quad (5)$$

avec V , la tension aux bornes du générateur.

- ♦ La *puissance massique* P (W/kg) est déterminée par la relation,

$$P = \frac{W}{t} \quad (6)$$

I.2.3 - Description des constituants d'un accumulateur à électrolyte liquide

I.2.3.A - Electrolyte

Les électrolytes liquides sont composés d'un solvant (ou de combinaisons de solvants) organique polaire présentant une forte constante diélectrique ϵ_r , nécessaire à la dissociation des sels de lithium. L'anion de ce sel doit être très difficilement oxydable et de grande taille : l'anion est généralement polyatomique, à charge négative délocalisée afin d'induire des interactions électrostatiques cation-anion faibles favorables à une dissociation complète.

Les sels de lithium sont soit des sels minéraux (LiAsF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiPF_6 , LiSbF_6), soit des sels organiques ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ bis-(trifluorométhanesulfonyl)imide de lithium (TFSI), LiSO_3CF_3 (trifluorométhane sulfonate de lithium (Triflate)), commercialisés exclusivement par la société 3M.

Les solvants les plus usités appartiennent essentiellement à deux grandes familles que sont les éthers et les carbonates. Parmi le groupe des éthers (solvants moins polaires), citons l'éther acyclique 1,2-diméthoxyéthane (DME) et les éthers cycliques, tétrahydrofurane (THF), 2-Méthyltétrahydrofurane (2-MeTHF) entre autres. Parmi la classe des carbonates, énonçons les carbonates cycliques, carbonate de propylène (CP), carbonate d'éthylène (CE) et les solvants acycliques tels que le carbonate de diéthyle (CDE) ou le carbonate de diméthyle (CDM). Ces solvants sont utilisés, soit purs soit sous forme de mélanges afin d'y réunir les propriétés avantageuses propres à chacun (polarité, constante diélectrique, domaine de stabilité électrochimique).

La principale caractéristique des électrolytes liquides est leur stabilité intrinsèque vis à vis du lithium. Celle-ci implique qu'ils soient idéalement non réactifs, ce qui n'est guère possible, ou qu'ils forment avec le lithium un film de passivation stable cinétiquement. Cette stabilité apparente d'origine cinétique résulte de la formation spontanée de films en surface de l'électrode. Des produits issus de la réduction des solvants par le lithium précipitent à la surface de l'électrode, lui conférant un film protecteur contre des réactions ultérieures (réduction de l'anion du sel, par exemple).

I.2.3.B - Electrode négative : *Lithium métallique*

La principale faiblesse des accumulateurs au lithium, à électrolyte liquide, concerne le rendement anodique lors de la recharge. Celui-ci résulte de la dégradation de l'anode au lithium dont les origines sont diverses :

(i) lors de la recharge, la morphologie du dépôt de lithium métallique n'est pas uniforme. Au fur et à mesure des cycles, les dépôts successifs de lithium génèrent la croissance de dendrites, et ce même à des régimes de charge-décharge modérés. Celles-ci provoquent à terme un court-circuit entraînant l'autodécharge de la batterie. L'emploi de séparateurs microporeux (polypropylène) a grandement contribué à freiner ce phénomène, sans pour autant l'éliminer complètement.

(ii) isolation électrique du lithium électrodéposé, par le film de passivation

(iii) consommation progressive du lithium ou de l'électrolyte au cours des cycles, par suite de la reconstitution de la couche de passivation. Ce dernier point est soluble par l'ajout de quantité excédentaire de lithium par rapport à la stœchiométrie de la réaction rédox.

Les recherches actuelles (2) montreraient que la reconstruction de la surface du lithium au cours de la charge en milieu électrolyte polymère et notamment en électrolytes plastifiés, se déroule de manière plus uniforme.

I.2.3.C - Electrode positive

Depuis une dizaine d'années, certains oxydes de métaux de transition sont largement étudiés en tant que matériau de cathode à haut potentiel, en raison de leur propriété oxydante. Leur utilisation se justifie par des compromis parmi les caractéristiques requises pour un composé de cathode en vue de son incorporation dans un accumulateur (Figure 2). Ces oxydes sont à l'heure actuelle répartis en 2 grandes familles : les oxydes à structure lamellaire tels que LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}$) et les oxydes à base de manganèse ayant une structure à tunnels, tels que LiMn_2O_4 ou encore des variétés allotropiques de MnO_2 .

En terme de capacité *pratique* d'insertion/désinsertion, l'ordre est LiNiO_2 (150-160 mAh/g) > LiCoO_2 (130-140 mAh/g) > LiMn_2O_4 (120-130 mAh/g)(3). Néanmoins, à l'heure actuelle, les phases au manganèse représentent une alternative intéressante en terme de moindre coût et de disponibilité du composé final. En effet, les phases au cobalt demeurent onéreuses, quant aux phases au nickel, elles nécessitent des étapes rigoureuses de synthèse. Par ailleurs, la phase LiMn_2O_4 offre la possibilité d'étendre son domaine d'étude sur deux zones de potentiel distinctes, mettant en jeu les deux valences du manganèse :

- domaine de potentiel à 3 Volts : l'oxyde cycle entre LiMn_2O_4 et $\text{Li}_{1+x}\text{MnO}_2$ ($0 \leq x < 1$)
- domaine de potentiel à 4 Volts : l'oxyde cycle entre LiMn_2O_4 et $\text{Li}_{1-x}\text{MnO}_2$ ($0 \leq x < 1$).

Compte tenu de ces considérations, nous avons axé notre travail sur l'obtention d'un composé d'insertion à base d'oxyde de manganèse.

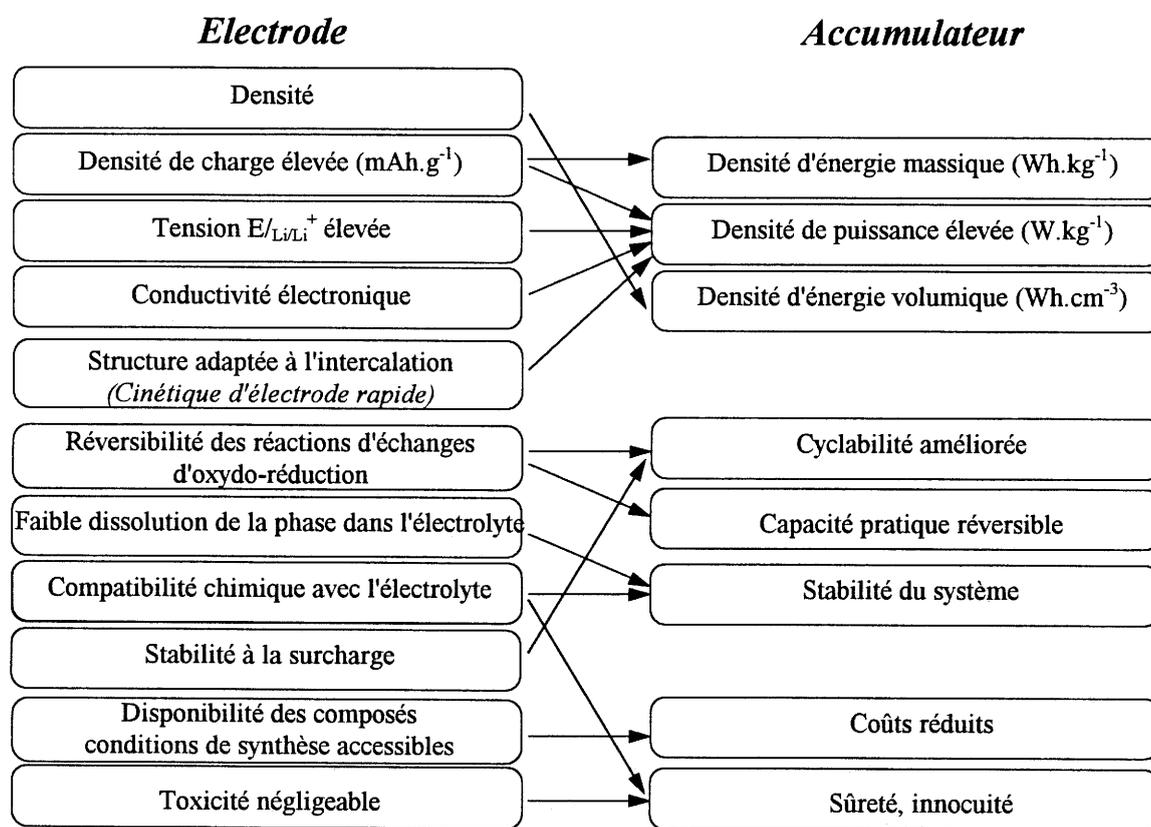


Figure 2 : *Caractéristiques requises pour un matériau de cathode et leur implication sur celles de l'accumulateur au lithium*

I.3 - L'accumulateur à électrolyte polymère : le concept de la "batterie plastique"

L'appellation "plastique" très communément employée dans le domaine des polymères, se définit comme une combinaison d'une matière de base, le polymère et de divers composants, adjuvants de nature chimiquement variée, aboutissant à la formation d'une structure souple (4, 5, 6).

Un accumulateur en couches minces au lithium typique est représenté de façon schématique en figure 3. Son assemblage repose sur une configuration multicouche. Il est constitué de cinq composants, un collecteur de courant (acier inoxydable, nickel, cuivre, ...), une anode au lithium, un séparateur à base d'électrolyte polymère, une cathode sous forme de film "plastique" et un second collecteur métallique. L'épaisseur de l'électrolyte est

généralement affinée ($e = 110\mu\text{m}$) afin de contribuer à la minimisation de la résistance interne totale R de la cellule électrochimique définie comme suit :

$$R = \frac{L}{A \cdot \sigma_i} + R_t^+ + R_e^+ + R_t^- + R_e^- + R_F$$

où L/A est le rapport de l'épaisseur de l'électrolyte sur la surface de contact électrolyte/électrode, σ_i la conductivité ionique de l'électrolyte, R_t^+ la résistance de transfert de charges à travers l'interface électrolyte/matériau actif, R_e^+ la résistance électronique de l'électrode positive, R_t^- la résistance de transfert de charges à travers l'interface électrolyte/Li métal, R_e^- la résistance électronique de l'électrode négative (≈ 0) et R_F la résistance de tous les fils de contact.

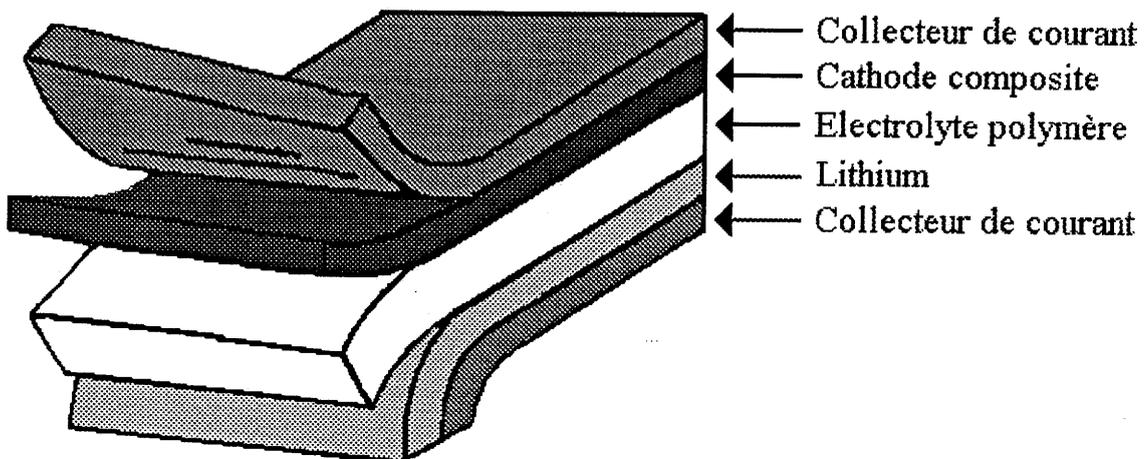


Figure 3 : Représentation schématique d'une batterie en couches minces

Idéalement, la "batterie plastique" doit satisfaire des exigences précises dont nous énonçons ici les plus importantes :

- ♦ une énergie massique d'au moins 300 Wh/kg (de masse active de matériau de cathode)
- ♦ une puissance massique d'au moins 100W/kg (de masse active de matériau de cathode)
- ♦ une endurance au cyclage : cyclabilité à long terme ($\gg 100$)
- ♦ conservation des performances en température ($-40^\circ\text{C} < T^\circ < 70^\circ\text{C}$)

I.4 - Electrolytes polymères au lithium

I.4.1 - Critères principaux requis

Le choix de l'électrolyte demeure un point délicat. En effet, l'électrolyte polymère qui assure une double fonction de séparateur et d'électrolyte conducteur, doit répondre à un "cahier des charges" bien spécifique. Aux contraintes d'ordre purement chimiques (compatibilité chimique entre matériaux d'électrodes et électrolyte), s'ajoutent les critères sous nommés :

- ♦ pouvoir de solvation important des sels de lithium
- ♦ conductivité ionique élevée entre 10^{-4} et $10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ sur un large domaine de température - 40°C à 70°C
- ♦ stabilité électrochimique : fenêtre de stabilité supérieure au domaine de fonctionnement défini par les réactions d'électrode (limite anodique $> 4.5 \text{Volts/Li}$), afin d'éviter l'augmentation des résistances d'interface qui peut nuire aux performances de la batterie
- ♦ stabilité de l'interface formée avec l'électrode de lithium
- ♦ absence de conductivité électronique ($\sigma_e < 10^{-12} \text{ S.cm}^{-1}$), afin de limiter les risques d'autodécharge du générateur, ce qui implique l'emploi d'un polymère isolant électronique
- ♦ stabilité thermique
- ♦ tenue mécanique, propice à écarter le risque de court-circuit entre les deux électrodes
- ♦ nombre de transport cationique t_{Li^+} élevé, si possible supérieur à 0.5

Les électrolytes polymères utilisés à ce jour dans le domaine envisagé du stockage de l'énergie résultent de compromis parmi les critères requis sus mentionnés.

A l'heure actuelle, ils sont classés selon deux grandes familles : les complexes solides polymère/sel et les électrolytes "hybrides".

I.4.2 - les complexes organo-minéraux

Le concept repose sur la dissociation de sels de lithium et la solvation des cations par des sites basiques (au sens de Lewis) présents dans le motif de répétition du polymère tels que l'oxygène ou bien l'azote qui possèdent des paires électroniques non liantes. Dès 1980, à

l'origine de cette idée et dans le cadre des Accumulateurs à Electrolyte Polymère, M. Armand (7) contribua au développement d'électrolytes solides à réseau solvant, de type poly(éther), en particulier, le poly(oxyéthylène)(POE) linéaire de haute masse moléculaire, dont le monomère est (-CH₂CH₂O-). Il figure parmi les meilleurs candidats pour l'obtention d'une forte conduction ionique, étant donné ses facultés à former des complexes de coordination stables avec un grand nombre de sels de métaux alcalins.

Néanmoins, l'inconvénient majeur de cette classe d'électrolytes est leur tendance à température ambiante à cristalliser (POE cristallisé) ou à former des complexes cristallisés hélicoïdaux et de stoechiométrie bien définie (8). Des conductivités acceptables sont obtenues pour des températures supérieures au point de fusion des cristallites de POE ($T_f \sim 65^\circ\text{C}$), du complexe cristallisé POE/sel. Cette observation orienta très tôt les travaux vers l'obtention de nouvelles structures macromoléculaires amorphes. En effet, ce sont les zones amorphes de l'électrolyte qui contribuent à la conduction. Parmi les exemples actuels les plus significatifs, nous retiendrons le suivant POE-[LiN(CF₃SO₂)₂]_n ($n = 0.125$)($T_f = 53^\circ\text{C}$) qui utilise le trifluorosulfonimide de lithium comme plastifiant et présente de ce fait un large domaine de compositions amorphes et une conductivité ionique $\sigma_i \approx 1 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 25°C (9), contre $10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ pour les électrolytes traditionnels à base de POE.

Toutefois la stabilité électrochimique de tels électrolytes demeure le critère le plus difficile à satisfaire dans le cadre de générateurs à haute tension de fonctionnement, centrée autour de 4 Volts/Li⁰. A ce jour, l'optimisation du domaine d'électro-stabilité de tels électrolytes conduit à une limite anodique repoussée à 3.9 V (vs. Li/Li⁺) (10), tension au delà de laquelle la décomposition anodique apparaît irréversible. Celle-ci a été attribuée par J.M. North et *al.* (11) à une oxydation du polymère entraînant sa dégradation.

I.4.3 - Les électrolytes "hybrides"

La plupart des recherches récentes se sont attachées à l'étude de ces électrolytes polymères non conventionnels. L'appellation hybride s'accorde à définir, selon la nomenclature, une combinaison d'une phase polymère et d'une phase liquide. Ils sont classés en deux groupes :

- les électrolytes conducteurs plastifiés par une phase liquide

- les électrolytes conducteurs plastifiés par une phase liquide
- les électrolytes liquides encapsulés (au sens macroscopique) dans une matrice polymère "passive", c'est à dire jouant un rôle négligeable, voire inexistant dans la conduction des ions Li^+

Ces électrolytes ont la particularité de combiner avantageusement les propriétés mécaniques des électrolytes polymères et les caractéristiques de conduction à température ambiante des électrolytes liquides. Nous nous attacherons dans le prochain chapitre, à l'étude d'électrolytes issus de la seconde catégorie.

Bibliographie du 1^{er} Chapitre

- (1) K.M. Abraham, *Electrochim. Acta*, **38(9)**, 1233 (1993)
- (2) T. Osaka, S. Komaba, *Abstract in '1st France-Japan workshop on lithium batteries'*, Paris (1997)
- (3) R. Koksang, J. Barker, H. Shi, M. Y. Saïdi, *Solid State Ionics*, **84**, 1 (1996)
- (4) M. Gauthier, A. Bélanger, P. Bouchard, B. Kapfer, S. Ricard, G. Vassort, M. Armand, J.Y. Sanchez, L. Krause, *J. Power Sources*, **54(2)**, 163 (1995)
- (5) D. Fauteux, A. Massucco, M. McLin, M. Van Buren, J. Shi, *Electrochim. Acta*, **40(13-14)**, 2185 (1995)
- (6) J. M. Tarascon, A.S. Gozdz, C. Schmutz, F. Shokoohi, P.C. Warren, *Solid State Ionics*, **86-88**, 49 (1996)
- (7) M. Armand, J.M. Chabagno, M.J. Duclot, *Fast Ion Transport in Solids*, eds. P. Vashista, J.N. Mundy, G.K. Shenoy, Elsevier North Holland, New York, p. 131 (1979)
- (8) J.M. Chabagno, *Thèse de l'Université de Grenoble* (1980)
- (9) M. Armand W. Gorecki et R. Andréani, *Proceeding in '2nd International Meeting on Polymer Electrolytes'*, ed. B. Scrosati, Elsevier New York, p. 91 (1990)
- (10) F. Alloin, J.Y. Sanchez, M. Armand, *J. Electrochem. Soc.*, **141(7)**, 1915 (1994)
- (11) J.M. North, C.A. Sequeira, A. Hooper, B.C. Tofield, *Extended Abstracts in 'International Meeting on Lithium Batteries'*, Rome (1982)

2^{ème} Chapitre

Electrolytes polymères à conduction Li^+

II.1 - Aperçus des travaux antérieurs sur les électrolytes polymères hybrides

La clé au développement d'électrolytes polymères présentant une conductivité ionique approchant celle de leur homologue liquide ($\sigma_i \approx 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 25°C) consiste à optimiser la concentration et la mobilité des porteurs de charges libres dans un environnement hautement solvantant. Parmi les facteurs importants susceptibles de conditionner la mobilité des porteurs, figure le caractère amorphe de la morphologie (mentionné dans le chapitre précédent). En second lieu, la théorie relative à la conduction ionique dans les polymères en général, repose sur le concept de dynamique des segments de chaînes. Or une causalité existe entre la mobilité et la température de transition vitreuse T_g : plus faible sera ce paramètre, meilleure sera la mobilité. Il conviendrait donc d'abaisser T_g : dans cet optique, différentes approches ont été et sont adoptées dans la littérature, telle que l'ajout de "plastifiants" liquides à l'électrolyte polymère.

En effet, il est possible d'accroître la flexibilité des chaînes macromoléculaires par addition de certaines substances de faible poids moléculaire, appelées plastifiants, qui en s'insérant entre les chaînes et en les écartant, affaiblissent les interactions intermoléculaires, formant une matière plastique. C'est la plastification dite externe, destinée à rendre les polymères plus plastiques, plus souples et par suite moulables pour des fins techniques. Les plastifiants liquides sont choisis, en général, en fonction de divers critères : compatibilité chimique avec le polymère, non-volatilité (stabilité dans le temps), non-toxicité, miscibilité à long terme, faible viscosité.

La plastification convertit alors le matériau polymère initial semi-cristallin en un matériau amorphe, abaissant la barrière de potentiel limitative de la conduction des ions. Ainsi, plusieurs auteurs préparèrent des électrolytes à base de poly(oxyéthylène) (linéaire, de masse molaire élevée) POE-(LiX)_n, plastifiés par une solution de carbonate de propylène (CP) et/ou de carbonate d'éthylène (CE)(1). Un gain de conductivité fut en effet observé à température ambiante mais au détriment de la stabilité dimensionnelle et de la tenue mécanique des films qui s'avèrent collants et difficiles à manipuler. Cette limitation vient du fait que le poly(oxyde d'éthylène) est soluble à température ambiante dans le carbonate de propylène et dans le mélange CE/CP.

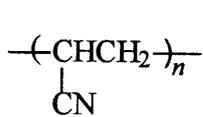
Le développement de ces derniers se poursuit néanmoins de nos jours (2), relatif à

l'influence de tels plastifiants sur le complexe (POE)₉LiCF₃SO₃. Une conductivité ionique, trois à quatre fois plus élevée que celle du complexe, a été atteinte mais aucune observation n'a été mentionnée concernant la tenue mécanique de tels électrolytes.

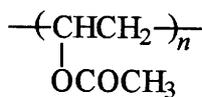
Dans le cadre de notre projet industriel avec le CNET, le choix de l'électrolyte polymère hybride s'est porté sur "l'encapsulation" de microdomaines d'électrolyte liquide dans une matrice polymère thermoplastique et non conductrice, insoluble à température ambiante dans cet électrolyte, en l'occurrence le polyacrylonitrile. Il se base sur les travaux antérieurs d'autres équipes, explicités ci-dessous.

A l'origine de ce concept, en 1975, Feuillade et ses collaborateurs (3) proposèrent pour des batteries de type Li/CuS, l'utilisation de gels thermoplastiques à base de poly(acrylonitrile) (PAN) ou de polyvinylformal (PVF), et des membranes macromoléculaires réticulées (de structure tridimensionnelle), gonflées par un sel de lithium NH₄ClO₄ dissous dans un solvant aprotique, le carbonate de propylène.

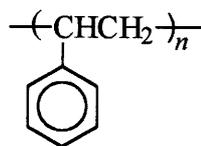
Dès 1981, les premiers matériaux hybrides à caractère filmogène, ont été développés par Watanabe (4,5), à partir d'une matrice polymère, de carbonate d'éthylène (CE) et de perchlorate de lithium LiClO₄. Il tenta de préparer des films hybrides en testant différents types de polymères thermoplastiques commerciaux tels le poly(acrylonitrile), le poly(méthacrylate de méthyle)(PMMA), le polystyrène, le poly(chlorure de vinyle)(PVC), le poly(acétate de vinyle)(PVAc) ou encore des polymères fluorés tels le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF). Leurs structures respectives sont illustrées sur la figure ci-dessous :



polyacrylonitrile



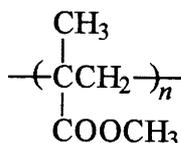
poly(acétate de vinyle)



polystyrène



poly(chlorure de vinyle)



poly(méthacrylate de méthyle)

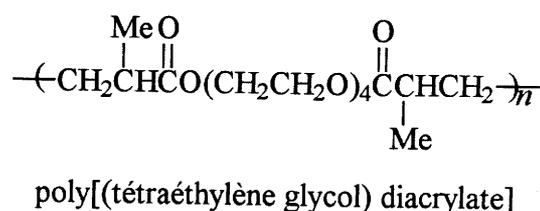
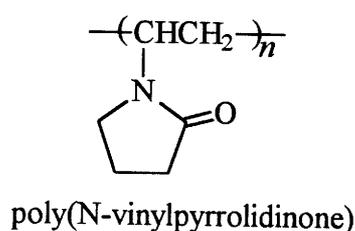


poly(fluorure de vinylidène)

Cependant, des films amorphes et homogènes pour lesquels le sel et le plastifiant étaient dispersés à l'échelle moléculaire, furent obtenus seulement avec le PAN et le PVDF. Une teneur élevée en polymère ($\geq 50\%$ molaire) fut nécessaire à l'obtention de ces films, dans le cas du plastifiant CE seul. En deçà, une séparation de phases fut observée (cristallisation du CE). Dans le meilleur des cas, les conductivités atteignent $2.1 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ et $6.2 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 25°C , respectivement pour les compositions molaires optimisées $36.6\% \text{ CE}/50.7\% \text{ PAN}/12.7\% \text{ LiClO}_4$ et $19\% \text{ CE}/56.7\% \text{ PVDF}/24.3\% \text{ LiClO}_4$. Il démontra également (5) que la conductivité ne dépend pas de la concentration en sel mais du rapport solvant:sol. Ainsi, la conductivité est de $2.11 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ si $\text{CE}:\text{Li}^+ = 2.3$ et de $\sim 10^{-7}-10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ si $\text{CE}:\text{Li}^+ = 0.5$.

Tsuchida (6) et Nagatomo (7) préparèrent également des électrolytes solides à base de PVDF comme matrice polymère et d'une solution de LiClO_4 dissous dans du carbonate de propylène seul. Des conductivités allant de $4 \cdot 10^{-6}$ à environ $5 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ furent alors mesurées, proportionnellement à la teneur en sel (10%-40% molaire).

L'équipe américaine composée d'Abraham et d'Alamgir (8,9,10,11) contribua activement par la suite au développement de membranes hautement conductrices ($\sigma_i > 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 20°C), en abaissant de façon significative la teneur en polymère autour de 20% molaire. Dans cette optique, ils envisagèrent l'utilisation de mélanges binaires des deux plastifiants CE/CP. Différentes matrices polymères ont été testées, à savoir le poly(acrylonitrile) (PAN) et deux nouveaux polymères commerciaux, le poly(N-vinyl pyrrolidone)(PVP) et le poly[(tétraéthylène glycol) diacrylate] (PEGDA) dont les structures respectives sont représentées ci-dessous :



Des électrolytes solides homogènes sont alors réalisables pour des teneurs spécifiques de chacun des constituants en présence. Ainsi, ils établirent des diagrammes de phase ternaire dans le cas d'électrolytes PAN / LiX / CE+CP ($X = \text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2, \text{LiAsF}_6, \text{LiClO}_4$) pour lesquels il existe une teneur critique en sel, variable selon l'anion, en dessous de laquelle des films homogènes sont synthétisables. Au delà de ce seuil, le mélange demeure hétérogène.

Les électrolytes à base de PVP ou de PEGDA sont élaborés par réticulation des

monomères, respectivement le vinylpyrrolidone et le tétraéthylène glycol diacrylate (TEGDA). Celle-ci est réalisable dès la température ambiante par irradiation sous lumière UV ($\lambda = 365\text{nm}$). La réticulation qui renforce les propriétés mécaniques, diminue légèrement la conductivité dans la mesure où elle restreint les mouvements de chaînes.

Le tableau ci-dessous résume les principaux électrolytes développés à partir du PAN et pour lesquels la température de synthèse fut fixée à 120°C.

<i>Electrolytes à base de PAN (Composition molaire)</i>	<i>Conductivité ionique optimisée à 20°C, $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$</i>
21 PAN-38 CE/33 CP-8 LiClO ₄	$1.7 \cdot 10^{-3}$
16 PAN-68 PC-16 LiClO ₄	$8.6 \cdot 10^{-4}$
21 PAN-38 CE/33 CP-8 LiAsF ₆	$2 \cdot 10^{-3}$
20.6 PAN-61 CE/13.2 CP/5.2 LiAsF ₆	$0.77 \cdot 10^{-3}$
20.6 PAN-61 CE/13.2 CP-5.2 LiCF ₃ SO ₃	$1.1 \cdot 10^{-3}$
20.6 PAN-61 CE/13.2 CP-5.2 LiBF ₄	$0.35 \cdot 10^{-3}$
17 PAN-64 CE/14 CP-5 LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	$1.8 \cdot 10^{-3}$
17 PAN-43 CE/37 CP-3 LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	$1.6 \cdot 10^{-3}$

<i>Electrolytes à base du PVP ou du PEGDA (Composition molaire)</i>	<i>Conductivité ionique optimisée à 20°C, $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$</i>
25 PVP-35 CE/30 CP-10 LiCF ₃ SO ₃	$4 \cdot 10^{-4}$
3 PEGDA-68CE/15 CP-14 LiClO ₄	$4 \cdot 10^{-3}$

Le réseau polymère, les proportions relatives des solvants en présence, les caractéristiques physico-chimiques des solvants, le type de sel, sont autant de facteurs qui conditionnent la conductivité des ions.

De meilleures conductivités semblent être obtenues dans le cas d'anions présentant une plus grande délocalisation de la charge : $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^- > \text{AsF}_6^- > \text{ClO}_4^- > \text{CF}_3\text{SO}_3^-$.

D'autres travaux ont été entrepris par l'équipe italienne de Scrosati (12), qui synthétisa des électrolytes à base de poly(acrylonitrile) et de solvates de lithium (mélange CP-CE, γ -butyrolactone ou mélange γ -butyrolactone-CE).

De nombreux plastifiants du polyacrylonitrile font à ce jour l'objet de nombreuses études dans le cadre des électrolytes hybrides. Ces solvants ainsi que certaines de leurs propriétés physico-chimiques sont rappelés dans le tableau 1 suivant :

Composant	Constante diélectrique ϵ_r	Viscosité à 25°C (cP)	Point d'ébullition (°C)	Point de fusion (°C)	Réf.
Carbonate d'éthylène (CE)	89.6	1.85 (40°C)	238	39.5	8-12
Carbonate de propylène (CP)	63.8	2.53	240	-55	8-12
Carbonate de butylène (CB)	53	3.2	240	-53	13
3-Methyl-2-oxazolidinone (MEOX)	78	2.5	87-90/1 mm	15	13
γ -butyrolactone (BL)	39.1	1.75	206	-42	12,14
N,N-diméthylformamide (DMF)	36.7	0.80	153	-61	14
Diméthyl sulfoxyde (DMSO)	46.7	2	189	18	14
Sulfolane (SL)	44.5	10.28(30°C)	197	34	14

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques des solvants couramment utilisés en tant que plastifiants dans les électrolytes hybrides

L'emploi ou l'ajout de solvants de faible viscosité, favorise l'obtention de meilleures conductivités, à température ambiante. Ainsi, récemment Peramunage et *al.* (13) obtinrent des gains de conductivité par l'emploi de mélanges ternaires de solvants aprotiques comme plastifiants du PAN. En effet, il semble que le paramètre viscosité soit le facteur prioritaire qui conditionne la conductivité ionique.

II.2 - Choix des composants de l'électrolyte polymère hybride

II.2.1 - Choix de la matrice polymère : le PAN

Au vu des considérations précédentes, il nous a semblé que les électrolytes à base de PAN étaient de bons candidats pour le développement de générateurs "tout solide", en raison

notamment des conductivités annoncées et de leur propriété filmogène. De plus, le PAN n'est pas toxique. Ce polymère est d'ailleurs utilisé pour donner des fibres textiles (ORLON).

Au critère de conductivité, s'ajoute le critère non moins négligeable de la stabilité électrochimique du polymère. L'émergence des cathodes à haut potentiel nécessite l'utilisation de membranes stables en oxydation, au contact de celles-ci, à des potentiels élevés (≥ 4.5 Volts) requis pour la charge des cellules. Contrairement aux gels à base de polyéthers ou encore de PMMA (poly(méthacrylate de méthyle), le poly(acrylonitrile) serait à priori, plus résistant à l'oxydation. A ce propos, soulignons que J.F. Fauvarque (15) étudia l'influence du polymère gélifiant (PAN, PMMA et POE) sur la stabilité des gels en oxydation ; il observa dans le cas du système polymère/CE/LiTFSI une limite de stabilité anodique supérieure dans le cas du PAN. Par ailleurs, Croce et *al.* (12) reportèrent pour leur électrolyte de composition molaire 16 PAN / 4.5 LiAsF₆ / 56.5 CE / 23 CP, que l'addition de PAN dans l'électrolyte liquide, semble influencer la cinétique d'oxydation de l'électrolyte, sans toutefois nuire à son application potentielle.

II.2.2 - Choix de l'électrolyte liquide : LiPF₆ dans le mélange CE / CP

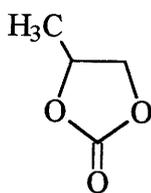
La stabilité anodique de l'électrolyte est limitée par l'oxydation de l'anion. Cette limite est repoussée vers les hauts potentiels (> 4 Volts) dans le cas d'anions polyatomiques. Celle-ci est reportée dans la littérature (16) suivant l'ordre : ClO₄⁻ > AsF₆⁻ > PF₆⁻, BF₄⁻ > CF₃SO₃⁻ > AlCl₄⁻. La limite cathodique du domaine d'électro-stabilité imposée quant à elle par la réduction de l'anion est repoussée selon l'ordre établi suivant : PF₆⁻ > AsF₆⁻ > ClO₄⁻, BF₄⁻, CF₃SO₃⁻. En raison des caractères toxique de LiAsF₆ et explosif de LiClO₄ en présence de solvants organiques, l'utilisation de ces sels à l'échelle industrielle est à priori exclue. Le choix du sel s'est porté sur l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF₆). Par ailleurs, à l'époque où débutaient nos travaux, ce sel n'avait à notre connaissance jamais été envisagé dans les électrolytes hybrides.

II.3 - Synthèse des électrolytes PAN / LiPF₆ / CE-CP

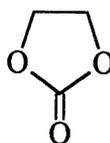
Les produits utilisés pour la préparation de ces électrolytes sont les suivants :

- Poly(acrylonitrile) (Aldrich)
(masse moléculaire moyenne en poids $M_w = 1.5 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$)
(T_g 85°C, T_f 317°C, constante diélectrique $\epsilon_r = 3.1$)
- Carbonate d'éthylène C₃H₄O₃ (Fluka, > 99%)
- Carbonate de propylène C₄H₆O₃ (Aldrich, 99.7%)
- Hexafluorophosphate de lithium LiPF₆ (Aldrich, 99.99%)

Les structures moléculaires des plastifiants sont rappelées ci-dessous :



Carbonate de propylène



Carbonate d'éthylène

Le polymère est séché sous vide à 60°C pendant 48 heures. Tous les produits de départ sont conservés sous atmosphère desséchée d'argon. Dans un premier temps, la quantité requise de sel est dissoute à température ambiante dans le mélange des deux solvants, auquel est ajouté par la suite le PAN. Le mélange est agité à température ambiante afin d'assurer un mouillage préalable du polymère ; il est alors disposé dans un chauffe-ballon préchauffé à 105-110°C sous constante agitation, jusqu'à l'obtention d'un gel transparent et homogène. La solution hautement visqueuse est alors coulée à chaud entre deux plaques de verre recouvertes de films de Téflon. Sur l'une des plaques sont fixées des cales afin de contrôler l'épaisseur des films. Après refroidissement, des films d'épaisseur de 100µm sont formés. Toute la procédure est réalisée en boîte à gants où les films sont stockés jusqu'à leur utilisation.

Un soin est apporté dans le maintien de la température de synthèse en deçà de 120°C afin d'éviter la dégradation thermique du polymère. Afin de diminuer la viscosité des solutions à couler pour un meilleur affinement de l'épaisseur (50-75µm), certains auteurs (13, 17) les chauffèrent à 135°C, voire 140°C pendant 30 minutes.

Tout en abaissant de façon significative la teneur en PAN dans l'optique d'un gain de conductivité, nous conservons des films de bonne stabilité dimensionnelle. Différents essais ont montré qu'une teneur en PAN égale à 20% molaire est suffisante pour l'obtention de cette stabilité dans le cas d'électrolytes contenant un mélange approprié des deux solvants, à savoir CE:CP \leq 60:40, CE:CP étant la composition massique respective en plastifiants.

Lorsque la teneur en carbonate d'éthylène augmente au delà du rapport CE:CP = 60:40, la rigidité du film décroît. De plus, ces derniers électrolytes riches en CE sont insatisfaisants en raison de leur tendance à cristalliser autour de la température ambiante. En effet, si l'échantillon est stocké à long terme à température ambiante ($\sim 20^\circ\text{C}$), une séparation de phases dans le mélange commence à apparaître. Il est alors nécessaire d'accroître la teneur en PAN au delà de 20% afin d'éviter cette cristallisation.

Dans le cas d'un électrolyte pur en carbonate de propylène, aucune gélification n'est observée, ce qui suggère que le carbonate de propylène pris individuellement n'est pas un plastifiant du poly(acrylonitrile).

Les électrolytes obtenus sont homogènes, transparents ou légèrement opaques selon la teneur respective des deux solvants en présence :

- un mélange pur en carbonate d'éthylène conduit rapidement à une solubilisation du polymère, dès 90°C . Les membranes sont transparentes.
- l'ajout de carbonate de propylène nécessite une température de chauffe supérieure (110°C), ce qui entraîne au cours du chauffage une coloration légèrement jaune de la solution. Il s'ensuit des films translucides, d'aspect légèrement "laiteux" et dont le caractère est accentué pour des teneurs élevées en carbonate de propylène (CE:CP $<$ 50:50). Selon certains auteurs (13, 17), une amorce de la dégradation thermique du polymère pourrait être à l'origine de cette coloration; nous pensons plutôt que la réaction la plus probable serait une légère décomposition du carbonate de propylène. En effet, une étude récente sur la synthèse et la stabilité chimique de LiPF₆ dans des mélanges organiques CE/CDM (carbonate de diméthyle) et CP/CDM (18), établit que l'ajout de ce sel dans de tels mélanges, tend à dégrader les solvants carbonatés cycliques, en particulier le carbonate de propylène, pour former des espèces polymérisées. Ce phénomène, d'origine non photochimique, est accentué par une augmentation de la concentration en sel et de la température.

II.4 - Caractérisation des électrolytes PAN / LiPF₆ / CE-CP

Par souci de clarté, nous avons divisé ce paragraphe en trois sections : (i) Techniques expérimentales, (ii) Commentaires sur les mécanismes de conduction ionique et (iii) Résultats et discussion.

II.4.1 - Techniques expérimentales de caractérisation

II.4.1.1 - Caractérisations thermiques par Calorimétrie Différentielle à Balayage

Cette étude a été menée par analyse Calorimétrique Différentielle à Balayage (DSC, differential scanning calorimetry) et par analyse thermogravimétrique (ATG).

Le but de cette étude était de s'assurer du domaine de stabilité thermique de nos électrolytes et d'accéder à certains de leurs paramètres caractéristiques : la température de transition vitreuse (glassy transition temperature) T_g et la température de fusion T_f dans le cas d'électrolytes semi-cristallins.

♦ Définition de la température de transition vitreuse T_g

La transition vitreuse est un phénomène de frontière qui marque une brusque variation de nombreuses propriétés physiques d'un polymère, ou électrolyte polymère, amorphe ou semi-cristallin. Elle est une transition du second ordre car elle engendre une discontinuité brutale du coefficient d'expansion volumique α et de la capacité calorifique C_p , en fonction de la température. Au-dessous de la température de transition vitreuse, les réarrangements conformationnels (rotation interne) des chaînes macromoléculaires du polymère deviennent très lents. Lors du passage à la transition, certains mouvements de chaîne apparaissent localement par suite de rotations des segments adjacents de chaînes situées dans les domaines amorphes. Ces déformations locales qui peuvent correspondre à un ou plusieurs motifs monomères, entraînent une augmentation de la capacité calorifique C_p ou chaleur spécifique du système, définie par la relation

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1)$$

C'est cette variation de chaleur qui permet de déterminer T_g par DSC. Très au-dessus de celle-ci, les possibilités de repliement et d'extension des chaînes augmentent et l'on assiste au passage à un état "fluide", dont la viscosité extrêmement élevée décroît progressivement avec la température. La flexibilité des chaînes, la taille et la polarité des groupes latéraux, les interactions moléculaires et la plastification constituent les principaux paramètres influençant la valeur de la température de transition vitreuse.

♦ *Procédure d'analyse*

Les mesures calorimétriques à basse température et thermogravimétriques ont été réalisées à l'Institut, à l'aide d'un appareillage PERKIN-ELMER 7 Series Thermal Analysis System et d'une balance de type SETARAM, respectivement. En effet, l'appareillage DSC utilisé pour l'étude des échantillons à très basse température, ne permet pas un enregistrement simultané du thermogramme de perte de masse. La caractérisation thermique à haute température est possible grâce à un appareil couplé DSC/ATG de type SETARAM.

Le principe de la DSC consiste à enregistrer simultanément les différences enthalpiques entre l'échantillon et une référence (capsule vide), soumis au même cycle de balayage en température.

L'échantillon est disposé dans une capsule en aluminium, en boîte à gants (marque Euraglas), sous atmosphère sèche d'argon. Il est conservé sous argon jusqu'à ce que la capsule soit scellée en extérieur le plus rapidement possible. La capsule est alors déposée à l'intérieur d'une enceinte étanche remplie d'azote. Chaque échantillon est soumis à un programme de chauffe, de -130°C à 60°C avec une vitesse de 10°C/mn, sous hélium. Au cours de la thermogravimétrie, on enregistre la perte de masse en fonction de la température. L'échantillon est placé dans un creuset en alumine; le cycle de balayage en température est le suivant : 20°C à 160°C, à une vitesse de 4°C/mn, sous argon U.

II.4.1.2 - Mesures conductimétriques

♦ *Mesure de conductivité par spectroscopie d'impédance complexe*

La méthode de mesure retenue pour la détermination des propriétés de conduction est celle des impédances complexes.

La conductivité d'un échantillon se définit par la relation habituelle,

$$\sigma = \frac{1}{R_v} \frac{e}{S} \quad (2)$$

R_v représentant la résistance volumique de l'électrolyte, e et S étant respectivement l'épaisseur et la surface de l'échantillon.

Le principe de la mesure consiste à déterminer R_v . Pour ce faire, on utilise une cellule de conductivité symétrique électrode/électrolyte/électrode dont les électrodes sont bloquantes aux ions, c'est à dire qu'aucune réaction chimique (corrosive) ni électrochimique n'est possible entre les espèces mobiles, cations et anions, de l'électrolyte et l'électrode.

La procédure de mesure est la suivante : une tension sinusoïdale $V = V_0 \exp(j\omega t)$ est appliquée à la cellule, afin de s'affranchir du phénomène de polarisation aux électrodes. Cette tension est de faible amplitude (typiquement 50mV) pour rester dans le domaine de réponse linéaire du système. Le courant traversant la cellule est alors mesuré : $I = I_0(\omega) \exp(j\omega t)$, la réponse du système étant sinusoïdale et de même pulsation ω . On en déduit alors l'impédance complexe $Z(\omega)$ du système :

$$Z(\omega) = \frac{V_0}{I_0(\omega)} = Y^{-1}(\omega) \quad (3)$$

$Y^{-1}(\omega)$ étant l'admittance complexe.

Dans une gamme de fréquences, f , on enregistre le spectre d'impédance complexe de la cellule. L'impédance complexe peut alors se mettre sous forme cartésienne,

$Z(\omega) = Z_r(\omega) + j Z_{im}(\omega)$, dont les variations en fonction de ω ($\omega = 2\pi f$) sont représentables dans un plan orthonormé appelé plan complexe de Nyquist. L'intérêt d'une telle représentation réside dans la comparaison quasi immédiate avec les circuits électriques de base (capacité C , circuit RC série ou parallèle).

Dans le cas d'électrodes bloquantes, le conducteur ionique peut être schématisé par le circuit électrique équivalent théorique le plus généralement admis (19) représenté en figure 1.

Dans ce circuit, la résistance R_v ou résistance volumique de l'électrolyte, rend compte de la migration des ions. Quant à la capacité C_g ou capacité géométrique, elle traduit la relaxation diélectrique ou perte diélectrique de l'électrolyte due à la polarisation des chaînes polymères immobiles. Les capacités C_i ou capacités d'interface représentent l'effet de polarisation des ions aux interfaces électrode/électrolyte. La valeur de la résistance de l'échantillon est déterminée par l'intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses.

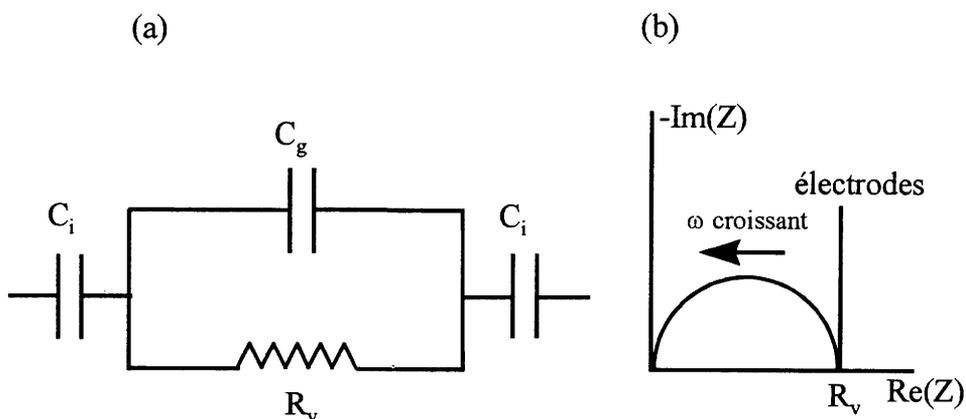


Figure 1 : Circuit électrique équivalent (a) et diagramme de Nyquist (b) pour un électrolyte conducteur ionique idéal

♦ Dispositif de mesure

L'unité de conductivité est constituée de deux cylindres mobiles en acier inoxydable de diamètre 6 mm, vissés dans un corps en téflon (ou PTFE, polytétrafluoroéthylène) entre lesquels est disposé un disque d'électrolyte d'épaisseur contrôlée ($e = 900-1000\mu\text{m}$). La cellule est assemblée en boîte à gants sous argon.

La méthode de mesure est mise en oeuvre à l'aide d'un analyseur en fréquence à réponse automatique de type Solartron 1260. Pour chaque température, un spectre d'impédance est tracé dans une plage de fréquences comprise entre 1 MHz et 1 Hz. Le pas de rampe manuel en température est de 5°C , l'incertitude sur la température étant très largement inférieure au degré ($\Delta T = \pm 0.2^\circ\text{C}$). En effet, pour chaque température, un spectre d'impédance fut enregistré après un délai de stabilisation d'au moins 30 minutes.

II.4.1.3 - Mesures mécaniques

Pour rendre compte de l'état mécanique, à température ambiante, de l'électrolyte polymère hybride (rigidité, transition d'états), nous avons eu recours à la méthode expérimentale la plus couramment utilisée, la DMA (Dynamic Mechanical Analysis). Elle consiste à appliquer au matériau une contrainte de forme sinusoïdale $\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t)$ où ω représente la fréquence de sollicitation et σ_0 l'amplitude, et d'en mesurer la réponse en déformation. Si le matériau est viscoélastique, la déformation ε qui en découle sera définie par

la relation $\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t + \delta)$ où δ représente le déphasage angulaire ou l'angle de perte. De ces mesures dynamiques, il est alors possible de définir deux modules de Young dynamiques : le module de conservation E' et le module de perte E'' . Pour ce faire, nous avons réalisé des essais en compression entre deux plaques métalliques circulaires parallèles sur un disque d'électrolyte suffisamment épais ($e = 900-1000\mu\text{m}$).

II.4.1.4 - Diffraction des rayons X

Le détail de la technique est reporté ultérieurement au paragraphe B.1.1. L'acquisition des diffractogrammes a été effectuée en mode continu avec un temps de comptage de 1 s.

II.4.2 - Commentaires sur les mécanismes de conduction dans les électrolytes polymères hybrides

La conductivité électrique σ d'un matériau résulte de la somme de deux contributions, la conductivité ionique (σ_i) et la conductivité électronique σ_e . Cette dernière est négligeable dans la famille des électrolytes polymères hybrides que nous étudions. Watanabe (4) et ses collaborateurs mesurèrent une valeur de conductivité électronique inférieure à $10^{-11} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 25°C. Il s'ensuit que la conductivité totale d'un électrolyte est la somme des conductivités ioniques, anionique (σ_-) et cationique (σ_+). La fraction de courant transportée par chaque type d'ion est caractérisée par le nombre de transport de l'ion considéré,

$$t_+ = \frac{\sigma_+}{\sigma_i} \text{ et } t_- = \frac{\sigma_-}{\sigma_i} \quad (4)$$

t_+ et t_- étant respectivement nommé nombre de transport cationique et anionique.

Dans le cadre de l'application envisagée, la connaissance de la contribution du cation dans le transport du courant électrique est essentielle dans la mesure où les réactions d'oxydo-réduction mises en jeu contribuent à l'échange exclusif des cations (Li⁺) à l'interface électrolyte/électrode, les anions ne servant qu'à maintenir l'électroneutralité des charges. Cependant, les anions étant peu ou pas solvatés (interaction anion-solvant faible), leur contribution au courant n'en est que plus exacerbée.

La détermination de ce paramètre a été largement entreprise dans la littérature mais sa mesure dans un électrolyte est actuellement délicate et sujet à controverse, sa valeur variant entre 0.4 et 0.7, selon la nature du sel (taille de l'anion), sa concentration et la technique de mesure utilisée (12,20). Les valeurs du nombre de transport cationique pour les électrolytes hybrides à base de PAN sont généralement supérieures à celles mesurées pour les électrolytes secs à base de POE pour lesquels il est reporté des valeurs comprises entre 0.2 et 0.4 (21).

Les phénomènes de transport de charges par migration électrique et par diffusion (sous un gradient de concentration) sont à l'origine de la conduction des ions. Cette conduction est généralement très dépendante de la température T et de l'état cristallin ou amorphe de l'électrolyte. Deux types de comportement sont alors généralement observés dans les électrolytes inorganiques ou polymères. Ils sont exprimés par les deux lois de conductivité reportées ci-dessous.

♦ Loi de conductivité de type Arrhénus

Cette loi, observée dans le cas des électrolytes solides cristallisés, est généralement décrite sous le formalisme :

$$\sigma \text{ ou } \sigma T = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (5)$$

où E_a représente une énergie d'activation, σ_0 un facteur pré-exponentiel proportionnel à la concentration en porteurs de charges libres et k_B la constante de Boltzmann.

♦ Loi de conductivité de type V.T.F. (Vogel-Tamman-Fulcher)

Cette loi, encore appelée loi du volume libre, est rencontrée dans le cas d'électrolytes amorphes ou semi-cristallins. Elle est généralement écrite sous la forme :

$$\sigma = \frac{A}{T^{1/2}} \exp\left(\frac{-E_a}{k_B(T - T_0)}\right) \quad (6)$$

où E_a est une pseudo-énergie d'activation, A un terme pré-exponentiel proportionnel à la concentration des porteurs de charges et T_0 , une température caractéristique du seul matériau inaccessible par la mesure, à la différence de T_g qui est liée à l'échelle de temps utilisée par l'expérimentateur. T_0 est dénommée *température idéale de transition vitreuse* et se situe généralement environ à 25K - 45K en dessous de T_g dans le cas de nombreux complexes sel-polymère, dont la valeur de T_g est quelques dizaines de Kelvin en dessous de 0°C.

Bien que cela n'ait pas été clairement reporté par les auteurs antérieurs, l'équation (n°6) dérive des lois de conductivité traduisant les mécanismes de conduction de type polaronique dans les solides amorphes (22). Elle dérive en fait de l'équation de Stokes :

$$\mu = \frac{e}{6\pi r \eta} \quad (7)$$

Elle fait intervenir la viscosité η de l'électrolyte polymère, μ , $|q|$ et r étant respectivement la mobilité, la charge et le rayon ionique du porteur (en supposant une seule espèce mobile). La loi V.T.F fait appel au concept du volume libre (23). Par définition, le volume libre représente l'espace inoccupé qui existe entre les macromolécules. Dans un polymère amorphe, cet espace résulte du compactage incomplet des chaînes parce qu'elles sont en conformation statistique (pelote statistique). Le volume libre décroît régulièrement avec la température jusqu'à une certaine limite, la température de transition vitreuse. En dessous de celle-ci, le volume libre reste constant. La théorie du volume libre suggère que, dans un polymère amorphe, la diffusion n'est pas un processus activé comme dans le cas des solides cristallisés mais découle de la redistribution du volume libre autour de l'entité diffusante pour des températures $T > T_g$. Des approches mathématiques dans ce sens ont été développées pour rendre compte de certaines propriétés physiques telles que la viscosité η des sels fondus et la conductivité.

Cette loi V.T.F. a été et est très largement utilisée pour expliquer la conductivité dans les électrolytes polymères à base de POE (24). Berthier et ses collaborateurs (25) démontrèrent par RMN que le transport des ions a lieu seulement dans les domaines amorphes de l'électrolyte.

Depuis l'avènement des électrolytes polymères hybrides dans le domaine des conducteurs ioniques, très récents sont les travaux qui visent à la compréhension des mécanismes de

conduction. Il a, par exemple, été observé par Watanabe et *al.* (5) que la mobilité des ions Li⁺ dans de tels électrolytes polymères ne peut pas être déduite simplement de l'équation de Stokes (n°7) qui fait intervenir la viscosité η de l'électrolyte polymère.

Bohnke et *al.* (26) observèrent en effet que la conductivité ionique ($\approx 2.3 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 25°C) dans des électrolytes PMMA / LiClO₄ / CP, n'était guère influencée par la viscosité des solutions pour des teneurs croissantes en PMMA.

L'inapplicabilité de la loi de Stokes confirme que l'incorporation du polymère ne conditionne pas directement le mouvement des ions au sein de l'électrolyte et de ce fait que le processus de transport des ions Li⁺ est découplé de la viscosité macroscopique, cette dernière étant conditionnée en général par la masse moléculaire du polymère, sa fraction volumique et s'il y a lieu par la réticulation. Les auteurs déduisirent alors un modèle microscopique, selon lequel "la partie liquide" du système hybride génère des chemins continus de diffusion des porteurs à travers le réseau polymère.

Pour d'autres auteurs (27), le polymère ne joue pas seulement un rôle mécanique mais modifie à un certain degré le mécanisme de transport des ions Li⁺, spécifique d'un électrolyte liquide ; ce serait le cas en particulier, des électrolytes polymères hybrides à base de PAN, de perchlorate de lithium et d'un mélange CE/CP. En effet, l'interaction concurrentielle des groupements nitrile C≡N du PAN avec les ions Li⁺ doit être prise en compte. Plusieurs travaux sur les électrolytes à base de PAN rapportent l'existence d'une interaction entre les ions Li⁺ et l'azote du groupement nitrile C≡N, mise en évidence par spectroscopies IR et Raman (28,29). Il s'ensuivrait une viscosité microscopique (ou locale) supérieure à celle observée dans un solvant moléculaire. Une loi de comportement de type V.T.F., sur une large plage de température (-40°C ↔ 50°C) a été reportée par ces mêmes auteurs pour expliquer le mode de transport des ions Li⁺ dans ces systèmes hybrides.

Cependant, nous avons vu précédemment que les mécanismes de conduction dans ces électrolytes ne peuvent pas être décrits à partir de l'équation de Stokes (n°7). Or la relation (n°6) est précisément établie à partir de cette même équation. Dans ces conditions, pour justifier du comportement de "type V.T.F.", il est nécessaire, selon nous, de remplacer le terme T_0 caractéristique du polymère solvatant par un terme T_0' qui prend simplement en compte l'abaissement aux températures décroissantes ($T \rightarrow T_0'$) de la viscosité de l'électrolyte liquide et donc de la mobilité des porteurs de charges.

II.4.3 - Résultats et discussion

II.4.3.1 - Analyse des membranes par diffraction des rayons X

Le PAN est un polymère de structure linéaire, dont la caractéristique dominante est la présence des groupements nitrile latéraux C≡N fortement polaires. Deux groupes adjacents de la même chaîne macromoléculaire exercent entre eux une force de répulsion mais assurent la cohésion du polymère par attraction intermoléculaire (forces de Van der Waals) des chaînes. Cette répulsion induit une conformation en hélice irrégulière (30).

Une analyse par diffraction des rayons X du polymère commercial (Figure 2) montre la présence d'un pic de diffraction, ce qui est l'indice de l'existence d'une cristallinité dans le matériau. Toutefois, la raie de diffraction n'émerge pas d'un fond continu de faible intensité, mais se superpose à un "halo" très large, caractéristique de l'interaction des rayons X avec une structure amorphe. Aucun pic de diffraction relatif à la phase cristalline LiPF₆ et au carbonate d'éthylène n'est observé sur les membranes d'électrolyte, témoignant de la bonne dispersion des différents constituants au sein du polymère. La plastification du polymère aboutit à un matériau amorphe, à température ambiante.

II.4.3.2 - Caractéristiques thermiques des membranes

Une étude comparative des deux plastifiants CE et CP a été entreprise, afin de vérifier leur influence respective sur certaines caractéristiques physiques importantes de l'électrolyte polymère (cristallisation, fusion, ...). Dans cette optique, une série d'électrolytes a été réalisée (Tableau 2), en faisant varier la composition massique CE:CP du mélange des deux solvants sur la gamme étendue de 75:25 à 25:75. Le rapport molaire solvant/sel et le taux de plastification quantifié par le rapport $\frac{(CE+CP)}{PAN}$, sont maintenus constants et fixés à 28.5 et 3.864 respectivement, afin d'une part de s'affranchir de l'influence de la concentration molaire en sel et d'autre part de mettre en lumière l'influence seule du plastifiant sur le comportement thermique des membranes. Dans le cadre de cette étude, la concentration molaire en sel a été fixée à 2.71%.

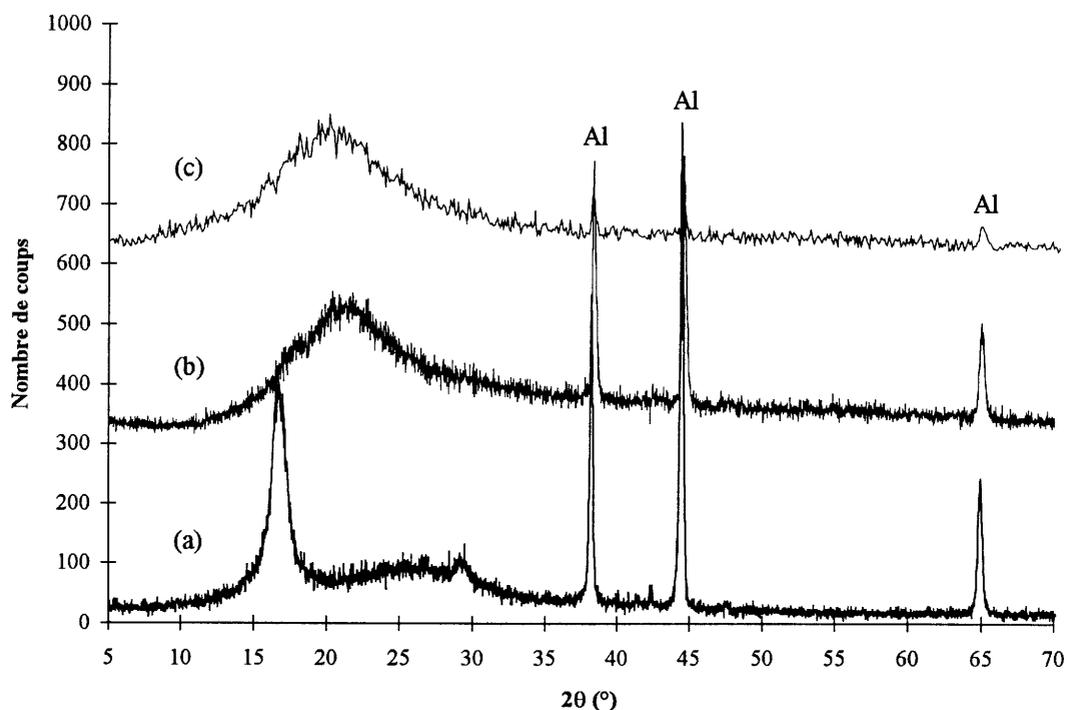


Figure 2 : Diffractogrammes du PAN seul (a) et de films d'électrolyte de composition molaire 26 PAN / 4.85 LiPF₆ / 69.15 CE (b) et 20 PAN / 4.68 LiPF₆ / 40.44 CE / 34.88 CP (CE:CP = 50:50)(c) (le choix des compositions est justifié ci-dessous)

Symbolisation de l'échantillon	Rapport massique CE:CP	Composition molaire de l'électrolyte (%)	$\frac{(CE+CP)}{PAN}$
E-1	100:0	26 PAN / 4.85 LiPF ₆ / 69.15 CE *	2.66
E-2	75:25	20 PAN / 2.71 LiPF ₆ / 60.03 CE / 17.26 CP	3.864
E-3	65:35	20 PAN / 2.71 LiPF ₆ / 52.78 CE / 24.51 CP	3.864
E-4	60:40	20 PAN / 2.71 LiPF ₆ / 49.07CE / 28.22 CP	3.864
E-5	50:50	20 PAN / 2.71 LiPF ₆ / 41.50 CE / 35.79 CP	3.864
E-6	25:75	20 PAN / 2.71 LiPF ₆ / 21.54 CE / 55.75 CP	3.864

(* Remarque : pour l'échantillon pur en carbonate d'éthylène, une teneur en PAN supérieure à 20% est nécessaire, rappelons-le, à l'obtention d'électrolytes homogènes)

Tableau 2 : Composition des électrolytes polymères hybrides PAN / LiPF₆ / CE / CP ayant le même rapport molaire solvant/sel égal à $\frac{(CE+CP)}{LiPF_6} = 28.50$

sur la gamme étendue de 75:25 à 25:75. Le rapport molaire solvant/sel et le taux de plastification quantifié par le rapport $\frac{(CE+CP)}{PAN}$, sont maintenus constants et fixés à 28.5 et 3.864 respectivement, afin d'une part de s'affranchir de l'influence de la concentration molaire en sel et d'autre part de mettre en lumière l'influence seule du plastifiant sur le comportement thermique des membranes. Dans le cadre de cette étude, la concentration molaire en sel a été fixée à 2.71%.

a) *Le polymère (PAN) seul*

Selon plusieurs auteurs (31,32), deux transitions sont généralement reconnues, nommées respectivement transition- β et transition- α , ayant lieu entre 80 et 100°C d'une part et entre 140 et 160°C d'autre part. L'enregistrement DSC du PAN commercial est présenté sur la figure 3. Nous observons une transition endothermique correspondant à la variation de chaleur spécifique lors du passage à la transition vitreuse de la phase amorphe du PAN. La valeur de T_g mesurée, au point d'inflexion de la marche associée, selon la méthode habituelle, est de 81.8°C, contre 85°C annoncée dans les spécifications commerciales du produit. Quelle que soit la méthode de mesure, la température de transition vitreuse est grandement influencée par la cinétique de mesure. En accord avec la littérature, cette transition résulte de la mise en mouvement de segments de chaîne du squelette carboné, localisés dans les zones amorphes du polymère. Un signal endothermique est enregistré à 157.2°C, attribuable à la seconde transition. Celle-ci correspond à la mise en rotation des groupements nitrile latéraux, suite à un affaiblissement des interactions intermoléculaires dipôle - dipôle. Un épaulement est observable autour de 110°C. Il apparaît plausible alors d'attribuer cette variation à une mobilité de segments de chaîne localisés dans des régions para-cristallines, plus ordonnées. Le PAN ne montre pas de transition (T_f) relative à la fusion de la phase cristalline car sa dégradation thermique a lieu bien avant le processus de fusion ($T_f \approx 320 \pm 5^\circ\text{C}$).

Le thermogramme de perte de masse (Figure 4) révèle une bonne stabilité thermique du PAN, avec une température de dégradation, sous azote, se situant au delà de 200°C ($\Delta m = 1.34\%$). A titre comparatif, rappelons que le poly(oxyéthylène) se décompose dès 130°C.

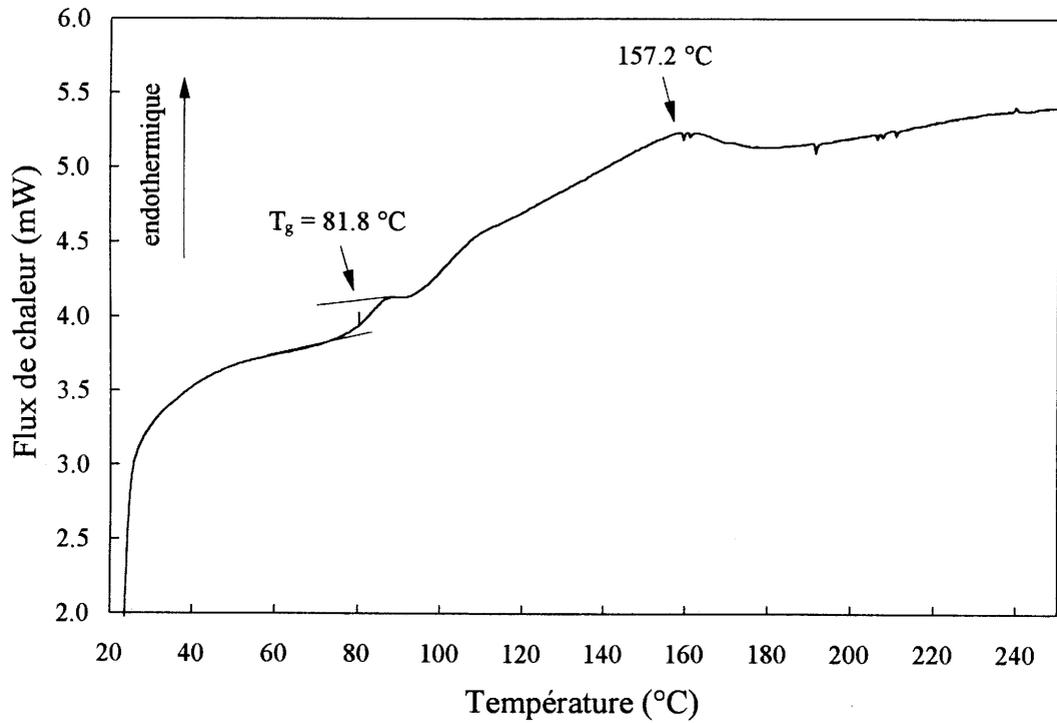


Figure 3 : Enregistrement DSC du PAN, à 10°C/mn, sous argon

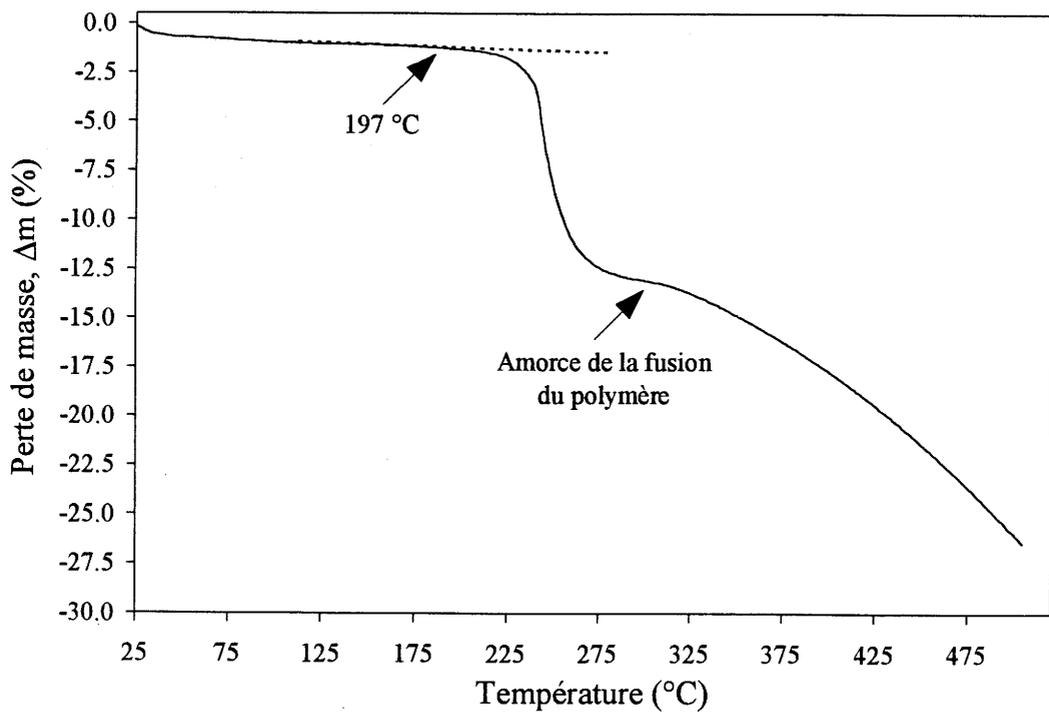


Figure 4 : Thermogramme de perte de masse du PAN, à 4°C/mn, sous azote

b) Les électrolytes PAN / LiPF₆ / CE-CP

Les tracés DSC sont présentés en figure 5.a et 5.b. Ils ont été enregistrés après une trempe préalable du matériau à -130°C. Le domaine de température exploré est compris entre -130°C et 60°C.

♦ Le thermogramme de DSC relatif à l'échantillon E-1 (Tableau 2), ne contenant pas de carbonate de propylène, met en évidence l'existence de plusieurs phénomènes thermiques. Nous observons la marche associée à la température de transition vitreuse qui se situe à -89.3°C (ou $T^{\circ}_{\text{onset}} = -93.1^{\circ}\text{C}$), soit 171°C en dessous du T_g du polymère seul ($T_g = 81.8^{\circ}\text{C}$). Les molécules organiques très mobiles interagissent avec les dipôles PAN-C≡N. De ce fait, la répulsion intramoléculaire initiale entre deux groupes nitrile C≡N adjacents est partiellement "neutralisée". Parallèlement, des interactions entre les groupes C≡N et les dipôles C=O de la phase liquide, viennent concurrencer les interactions initiales intermoléculaires dipôle - dipôle entre deux chaînes macromoléculaires. La présence de telles molécules favoriserait par ailleurs la mobilité locale de segments de chaînes individuels. A -50.3°C, un pic intense exothermique (A) est observé et à plus haute température, apparaît un massif de deux pics endothermiques (B) dont les températures respectives sont +7.9°C et +13.6°C. Un petit pic isolé endothermique apparaît également à 20.2°C. Le signal exothermique pourrait être attribué à la cristallisation d'espèces solvatées, i.e. l'ion Li⁺ entouré de sa sphère de solvation. Les signaux endothermiques seraient attribuables, quant à eux, au processus de fusion de ces entités cristallisées et/ou du carbonate d'éthylène libre. Une étude récente menée par Croce et al. (33) a établi que pour des solutions faiblement concentrées de LiClO₄ dans le mélange (CE-CP) (solvant/sel > 2), la coordinence de l'ion Li⁺ approche ~ 2. L'existence de carbonate d'éthylène libre dans nos membranes est possible car la valeur hautement élevée du rapport solvant/sel (>> 2) implique la présence d'une quantité significative de solvant libre. A température ambiante (~ 25°C), l'échantillon est amorphe. Il demeure néanmoins cristallisé jusqu'à ~ 20°C. Le cliché de diffraction des rayons X, a révélé par ailleurs l'absence de cristallinité à température ambiante pour cette composition. Après un refroidissement lent (2°C/mn), un deuxième balayage en température est effectué. Trois pics exothermiques situés respectivement à -25°C, -14.8°C et -9.8°C sont observés et auxquels correspondent les trois pics de fusion situés à 9.5°C, 12.9°C et 18.4°C.

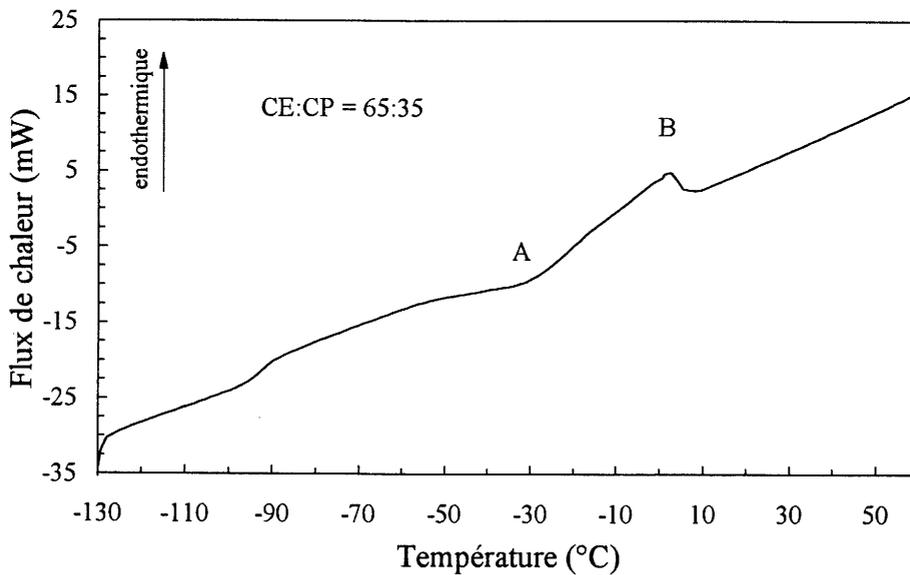
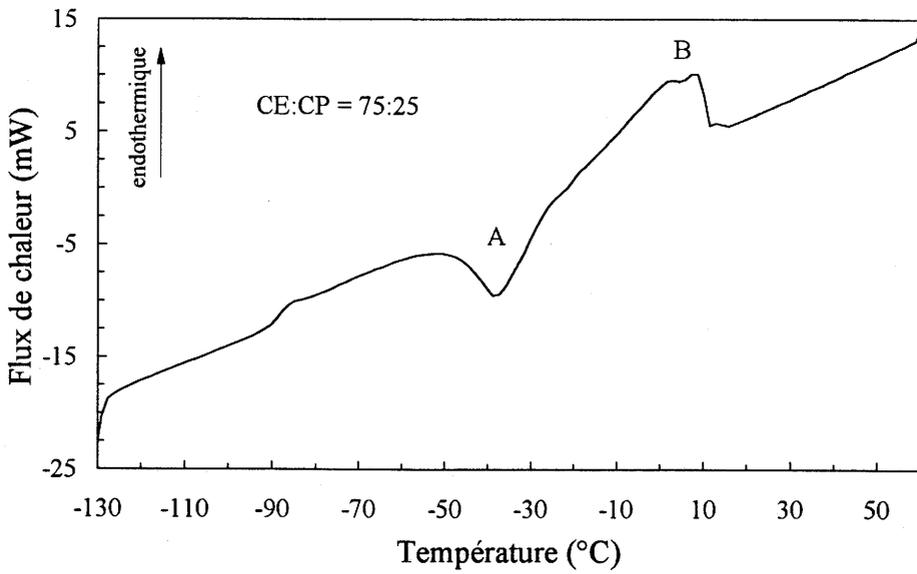
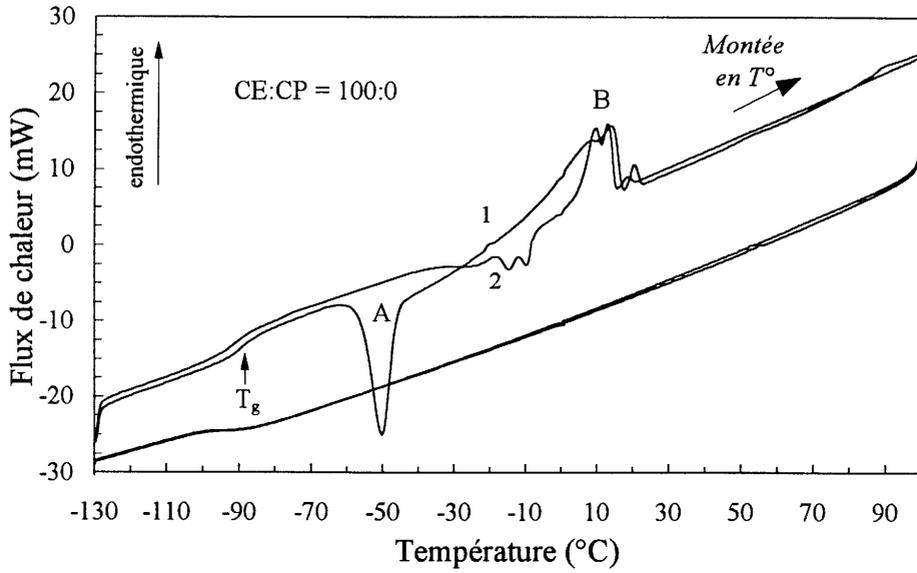


Figure 5.a : Influence du rapport massique CE:CP sur le tracé DSC

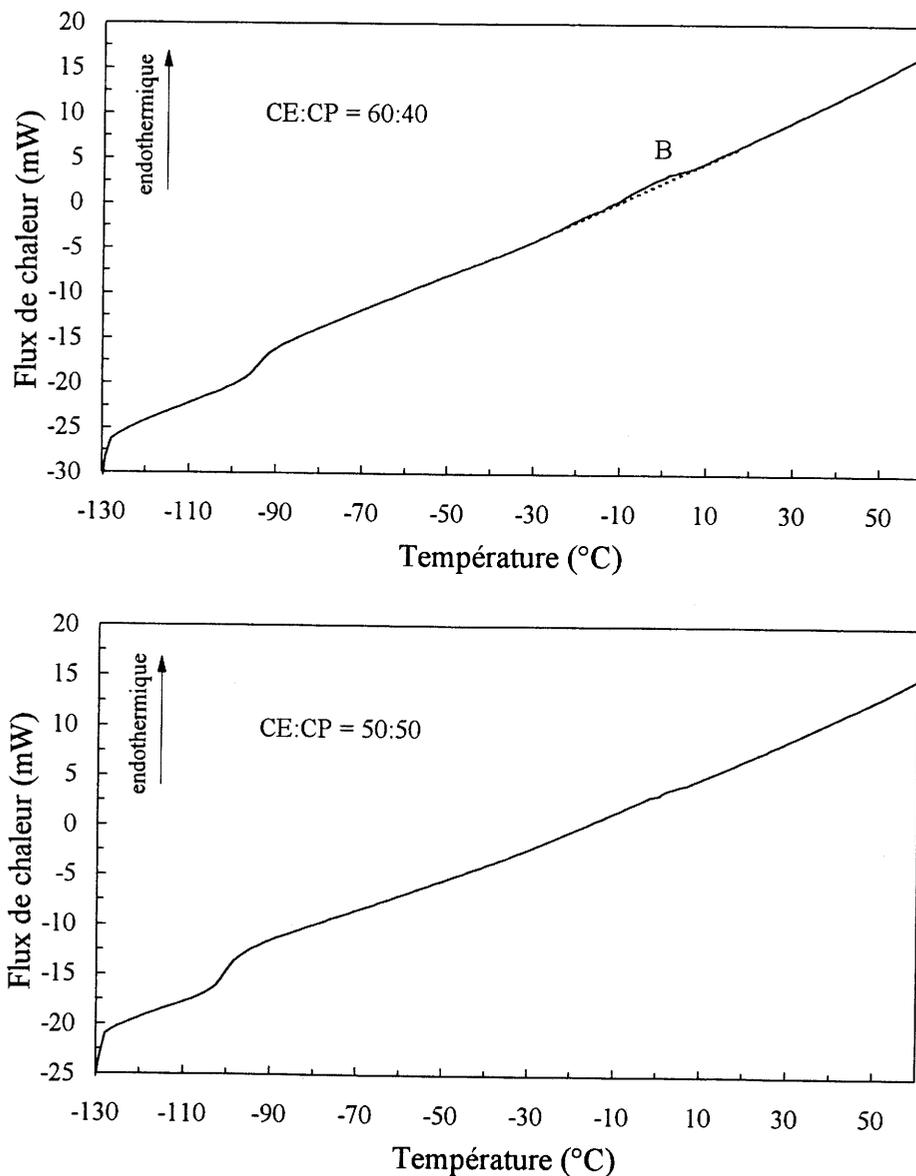


Figure 5.b : Influence du rapport massique CE:CP sur le tracé DSC

♦ Quand 25% en masse de carbonate de propylène est ajouté au carbonate d'éthylène (échantillon E-2), les pics de fusion sont décalés vers les basses températures et situés respectivement à $+1.4^{\circ}\text{C}$, $+8.5^{\circ}\text{C}$ et 12.8°C . Nous retrouvons également le pic exothermique de cristallisation localisé à -38.4°C . Une augmentation de la concentration en sel à 5.25%, correspondante alors à un rapport solvant/sel moindre de 14.25, induit une disparition du signal endothermique situé à 12.8°C ; celui-ci pourrait être alors attribué à la fusion du carbonate d'éthylène libre. L'électrolyte est également amorphe à température ambiante. La température de transition vitreuse est située quant à elle à -93.6°C .

♦ Pour le rapport 65:35 (échantillon E-3), le signal exothermique de cristallisation a fortement diminué, et se situe à -32.3 °C. Il s'ensuit un pic endothermique de moindre intensité, subsistant autour de 1.3°C.

♦ Pour l'échantillon E-4 (CE:CP = 60:40), le signal exothermique a disparu et le pic de fusion quasi inexistant se situe autour de -1.8°C (Figure 5.b).

♦ L'échantillon E-5 est totalement amorphe (Figure 5.b). En effet, aucun pic de cristallisation, et donc de fusion, n'est observé sur tout le domaine de température exploré, indiquant que la cristallisation des complexes Li⁺-solvant, est inhibée avec l'ajout d'une quantité en carbonate de propylène égale à celle de carbonate d'éthylène. Choe et *al.* (20) ont rapporté très récemment le même type de comportement pour les mélanges PAN / LiPF₆ / CE / CP.

♦ Pour des mélanges encore plus riches en carbonate de propylène (échantillon E-6), la même allure de courbe est conservée.

L'ensemble des résultats est résumé dans le tableau 3.

Echantillon	Rapport massique CE:CP	T _c (°C)	T _f (°C)			T _g (°C)
E-1	100:0	-50.3	7.9	13.6	20.2	-89.3
E-2	75:25	-38.4	1.4	8.5	12.8	-93.6
E-3	65:35	-32.3	1.3			-92.8
E-4	60:40	/	-1.8			-94.3
E-5	50:50	/	absence de pic de fusion			-100.2
E-6	25:75	/	absence de pic de fusion			-106.9

Tableau 3 : *Caractéristiques thermiques des membranes*

Le caractère totalement amorphe des matériaux E-5 et E-6, ainsi mis en évidence sur une large gamme de température, favoriserait a priori par l'absence d'espèces cristallisées, une augmentation de la fluidité à basse température, propice à un gain de mobilité des porteurs de charge dans le milieu et donc de conductivité ionique.

Outre les facteurs de viscosité η et de constante diélectrique ϵ_r , caractéristiques du plastifiant, le caractère amorphe du matériau final constituerait un paramètre influant de la

conductivité, notamment aux températures décroissantes, ce qui est l'un des objectifs pratiques recherchés.

Au vu des résultats du tableau 3, il semble que la nature du plastifiant n'influe pas de façon significative sur la valeur de la température de transition vitreuse. Toutefois, nous noterons qu'une augmentation de la teneur en CP induit une légère décroissance de T_g , témoignant d'une dynamique de chaînes accrue. Ceci conforte l'observation précédemment émise au paragraphe II.3, selon laquelle une interaction plus forte du polymère existe avec le carbonate de propylène qu'avec le carbonate d'éthylène.

Il nous a paru intéressant d'étudier l'influence de la concentration en sel sur le comportement thermique des membranes. Pour ce faire, deux compositions massiques CE:CP égales à 50:50 et 60:40, ont été sélectionnées. Pour le système plus riche en carbonate d'éthylène (CE:CP = 60:40), nous observons une augmentation de l'amplitude des pics de cristallisation et donc de fusion avec la concentration en sel. Ainsi aux valeurs élevées de la concentration en sel (4.68%), les signaux sont très intenses (Figure 6).

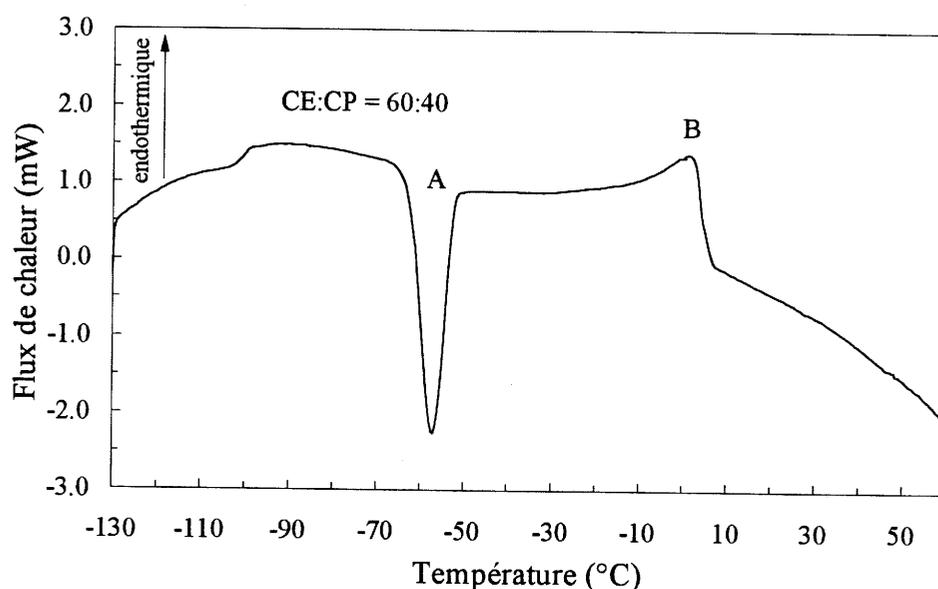


Figure 6 : Tracé DSC relatif à l'échantillon 20 PAN / 4.68 LiPF₆ / 47.82 CE / 27.5 CP
(CE:CP = 60:40)

Dans le cas du système équimassique CE:CP = 50:50, l'allure du thermogramme DSC est invariante sur la gamme des concentrations en sel explorées inférieures à 6%, caractérisée par l'absence de pics de cristallisation et de fusion. Aux fortes concentrations en sel (à partir de

6%), nous détectons toutefois un épaulement exothermique associé à un pic de fusion situé autour de -9.7°C , caractéristiques de la présence de complexes cristallisés formés aux fortes teneurs en sel.

Echantillon	Concentration molaire en sel, x (%)	Rapport solvant:sel	Rapport solvant: PAN	T _f (°C)	T _g (°C)
E-7	1.83	42.70:1	3.91:1	/	-101.6
E-8	2.71	28.50:1	3.86:1	/	-100.2
E-9	4.68	16.10:1	3.77:1	/	-98.2
E-10	6	12.33:1	3.70:1	-9.7	-96.5

Tableau 4 : Influence de la concentration en sel sur les caractéristiques thermiques des membranes de composition molaire 20 PAN / x LiPF₆ / (80-x) CE-CP avec CE:CP = 50:50

Notons par ailleurs une légère augmentation de T_g avec la concentration en sel. Généralement, l'ajout d'un sel dans un polymère solvant provoque une rigidification du matériau due à la formation de noeuds ioniques. Ainsi, plusieurs auteurs (34) observèrent une augmentation de la température de transition vitreuse avec la concentration en sel (LiClO₄, LiSO₃CF₃, ...) dans le cas de réseaux solvants à base de POE. La rigidification du réseau serait, dans notre cas, provoquée par un affaiblissement croissant des interactions polymère-solvant lorsque la concentration en sel augmente. L'ajout de sel provoque l'apparition d'ions Li⁺ supplémentaires qui, solvatés par le solvant, viennent concurrencer les interactions polymère-solvant.

Croce et ses collaborateurs (27) reportèrent un effet identique pour les électrolytes polymère à base de perchlorate de lithium 21 PAN / LiClO₄ / CE / CP (CE:CP = 50:50); ainsi, ils mesurèrent des valeurs de T_g égales à -79.1°C et -90.2°C pour les compositions molaires respectives 21 PAN / 8 LiClO₄ / 38 CE / 33 CP (solvant:sel = 8.8:1) et 21 PAN / 4.25 LiClO₄ / 40 CE / 34.75 CP (solvant:sel = 17.6:1).

c) Analyse thermogravimétrique des membranes

Le thermogramme de perte de masse caractéristique de nos électrolytes, enregistré sous balayage d'argon entre 20°C et 160°C, est illustré sur la figure 7. L'ajout des plastifiants au polymère induit une réduction de son domaine de stabilité thermique. Alors que le PAN seul est stable, rappelons-le, jusqu'à ~ 200°C (Figure 4), dans le cas des polymères hybrides, nous observons une perte de masse que nous avons attribuée à la décomposition accélérée du PAN plastifié, combinée à une décomposition probable du sel de lithium. Parmi des caractéristiques physico-chimiques très intéressantes, qui ont motivé à juste titre le choix de ce sel (stabilité à l'oxydation, stabilité en réduction vis à vis du lithium, ...), LiPF₆ présente toutefois une stabilité thermique décevante (16).

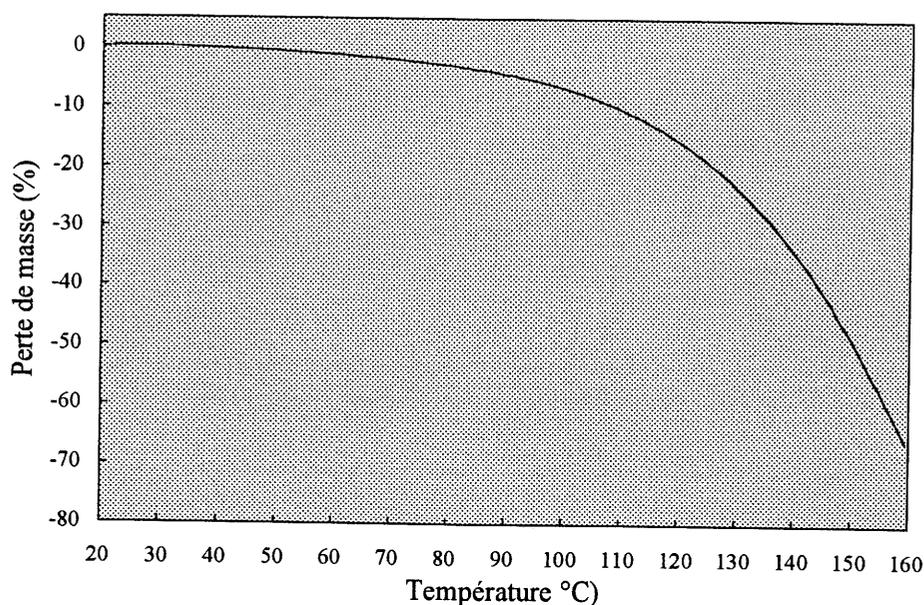


Figure 7 : Thermogramme typique de nos électrolytes hybrides

II.4.3.3 - Mesures conductimétriques

Des diagrammes d'impédance typiques obtenus pour nos électrolytes sont présentés sur les figures 8 et 9 pour diverses températures. On remarque que le demi-cercle caractéristique du circuit $R_{\sqrt{C}}g$ parallèle n'est pratiquement plus visible dans la gamme de fréquences accessible (1 Hz - 1 MHz), pour les températures croissantes.

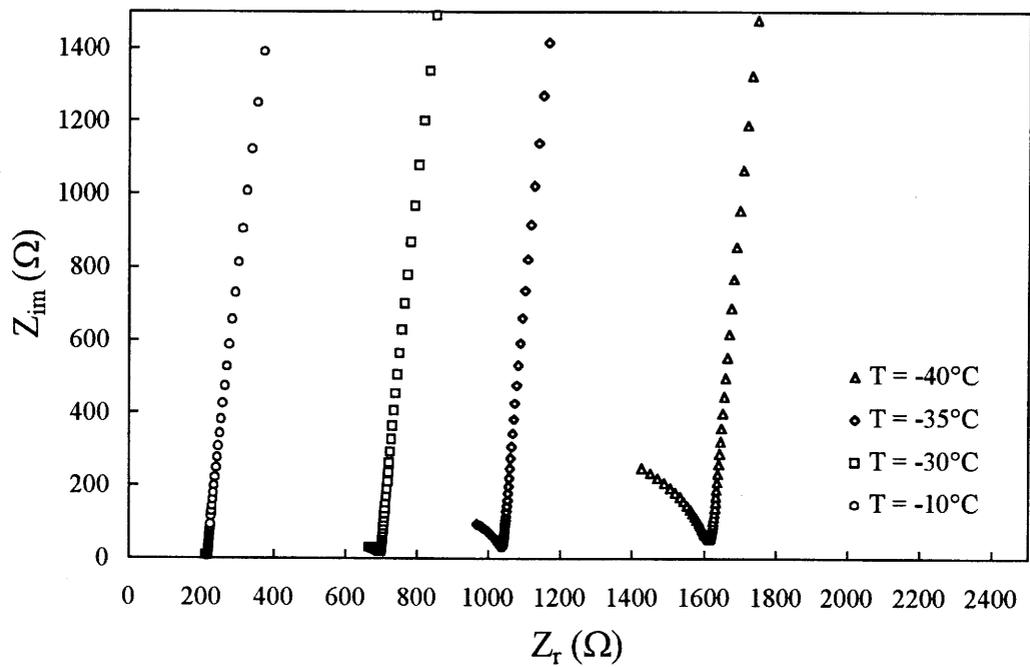


Figure 8 : Diagrammes de Nyquist pour l'échantillon

20 PAN / 4.68 LiPF₆ / 40.44 CE / 34.88 CP avec CE:CP = 50:50 (1 kHz ≤ f ≤ 1 MHz)

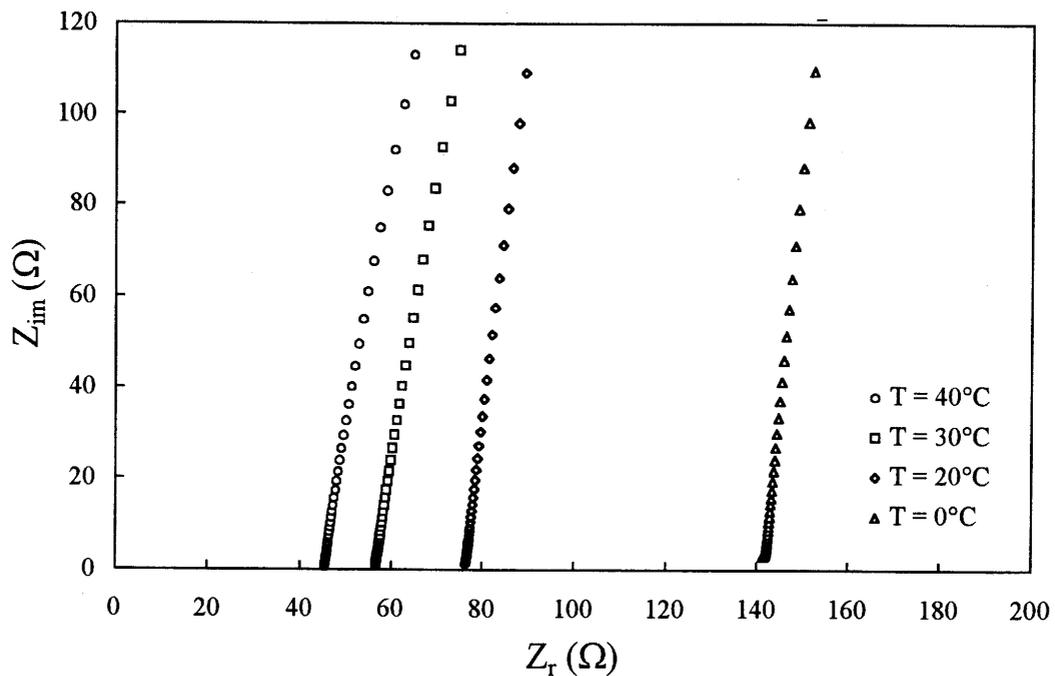


Figure 9 : Diagrammes de Nyquist pour l'échantillon

20 PAN / 4.68 LiPF₆ / 40.44 CE / 34.88 CP avec CE:CP = 50:50 (5 kHz ≤ f ≤ 1 MHz)

Cette allure de courbe est attribuée au fait que nos échantillons sont hautement conducteurs ioniques. Par la suite, nous avons déterminé R_v en prenant la valeur de Z_r correspondant à l'extrapolation à Z_{im} nulle de la portion de droite. Il est plus imprécis, en effet, de tenter de mesurer R_v en utilisant l'arc haute fréquence pour construire un cercle. Dans le cas d'un demi-cercle apparent, R_v est prise comme la valeur de Z_r à l'intersection du demi-cercle avec l'axe réel.

Par ailleurs, les diagrammes expérimentaux ne correspondent pas exactement au diagramme théorique : la portion linéaire n'est pas perpendiculaire à l'axe réel et le demi-cercle n'est pas centré sur l'axe réel, son centre étant en dessous de l'axe. Ce phénomène est couramment observé, il est attribué au fait que la cellule de conductivité est au niveau microscopique une distribution statistique d'éléments tels que le circuit de la figure 1, ce qui entraîne une dépendance en fréquence des paramètres macroscopiques décrivant le circuit.

Pour les électrolytes pur en CE ou pour lequel CE:CP = 75:25, les mesures ne peuvent être effectuées qu'au dessus de la température de fusion des cristallites présentes à basse température pour ces compositions riches en CE. En effet, les mesures conductimétriques ont montré une chute drastique de la conductivité ionique en deçà de +15°C et -15 °C, respectivement. A 25°C, l'échantillon pur en carbonate d'éthylène offre cependant une conductivité de $3.35 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Sur les figures 10 et 11, sont reportées les variations de conductivités en fonction de l'inverse de la température, pour deux séries de membranes de composition molaire 20 PAN / x LiPF₆ / (80-x) CE-CP, et présentant un rapport massique CE:CP égal à 60:40 et 50:50, respectivement. L'évolution de ces courbes pour différentes teneurs en sel, x, y est également illustrée. Il est à noter que ces mesures ont été relevées au cours du refroidissement en température de l'échantillon.

Pour la proportion en solvants 60:40, une rupture brutale est observée sur les courbes de conductivités autour d'une certaine température. Une augmentation progressive de la teneur en sel induit un déplacement conjoint de cette température vers les valeurs décroissantes. Cette rupture serait associée au cours du refroidissement à une solidification de l'électrolyte; elle pourrait être rapprochée du phénomène rapporté par Peramunage et *al.* (13) pour les électrolytes liquides (sans ajout de PAN) LiAsF₆/CE/CP/BC (BC = carbonate de butylène). Ils observèrent pour certaines fractions de BC (composante minoritaire) dans le mélange ternaire

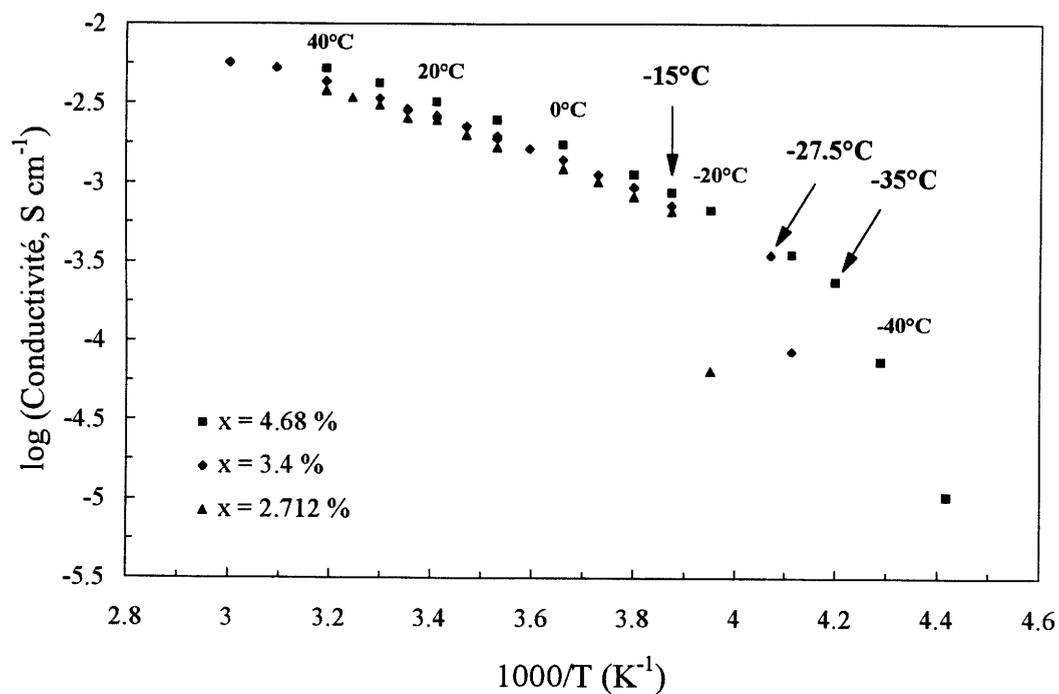


Figure 10 : Représentation d'Arrhénius des conductivités pour les électrolytes
20 PAN / x LiPF₆ / (80-x) CE-CP, avec CE:CP = 60:40

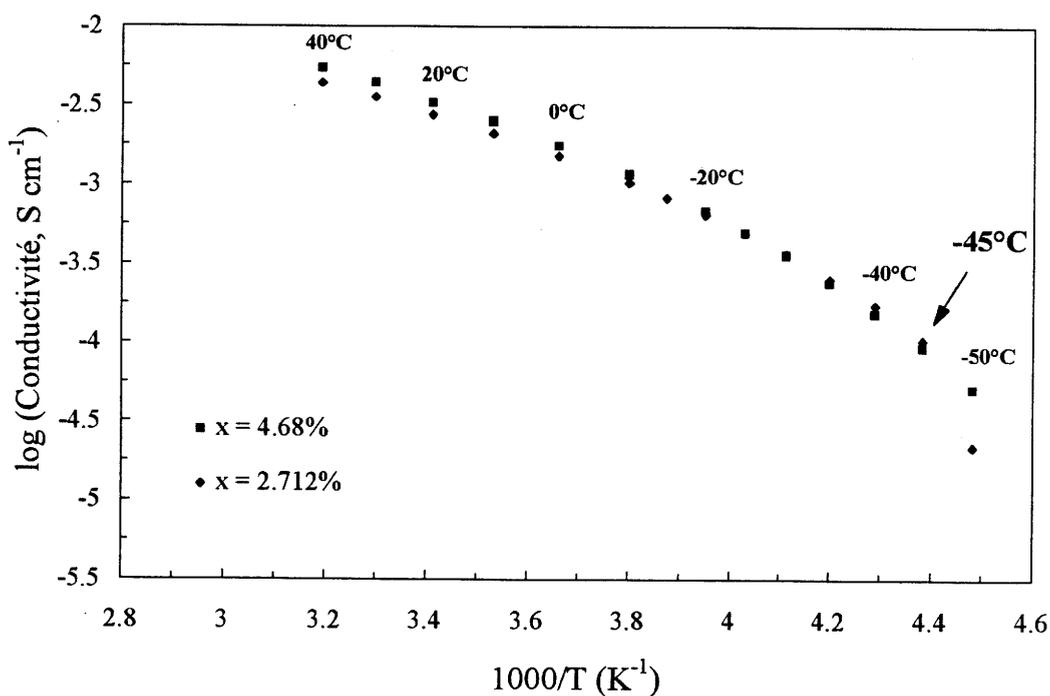


Figure 11 : Représentation d'Arrhénius des conductivités pour les électrolytes
20 PAN / x LiPF₆ / (80-x) CE-CP, avec CE:CP = 50:50

des plastifiants, une discontinuité dans la courbe de conductivité. Ils ont attribué ceci à une séparation de phases entre la phase organique et le sel, caractéristique d'une composition non eutectique du système solvant-sel et conduisant de ce fait à une chute de la conductivité ionique.

Pour la proportion massique en solvants 50:50, le phénomène de solidification semble retardé; pour une concentration en sel donnée, il est en effet enregistré à une valeur de température inférieure à celle observée pour le rapport 60:40; le mélange à 4.68% en sel présente une évolution continue de la conductivité sur tout le domaine de température étudié, ce qui est caractéristique d'un mélange présentant dans ce cas un très bas point de fusion. Ceci est propice à un gain de conductivité à basse température.

Les valeurs des conductivités obtenues à différentes températures et pour différentes teneurs en sel, x , sont reportées dans les tableaux 6 et 7; elles sont respectivement déduites des figures 10 et 11.

		Température (°C)							
x (%)	(CE+CP):sel	-40	-30	-10	0	10	20	30	40
2.712	28.50	/	1.96 10^{-5}	8.14 10^{-4}	1.21 10^{-3}	1.67 10^{-3}	2.18 10^{-3}		3.75 10^{-3}
3.404	22.50	3.61 10^{-5}	1.05 10^{-4}	9.05 10^{-4}	1.35 10^{-3}	1.96 10^{-3}	2.55 10^{-3}	3.38 10^{-3}	4.04 10^{-3}
4.68	16.10	7.43 10^{-5}	3.49 10^{-4}	1.11 10^{-3}	1.73 10^{-3}	2.47 10^{-3}	3.18 10^{-3}	4.21 10^{-3}	5.20 10^{-3}

Tableau 6 : Valeurs de conductivités, pour différentes concentrations en sel, x , des membranes de composition 20 PAN / x sel / (80- x) CE-CP, CE:CP = 60:40

Une autre représentation des conductivités est proposée en figure 12. Celle-ci a l'avantage de mettre en exergue l'évolution de la conductivité avec la concentration en sel, à différentes températures. Sur la gamme des concentrations étudiées, une augmentation de la teneur en sel induit une croissance de la conductivité, suggérant une augmentation proportionnelle du nombre de porteurs de charges libres, sans pour autant nuire à leur mobilité. Aux basses températures, la conductivité tend à diminuer quand la concentration en sel augmente, laissant présumer une mobilité des porteurs moindre sous l'effet de la viscosité croissante de l'électrolyte liquide (avec la concentration en sel).

x (%)	(CE+CP):sel	Température (°C)							
		-40	-30	-10	0	10	20	30	40
1.828	42.75	4.12 10 ⁻⁵	1.46 10 ⁻⁴	7.42 10 ⁻⁴	1.11 10 ⁻³	1.55 10 ⁻³	2.05 10⁻³	2.35 10 ⁻³	2.87 10 ⁻³
2.712	28.50	1.74 10 ⁻⁴	3.64 10 ⁻³	1.03 10 ⁻³	1.51 10 ⁻³	2.09 10 ⁻³	2.74 10⁻³	3.54 10 ⁻³	4.35 10 ⁻³
4.68	16.10	1.53 10 ⁻⁴	3.55 10 ⁻⁴	1.14 10 ⁻³	1.75 10 ⁻³	2.48 10 ⁻³	3.24 10⁻³	4.36 10 ⁻³	5.44 10 ⁻³

Tableau 7 : Valeurs de conductivités, pour différentes concentrations en sel, x, des membranes 20 PAN / x sel / (80-x) CE-CP, CE:CP = 50:50

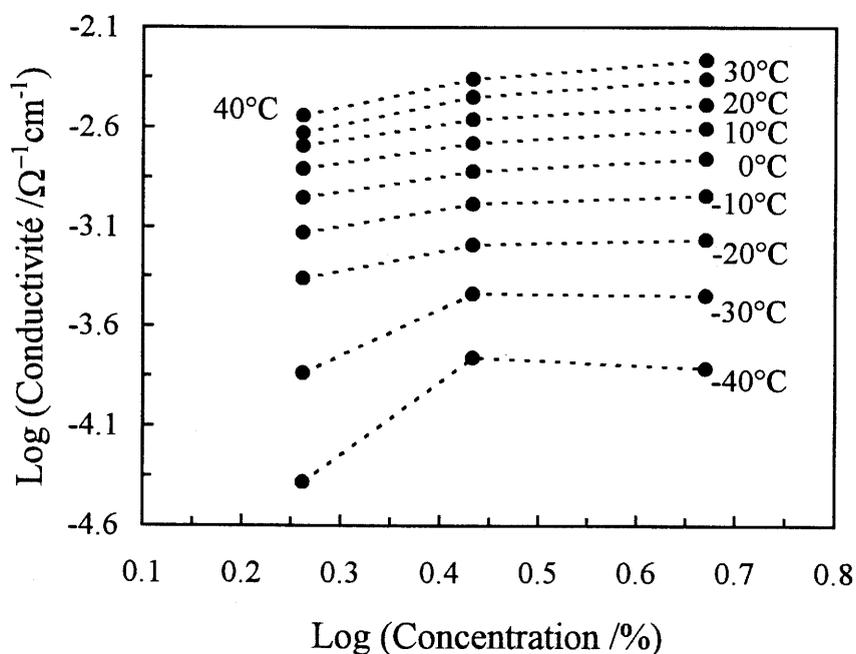


Figure 12 : Variation de la conductivité ionique en fonction de la concentration molaire en sel, x, à différentes températures, le rapport massique CE:CP étant maintenu à 50:50

Chaque courbe de conductivité a été ajustée à l'aide de l'équation d'Arrhénius

$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T)$ sur la gamme de température $-10^\circ\text{C} \leftrightarrow 40^\circ\text{C}$. La valeur du paramètre E_a a été déduite et est reportée dans le tableau 8. E_a ne varie guère dans les limites de l'erreur expérimentale. On peut à la limite noter une légère augmentation du paramètre E_a avec la concentration en sel dans le cas du rapport équimassique 50:50. D'après les observations de la

littérature, il est très habituel de voir sur des complexes polymère/sel, E_a augmenter lorsque la concentration en sel croît.

CE:CP	Teneur en sel x (%)	(CE+CP:LiPF ₆)	E_a (kcal/mol.)	E_a (eV)
60:40	2.712	28.50	5.03	0.218
60:40	3.404	22.50	5.03	0.218
60:40	4.68	16.10	5.10	0.221
50:50	1.828	42.75	4.30	0.187
50:50	2.712	28.50	4.72	0.204
50:50	4.68	16.10	5.11	0.222

Tableau 8 : Valeurs reportées du paramètre E_a pour les électrolytes de composition molaire 20 PAN / x LiPF₆ / (80-x) CE-CP

II.4.3.4 - Stabilité mécanique des membranes

Dans le cadre de ce paragraphe, nous avons voulu valider l'utilisation potentielle de l'électrolyte polymère en tant que séparateur, conformément au cahier des charges généralement requis par le producteur.

L'analyse mécanique dynamique (DMA) nous a permis d'apprécier l'état mécanique de l'électrolyte polymère par la mesure du module de conservation E' sur le plateau caoutchoutique ($T > 25^\circ\text{C}$). Par cette méthode, on obtient directement la courbe donnant l'évolution du module E' en fonction de la température T . La figure 13 illustre à ce titre au cours du chauffage de l'échantillon, l'évolution typique du module E' (MPa) pour nos électrolytes. Suivant la température, un même électrolyte peut présenter différents états mécaniques du "solide" au "liquide". En effet, la courbe se compose de deux plateaux et d'une zone de transition. Le plateau correspondant à une valeur élevée du module est associé à l'état vitreux ($T \ll T_g$) correspondant à un matériau dur et cassant. Le second plateau ($T \gg T_g$) est associé à l'état caoutchoutique caractérisant un matériau qui se déforme sous des contraintes faibles.

Nous observons toutefois sur le domaine des températures comprises entre -50°C et -30°C, la présence d'un maximum dans la courbe, que nous avons attribué à un processus de cristallisation. Toutefois, celui-ci n'avait pas été observé lors de l'analyse DSC, ce qui peut s'expliquer par une meilleure sensibilité de la technique DMA aux modifications physiques du matériau.

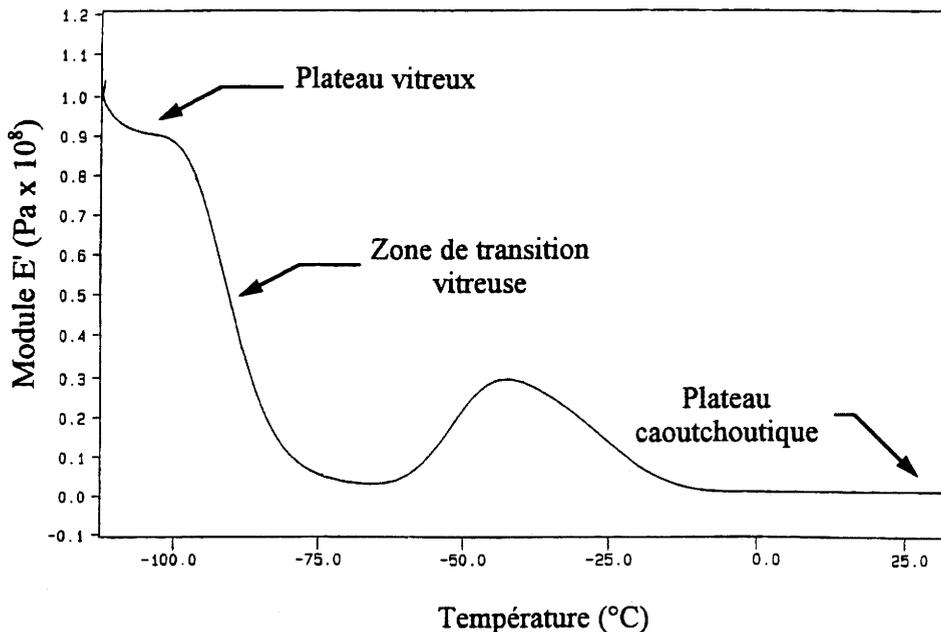


Figure 13 : Diagramme d'évolution en fonction de la température, du module d'Young réel E' d'un échantillon 20 PAN / 4.68 LiPF₆ / 40.44 CE / 34.88 CP (CE:CP = 50:50) (fréquence de sollicitation = 1 Hz)

A température ambiante, l'électrolyte présente un état caoutchoutique. Les mesures de DMA réalisées sur le système 20 PAN / 4.68 LiPF₆ / 40.44 CE / 34.88 CP (CE:CP = 50:50) ont fourni des valeurs de module de conservation de 90 MPa sur le plateau vitreux et de 1.4 MPa à 25°C. Cette valeur demeure inférieure aux valeurs mesurées sur des polymères secs à base de POE ou sur des polymères tridimensionnels présentant un haut degré de réticulation et pour lesquels il est reporté des valeurs de module de l'ordre de 2 MPa ($T > 30^\circ\text{C}$) (35). Toutefois, elle demeure compatible avec une utilisation en film mince en tant que séparateur.

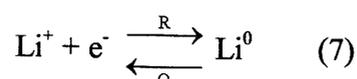
II.4.3.5 - Comportement électrochimique des électrolytes

Compte tenu des conductivités élevées obtenues, il devient maintenant indispensable de s'assurer du bon comportement électrochimique de nos électrolytes. L'électrolyte idéal doit être

intrinsèquement stable vis à vis des matériaux d'électrode, en particulier avec l'anode de lithium ; ce dernier point est thermodynamiquement impossible. Toutefois, l'électrolyte peut former avec le lithium un film de passivation stable (insoluble). L'électrolyte serait ainsi stabilisé grâce à l'existence de la chute de potentiel au sein de la couche passivante; on parlera alors de stabilité apparente. Parmi de nombreux solvants organiques polaires, le carbonate de propylène et d'éthylène demeurent les meilleurs candidats dans le domaine des accumulateurs au lithium, en raison précisément de leur apparente stabilité avec le lithium.

La stabilité électrochimique des électrolytes PAN / LiPF₆ / CE-CP a été étudiée par voltamétrie cyclique sur une cellule à deux électrodes, composée d'une électrode de travail, constituée d'un matériau inerte, tel que l'acier inoxydable (S = 1.33 cm²) et d'une contre électrode en lithium, utilisée également comme électrode de référence.

Sur la figure 14 est représenté le voltamogramme $J = f(V)$ typique des électrolytes entre -0.2 V et 4 V. Chaque cellule est initialement balayée cathodiquement à partir du potentiel en circuit ouvert de ~ 3 V. Le mur de réduction (R) qui débute à un potentiel d'environ -70 mV correspond à la réduction du cation Li⁺ et donc au dépôt de lithium en surface de l'électrode de travail. En polarisation anodique, le pic d'oxydation (O) centré autour de 180 mV rend compte de la redissolution du lithium électrodéposé. Nous avons ainsi :



Une comparaison des quantités de charges impliquées dans le dépôt puis le retrait de Lithium indique un processus réversible.

La figure 15 illustre sur une échelle de courant qui est amplifiée par rapport au cas précédent, les voltamogrammes de membranes présentant différentes compositions massiques CE:CP du mélange des deux solvants. Le balayage en potentiel a lieu entre 0.1 V et 4 V. Dans tous les cas, une polarisation initiale cathodique depuis le potentiel en circuit ouvert de 3 Volts, provoque l'apparition de deux pics de réduction r_1 et r_2 qui culminent respectivement à 1.4 V et 0.55 V. Mis à part l'électrolyte 1, pour toutes les autres compositions les espèces réduites donnent lieu à une réaction d'oxydation au moins partielle en polarisation anodique. En effet, deux pics o_1 (associé à r_1) et o_2 (associé à r_2) sont observés et sont respectivement centrés autour de 2.08 V et 1.1 V.

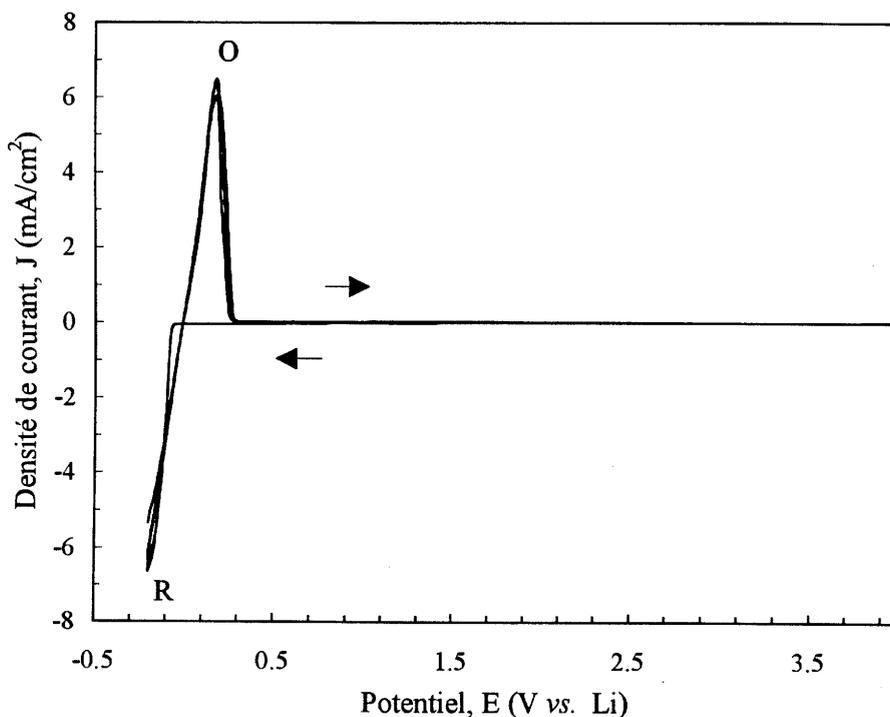
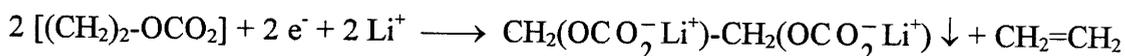


Figure 14 : Voltammogramme cyclique de l'échantillon
 20 PAN / 4.68 LiPF₆ / 40.44 CE / 34.88 CP (CE:CP = 50:50)
 (vitesse de balayage = 1 mV/s, surface d'électrode = 1.33 cm²)

La figure 15 met également en évidence, pour l'échantillon 5 (CE:CP = 50:50)(cf. tableau 2, p. 31) une croissance continue et parallèle de tous les pics d'oxydo-réduction (r_1 , r_2 et o_1 , o_2) au cours des cycles successifs. Un effet identique a été également observé pour l'échantillon 2 présentant un rapport CE:CP = 75:25. Les valeurs de courants associés augmentent et se stabilisent après vingt cycles. Ce n'est pas le cas, en revanche, de l'électrolyte 1, qui est le seul à ne pas contenir de carbonate de propylène et pour lequel dès le premier cycle aucun pic d'oxydation n'est observé. Ce dernier phénomène peut s'expliquer par la formation de produits de réaction stables, insolubles en milieu CE pur, conduisant à une irréversibilité de la réaction de réduction. En revanche, l'ajout de carbonate de propylène favorise une accumulation sur l'électrode de travail des espèces. Nous avons associé les pics de réduction aux réactions suivantes :

- (i) réaction r_1/o_1 : réduction majoritaire du carbonate d'éthylène



espèces RO(CO₂⁻) majoritaires stabilisées par Li⁺

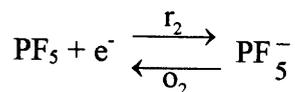
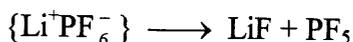
Le mécanisme de réduction mettant en jeu une rupture du cycle du solvant, le processus inverse d'oxydation ne peut être envisagé. A ce stade de l'étude, l'attribution du pic d'oxydation reste ambiguë.

A cet égard, soulignons que J.F. Fauvarque (15) a étudié l'influence de diverses matrices polymères (PAN, PMMA et POE) sur les réactions de passivation en réduction; il a ainsi rapporté dans le cas du système PAN/CE/LiCF₃(SO₃)₂ la réaction r₁ irréversible donnant lieu à un film de carbonate organique [ROCO₂Li]. D'autre part, il suggère la formation d'un film de carbonate inorganique Li₂CO₃ résultant de l'attaque nucléophile d'espèces OH⁻ (fruits de la réduction de l'eau présente) sur les molécules de carbonate d'éthylène :



Les études portant sur les mécanismes de formation des films de carbonate montrent que la formation de carbonate inorganique ne se produit, dans le carbonate de propylène et d'éthylène, qu'en présence d'eau (dans des concentrations aussi faibles que 16 ppm)(36). En son absence, le carbonate d'alkyl est le produit exclusif de la réduction du solvant.

(ii) réaction r₂/O₂ :



L'anion (PF₆)⁻ comme les composés de coordination du type (AX₆)⁻ ou (AX₄)⁻ résultent de l'action de la base X⁻ sur l'acide de Lewis AX₃ ou AX₅ (37). Sa stabilité peut donc être remise en jeu lors d'une polarisation très cathodique. La réduction réversible du phosphore P^V en phosphore P^{IV} est en effet tout à fait concevable aux faibles potentiels observés pour les pics r₂ et O₂.

Etant donné que, d'une part, les espèces réduites donnent lieu à des réactions d'oxydation et que, d'autre part, les courants d'oxydo-réduction mis en jeu (r₁/O₁ et r₂/O₂) sont

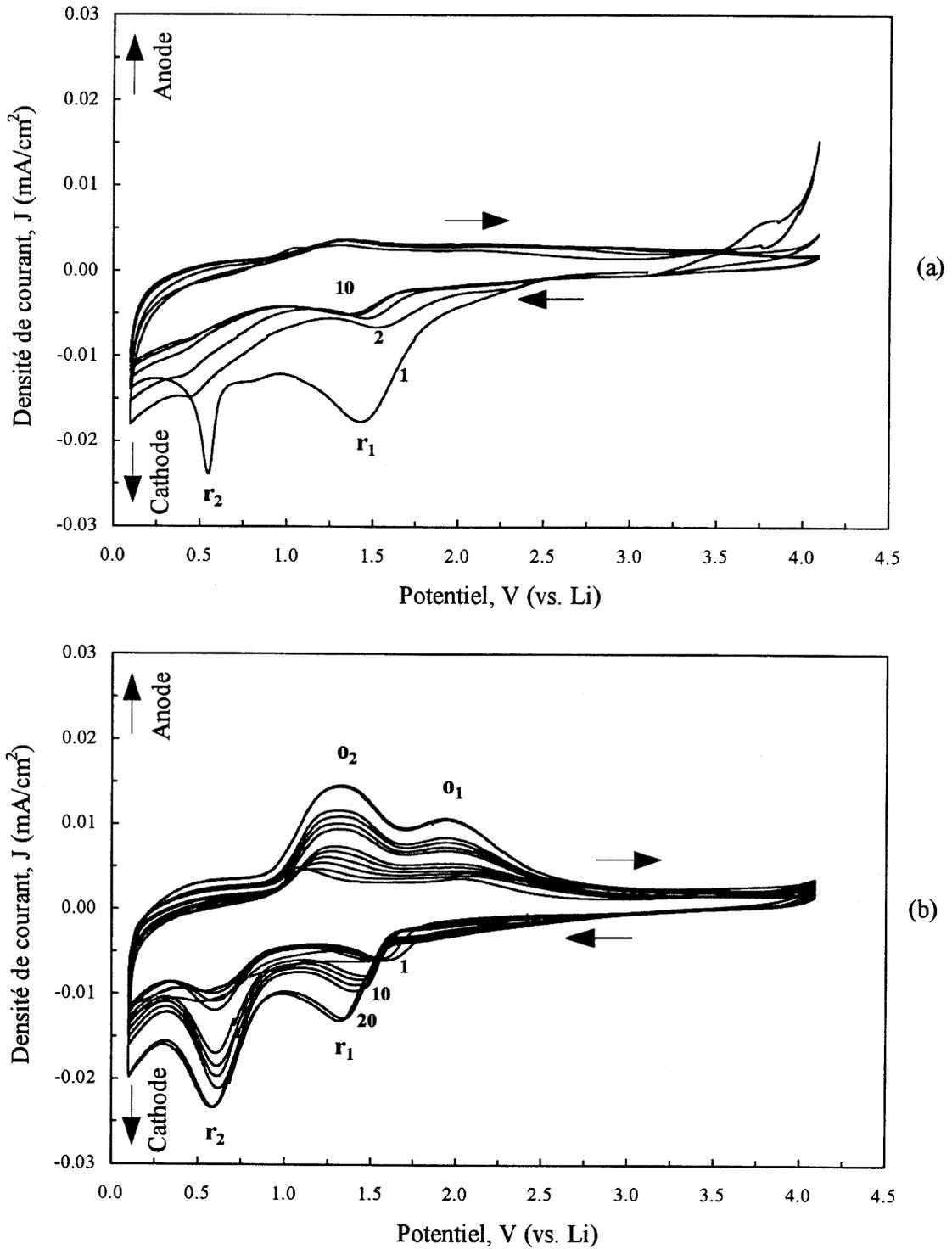


Figure 15 : Détail du voltamogramme cyclique d'électrolytes
 (a) $CE:CP = 100:0$ (échantillon 1), (b) $CE:CP = 50:50$ (échantillon 5)
 (vitesse de balayage 1 mV/s, entre 0.1 V et 4 V)

faibles, un bon comportement électrochimique des membranes 1, 2 ou 5 peut être attendu pour une utilisation dans les batteries tout solides Li / membrane / LiMn₂O₄.

II.5 - Conclusion

La faisabilité d'électrolyte polymère plastifié conducteur aux ions Li⁺, à base de polyacrylonitrile, a été établie. Nous avons dégagé les caractéristiques physico-chimiques, qui satisfont aux spécifications requises pour l'application "batterie au lithium". L'électrolyte présentant un mélange équimassique en solvants (CE:CP = 50:50) ou plus riche en carbonate de propylène, conserve un caractère amorphe sur tout le domaine de température exploré (< -30°C), conduisant à un accroissement de conductivité dans le mélange à très basse température : la solidification étant retardée, une solution aux problèmes d'interface électrolyte/électrode est apportée pour les très basses températures.

Bibliographie du 2^{ème} Chapitre

- (1) J.N. North, *European Patent application*, EP0279554 A2
- (2) S. Chintapalli, R. Frech, *Solid State Ionics*, **86-88**, 341 (1996)
- (3) G. Feuillade, Ph. Perche, *J. of applied Electrochem.*, **5**, 63 (1975)
- (4) M. Watanabe, M. Kanba, H. Matsuda, K. Tsunemi, K. Mizoguchi, E. Tsuchida, I. Shinohara, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **2**, 741 (1981)
- (5) M. Watanabe, M. Kanba, K. Nagaoka, I. Shinohara, *J. Polym. Sci.*, **21**, 939 (1983)
- (6) E. Tsuchida, H. Ohno, K. Tsunemi, *Electrochim. Acta*, **28**, 591 (1983)
- (7) T Nagatomo, C. Ichikawa, O. Omato, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 305 (1987)
- (8) K.M. Abraham, M. Alamgir, *J. Electrochem. Soc.*, **137(5)**, 1657 (1990)
- (9) M. Alamgir, R.D. Moulton, K.M. Abraham, *Primary and Secondary Lithium Batteries*, eds. K.M. Abraham, M. Salomon, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, **PV91-3**, 131 (1991)
- (10) K.M. Abraham, M. Alamgir, *J. Power Sources*, **43-44**, 195 (1993)
- (11) K.M. Abraham, *Applications of Electroactive Polymers*, ed. B. Scrosati, Chapman et Hall, London, 75 (1993)
- (12) F. Croce, F. Gerace, G. Dautzemberg, S. Passerini, G.B. Appetecchi, B. Scrosati, *Electrochim. Acta*, **39(14)**, 2187 (1994)
- (13) D. Peramunage, D.M. Pasquariello, K.M. Abraham, *J. Electrochem. Soc.*, **142(6)**, 1789 (1995)
- (14) B. Huang, Z. Wang, G. Li, H. Huang, R. Xue, L. Chen, F. Wang, *Solid State Ionics*, **85**, 79 (1996)
- (15) A. Du Pasquier, C. Sarrazin, X. Andrieu, J.F. Fauvarque, *Extended Abstract in 'Journée d'Etude sur les Accumulateurs au lithium'*, SFT/SFC, Paris (1996)

- (16) K.M. Abraham, *Electrochim. Acta*, **38(9)**, 1233 (1993)
- (17) Z. Jiang, M. Alamgir, K.M. Abraham, *J. Electrochem. Soc.*, **142(2)**, 333 (1995)
- (18) R. Naejus, R. Coudert, P. Willmann, D. Lemordant, *Extended Abstract in 'Journée d'Etude sur les Accumulateurs au lithium'*, SFT/SFC, Paris (1996)
- (19) J.R. MacDonald, *J. Chem. Phys.*, **58**, 4982 (1973)
- (20) H.S. Choe, B.G. Carroll, D.M. Pasquariello, K.M. Abraham, *Chem. Mater.*, **9(1)**, 369 (1997)
- (21) F. Alloin, J-Y. Sanchez, M. Armand, *J. Electrochem. Soc.*, **141(7)**, 1915 (1994)
- (22) P. Nagels, *Topics in Applied Physics*, ed. M.H. Brodsky, 2nd edition, **36** (1985)
- (23) M.H. Cohen, D. Turnbull, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1164 (1959)
- (24) M. Armand, J.M. Chabagno, M. Duclot, *Fast Ion Transport in Solids*, eds. P. Vashista, J.N. Mundy, G.K. Shenoy, New York : North Holland, 131 (1979)
- (25) C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M. Armand, J.M. Chabagno, P. Rigaud, *Solid State Ionics*, **11**, 91 (1983)
- (26) O. Bohnke, C. Rousselot, P.A. Gillet, C. Truche, *J. Electrochem. Soc.*, **139(7)**, 1862 (1992)
- (27) F. Croce, S.D. Brown, S.G. Greenbaum, S.M. Slane, M. Salomon, *Chem. Mater.*, **5**, 1268 (1993)
- (28) Z. Wang, B. Huang, H. Huang, L. Chen, R. Xue, F. Wang, *Electrochim. Acta*, **41(9)**, 1443 (1996)
- (29) S.R. Starkey, R. Frech, *Electrochim. Acta*, **42(3)**, 471 (1997)
- (30) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Adv. Polym. Sci.*, **32**, 123 (1979)
- (31) S. Minami, *Applied Polymer Symposium*, **25**, 145 (1974)
- (32) R.D. Andrews, R.M. Kimmel, *J. Polym. Sci.*, **B13**, 167 (1965)

- (33) E. Cazzanelli, P. Mustarelli, F. Benevelli, G.B. Appetecchi, F. Croce,
Solid State Ionics, **86-88**, 379 (1996)
- (34) *Polymer electrolyte Reviews-2*, eds. J.R. MacCallum, C.A. Vincent, Elsevier Applied
Science, London (1989)
- (35) Le Nest, S. Callens, A. Gandini, M. Armand, *Electrochim. Acta*, **37(9)**, 1585 (1992)
- (36) D. Aurbach, M. Daroux, P. Faguy, E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, **297**, 225 (1991)
- (37) J.M. Chabagno, *Thèse de l'Université de Grenoble* (1980)

3^{ème} Chapitre

*L'insertion du lithium dans le spinelle
ternaire LiMn_2O_4*

Partie A - Le spinelle " LiMn_2O_4 " : rappels et remarques

A.1 - Aperçu historique sur les procédés de synthèse des oxydes doubles de lithium et de manganèse, de structure spinelle

Nombreux sont les travaux publiés depuis le milieu des années 1980 sur la synthèse de spinelles à base d'oxyde double de lithium et de manganèse, stœchiométriques ou non stœchiométriques, pour leur utilisation potentielle dans des accumulateurs au lithium. Il existe une série continue de compositions répondant à la formulation $\text{Li}_{1+\delta}\text{Mn}_{2-\delta}\text{O}_4$ (ou en notation spinelle $\text{Li}_1^{\text{tet}}[\text{Mn}_{2-\delta}\text{Li}_\delta]^{\text{oct}}\text{O}_4$), avec $0 \leq \delta \leq 0.33$; les compositions sont donc intermédiaires entre l'oxyde LiMn_2O_4 et l'oxyde $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ ($\delta = 0.33$), communément $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$. Pour ce dernier, la valence du manganèse est égale à 4. Il a été reporté (1) que les oxydes $\text{Li}_{1+\delta}\text{Mn}_{2-\delta}\text{O}_4$ sont potentiellement attractifs dans le cadre des accumulateurs :

- fonctionnant à 4 V lorsque $0 \leq \delta \leq 0.10$
- fonctionnant à 3 V lorsque $\delta > 0.10$.

Des spinelles présentant une sous stœchiométrie cationique $\text{Li}_{1-\delta'}\text{Mn}_{2-2\delta'}\text{O}_4$ (ou en notation spinelle $(\text{Li}_{1-\delta'}\square_{\delta'})^{\text{tet}}[\text{Mn}_{2-2\delta'}\square_{2\delta'}]^{\text{oct}}\text{O}_4$), avec $0 \leq \delta' \leq 0.11$ ont été également reportés. Ils présentent une meilleure stabilité électrochimique lorsqu'ils cyclent autour de 3 V.

De telles différences de comportement n'ont pas été clairement justifiées à nos yeux. En fait, les auteurs antérieurs ne font guère intervenir "l'effet surfacique" (dont nous parlerons plus loin).

La synthèse de LiMn_2O_4 s'avère simple de mise en œuvre. Quelques exemples de synthèse sont réunis dans le tableau 1. Jusqu'en 1992, la majorité des synthèses de LiMn_2O_4 relevées dans la littérature, repose sur des réactions à l'état solide s'opérant à des températures élevées ($650^\circ\text{C} < T < 900^\circ\text{C}$) pour lesquelles la cinétique est optimale (2-9). Elles nécessitent également des durées de recuits élevées, entrecoupés de broyages intermédiaires. Les précurseurs les plus couramment utilisés sont les oxydes MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 comme source de manganèse et Li_2CO_3 , $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ comme source de lithium.

Ces dernières années, on assiste à un intérêt croissant pour des techniques d'élaboration à basse température ("sol-gel", précipitation, polymérisation,...). Cette orientation relève d'un souci permanent d'améliorer les performances électrochimiques du matériau de cathode, en jouant sur un meilleur contrôle et une optimisation de la morphologie des poudres (taille des

Procédés de synthèse classiques en phase solide

Li:Mn	Réactifs	Conditions de synthèse	Produit(s)	a (Å)	Référence
0.5	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{MnCO}_3$	700°C 21h. + 825°C 21h. (air)	LiMn_2O_4	8.2476	2
0.5	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3$	850°C 1h. (air)	LiMn_2O_4	8.24	3
0.5	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4$	850°C quelques h.	LiMn_2O_4		3
0.5	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3$ ou Mn_3O_4	650°C 12h. + 850°C 24h. (air)	LiMn_2O_4		4
0.5	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4$	650°C 8h. + 900°C 24h. (air)	LiMn_2O_4	8.242	5
0.5	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3$	650°C 6h. + 900°C 48h. (air)	LiMn_2O_4	8.239	6
0.5	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \gamma\text{-MnO}_2$	650°C 200h. (air)	LiMn_2O_4	8.245	7
0.5	$\text{LiNO}_3 + \gamma\text{-MnO}_2$	650°C 200h. (air)	LiMn_2O_4	8.245	7
0.5	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3$	450°C (air)	spinelle + Mn_2O_3	8.19	8
0.5	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3$	500°C (air)	spinelle + Mn_2O_3	8.193	8
0.5	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3$	600°C (air)	spinelle + Mn_2O_3	8.231	8
0.5	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3$	800°C (air)	LiMn_2O_4	8.245	8
0.5	$\text{LiNO}_3 + \text{MnO}_2$ (CMD)	450°C 20h. (air)	LiMn_2O_4	8.20	9
0.5	$\text{LiOH.H}_2\text{O} + \text{MnOOH}$	700°C 48h. (air)	LiMn_2O_4	8.248	10
0.5	$\text{LiOH.H}_2\text{O} + \text{MnOOH}$	600°C 48h. (air)	spinelle + Mn_2O_3	8.238	10
0.5	$\text{LiOH.H}_2\text{O} + \text{MnOOH}$	400°C 48h. (air)	spinelle + $\beta\text{-MnO}_2$	8.19	10
0.5	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{MnOOH}$	400°C 48h. (air)	spinelle pure	8.204	10

Procédés de synthèse non conventionnels

Li :Mn	Réactifs	Conditions de synthèse	Produits	a (Å)	référence
0.5	$\text{LiOH} + \text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$T^\circ_{\text{mini.}} = 300^\circ\text{C}$	LiMn_2O_4		12
> 0.5	$\text{LiOH} + \text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	> 400°C	spinelle + Li_2MnO_3		12
< 0.5	$\text{LiOH} + \text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	450°C	spinelle + $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$		12
0.5	$\text{LiAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	<i>en milieu acide tartarique</i> → <i>co-précipitation de tartrates</i> 800°C (air) 300°C (air)	LiMn_2O_4 LiMn_2O_4	8.229 8.169	13
0.5	$\text{LiNO}_3 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	<i>en milieu acide citrique +</i> <i>éthylène glycol</i> → <i>précurseurs</i> <i>polymériques : voie "Pechini"</i> 800°C 6h. (air) 300°C 6h. (air)	LiMn_2O_4	8.244	14

Tableau 1 : Exemples de synthèses de spinelles LiMn_2O_4

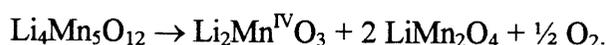
grains, surface spécifique). C'est ainsi qu'il a pu être observé une amélioration de la capacité d'insertion en ions Li^+ du matériau, sur le domaine 3 Volts, quand sa cristallinité est réduite (11) : l'absence et/ou la diminution d'un ordre à longue distance semble avoir des effets favorables tant au niveau microscopique (défauts de surface, flexibilité accrue des polyèdres) que macroscopique (surface d'échange électrode/électrolyte, coefficient de diffusion du lithium, ...). On notera l'utilisation de mélanges d'acétates (12), de tartrates (13) ou de précurseurs polymériques (14) permettant d'obtenir des précurseurs plus intimement liés et mélangés à l'échelle microscopique. Pour les réactions à l'état solide, la température de synthèse a pu être également abaissée autour de 375°C par introduction de dopants tels que l'oxyde de chrome Cr_2O_3 , dans la structure spinelle : en effet, l'inclusion d'ions Cr a été démontrée par Pistoia et al. (9) comme étant particulièrement efficace à catalyser la formation du spinelle de composition $\text{LiMn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_{4.35}$ ($x \sim 0.2 - 0.4$) tout en retardant sa cristallinité.

Il ressort de l'ensemble des travaux qu'il est possible de synthétiser " LiMn_2O_4 " sur une très large plage de températures, comprise entre 300°C et 900°C . Une température de synthèse plus élevée entraîne, généralement l'apparition d'une sous stœchiométrie anionique marquée, nuisible au bon comportement électrochimique (cyclabilité) des matériaux d'électrodes correspondants.

On retiendra également que les conditions d'élaboration à haute température ne sont pas par contre adaptées pour la synthèse de spinelles stœchiométriques $\text{Li}_{1+\delta}\text{Mn}_{2-\delta}\text{O}_4$ pour les valeurs croissantes de δ ($\delta > 0.10$), et lacunaires en cation $\text{Li}_{1-\delta}\text{Mn}_{2-2\delta}\text{O}_4$, en raison de leur instabilité thermique. Ainsi,

- ♦ les spinelles stœchiométriques $\text{Li}_{1+\delta}\text{Mn}_{2-\delta}\text{O}_4$ sont synthétisables du fait de la relative facilité qu'a le lithium à se substituer au manganèse. Des travaux récents (10, 15) ont montré la difficulté à préparer des phases $\text{Li}_{1+\delta}\text{Mn}_{2-\delta}\text{O}_4$, présentant une stœchiométrie bien définie, et ce notamment aux fortes valeurs de δ . Les phases correspondantes à de fortes valeurs de δ , notamment $\text{Li}_4\text{Mn}^{\text{IV}}_5\text{O}_{12}$, membre terminal de la série ($\delta = 1/3$) pour lequel la valence du manganèse est égale à 4, présentent une instabilité au traitement thermique qui préconise des températures de synthèse faibles. Elles sont pour la plupart comprises entre 450°C et 600°C . La phase $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ est annoncée avec un paramètre de maille a relativement faible associé au haut degré d'oxydation du manganèse. Toutefois, ce paramètre est variable selon les auteurs (8.166 \AA (16), 8.137 \AA (15), 8.143 \AA (1)). La présence conjointe de Li_2MnO_3

lors des synthèses de cette phase est souvent mise en évidence dès 600°C, témoignant d'une amorce de réaction de décomposition selon la réaction :



♦ les *spinelles lacunaires en cations* $\text{Li}_{1-\delta}\text{Mn}_{2-2\delta}\text{O}_4$ ($0 \leq \delta \leq 0.11$), pour lesquels le rapport Li:Mn = 0.5 est conservé, peuvent être également obtenus par synthèse directe des précurseurs adéquats. Des synthèses conduisant à l'obtention de ces spinelles font appel à de plus basses températures que précédemment ($350^\circ\text{C} \leq T \leq 450^\circ\text{C}$). Les précurseurs utilisés sont principalement MnCO_3 ou MnOOH comme source de manganèse et $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ou Li_2CO_3 comme source de lithium. Les principaux travaux dans ce domaine ont été menés par de Kock et *al.* (17) au cours desquels il est annoncé la synthèse à 400°C de la phase $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ (ou plus correctement décrite $\text{Li}_{0.89}\square_{0.11}[\text{Mn}_{1.78}\square_{0.22}]\text{O}_4$) correspondant à un taux de lacunes δ de 0.11. Selon ces mêmes auteurs, elle présente un paramètre de maille a faible de 8.162 Å.

Masquelier (10) établit pour différents précurseurs, une variation monotone du paramètre de maille a avec la température de synthèse (Figure 1), attribuable à l'effet d'augmentation de δ et donc du degré d'oxydation moyen du manganèse lorsque la température diminue.

On soulignera que les tentatives de synthèse du spinelle " LiMn_2O_4 " à basse température, issue de réactions à l'état solide, aboutissent en fait, à des phases identifiées dans la littérature comme appartenant à cette dernière famille de spinelles.

Cette revue a montré la diversité des combinaisons possibles d'oxydes doubles de lithium et de manganèse susceptibles de conduire à la structure spinelle. La nature des précurseurs initiaux (nitrates, carbonates, acétates, hydroxydes,...), la nature des traitements thermiques (température de synthèse, durée du recuit) sont autant de paramètres qui conditionnent l'identité finale de la phase spinelle. Par ailleurs, selon la combinaison des précurseurs et la température de synthèse sélectionnées, différentes phases parasites ($\beta\text{-MnO}_2$, Mn_2O_3 ou Li_2MnO_3) sont souvent observées.

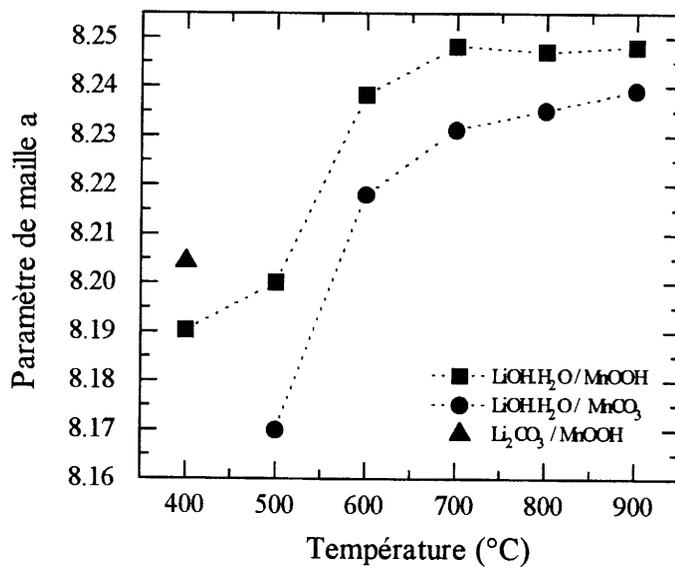


Figure 1 : Influence des conditions de préparation sur le paramètre de maille cubique ($\text{Li/Mn} \sim 1/2$), d'après C. Masquelier et al. (10)

A.2 - Diagramme de phase du système ternaire Li-Mn-O

Le diagramme de phase triangulaire classique est reporté sur la figure 2. Les compositions de valence identique forment un faisceau de lignes qui convergent au sommet Li_2O . Un agrandissement de la zone hachurée y laisse apparaître la position des spinelles précités. L'insertion du lithium dans la phase LiMn_2O_4 suit alors une droite convergeant au sommet Li (ligne λ - MnO_2 , LiMn_2O_4 , LiMnO_2).

A.3 - Structures cristallographique et électronique

A.3.1 - Structure cristallographique du spinelle de composition $\text{A}[\text{B}_2]\text{O}_4$

Nombreux sont les oxydes d'éléments de transition naturels ou synthétiques qui adoptent la structure spinelle. Parmi les oxydes ternaires Li-Mn-O, l'oxyde LiMn_2O_4 isostructural du prototype minéral $\text{Mg}[\text{Al}_2]\text{O}_4$, est le plus connu.

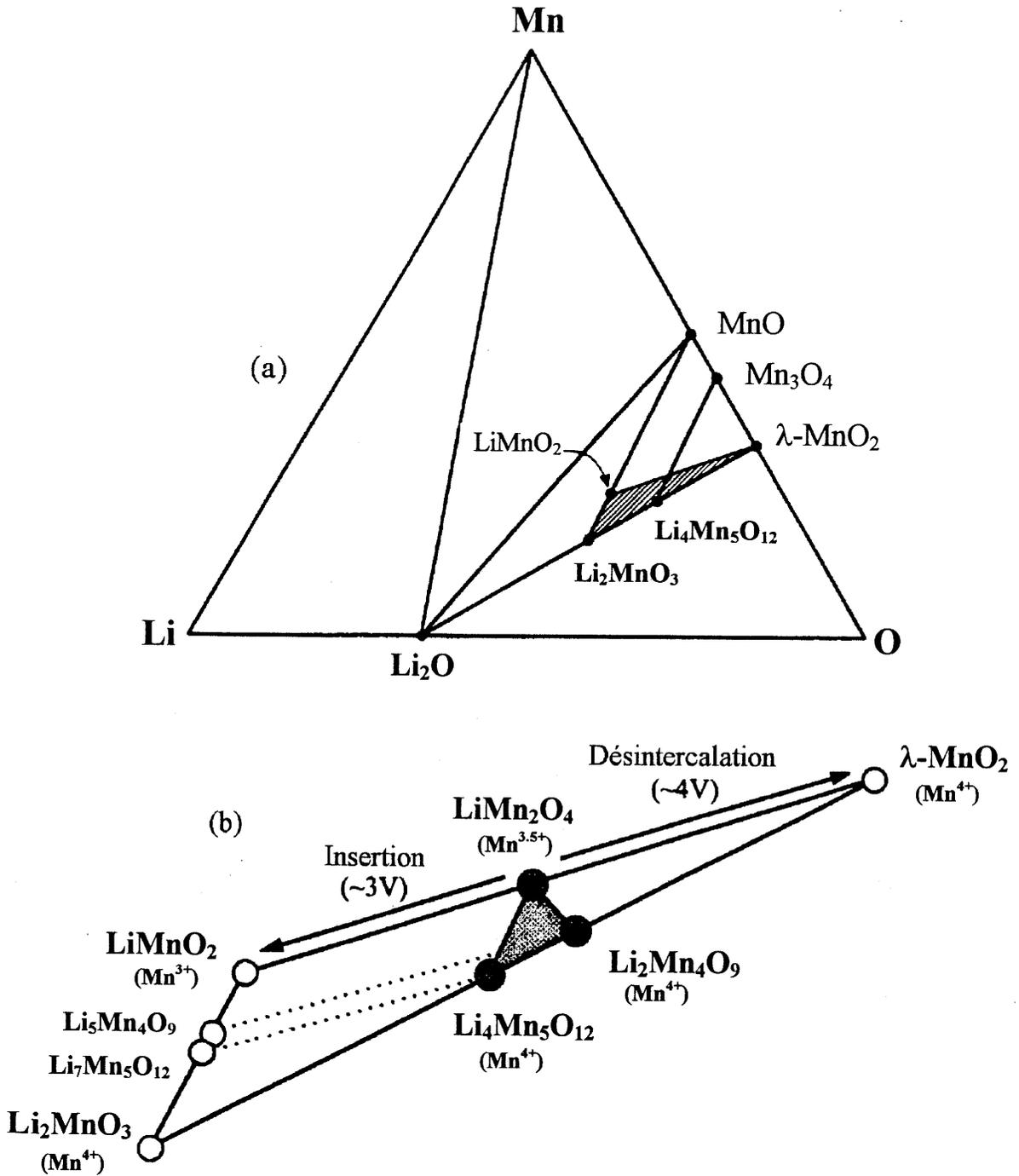


Figure 2 : (a) Diagramme de phases du système Li-Mn-O , d'après R.J. Gummow et al. (1)
 (b) Agrandissement de la zone hachurée

La maille cristallographique de la structure spinelle de formule générale AB_2O_4 peut être décrite conventionnellement à partir d'un empilement compact de 32 atomes d'oxygène formant un réseau cubique à faces centrées. Cet empilement comporte deux types de sites interstitiels

dans lesquels viennent se localiser les ions métalliques A et B : 64 sites tétraédriques dont 8 seulement sont occupés (site A ou 8a) et 32 sites octaédriques dont 16 sont occupés (site B ou 16d).

La maille élémentaire du spinelle contient huit motifs AB_2O_4 ($Z = 8$), ce qui correspond à la formule $A_8B_{16}O_{32}$. Le groupe d'espace $Fd3m$ (Tableau 2) qui décrit le spinelle permet de définir 16 positions équivalentes pour les sites octaédriques (16c ou 16d) et 8 positions équivalentes pour les sites tétraédriques.

Atome	Position	Coordonnées spatiales
O	32e	uuu; -u,-u,u; u,-u,-u; -u,u,-u 1/4-u,1/4-u,1/4-u; 1/4+u,1/4-u,1/4+u; 1/4-u,1/4+u,1/4+u; 1/4+u,1/4+u,1/4-u + opération de symétrie (face centrée)
Mn	16d	5/8,5/8,5/8;5/8,7/8,7/8;7/8,5/8,7/8;7/8,7/8,5/8 + opération de symétrie (face centrée)
Li	8a	000 ; 1/4,1/4,1/4 + opération de symétrie (face centrée)

(le paramètre u relatif aux ions oxygène mesure la position (u,u,u)

de l'atome dans la maille dont l'origine est centrée sur A)

Tableau 2 : Données cristallographiques de la structure spinelle idéale ($u = 3/8$)
de composition $A[B_2]O_4$

Une représentation schématique de la maille spinelle est illustrée en figure 3. Elle peut être alors décrite tridimensionnellement comme étant constituée de huit cubes élémentaires d'arête $a/2$: deux octants différents se reproduisent alors chacun quatre fois au sein de la maille. Le premier octant contient 4 ions oxygène qui forment un tétraèdre régulier dont le centre est occupé par un ion A. Un sommet sur deux du cube est par ailleurs occupé par un ion A. Les ions oxygène occupent les mêmes positions dans le cube adjacent à l'exception du centre du tétraèdre qui est vacant. Cet octant contient de plus 4 ions B (ou Mn) qui forment un assemblage tétraédrique symétrique de celui des oxygènes par rapport au centre de l'octant. Un des ions B se retrouve alors au centre d'un octaèdre régulier constitué par les quatre oxygènes de l'octant et par deux autres oxygènes appartenant chacun à deux octants adjacents.

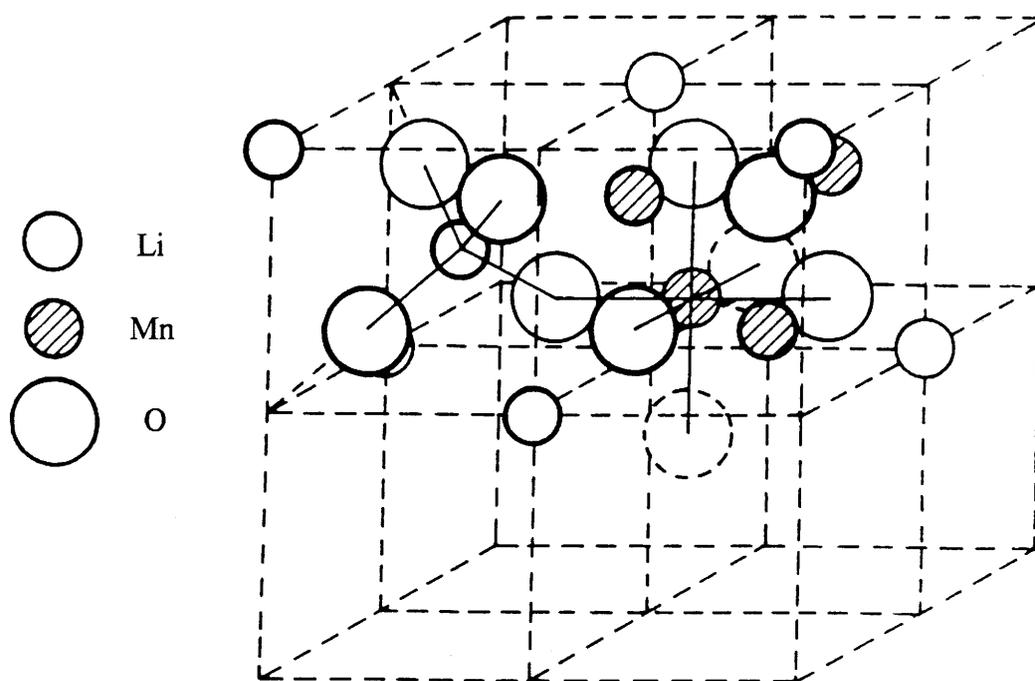


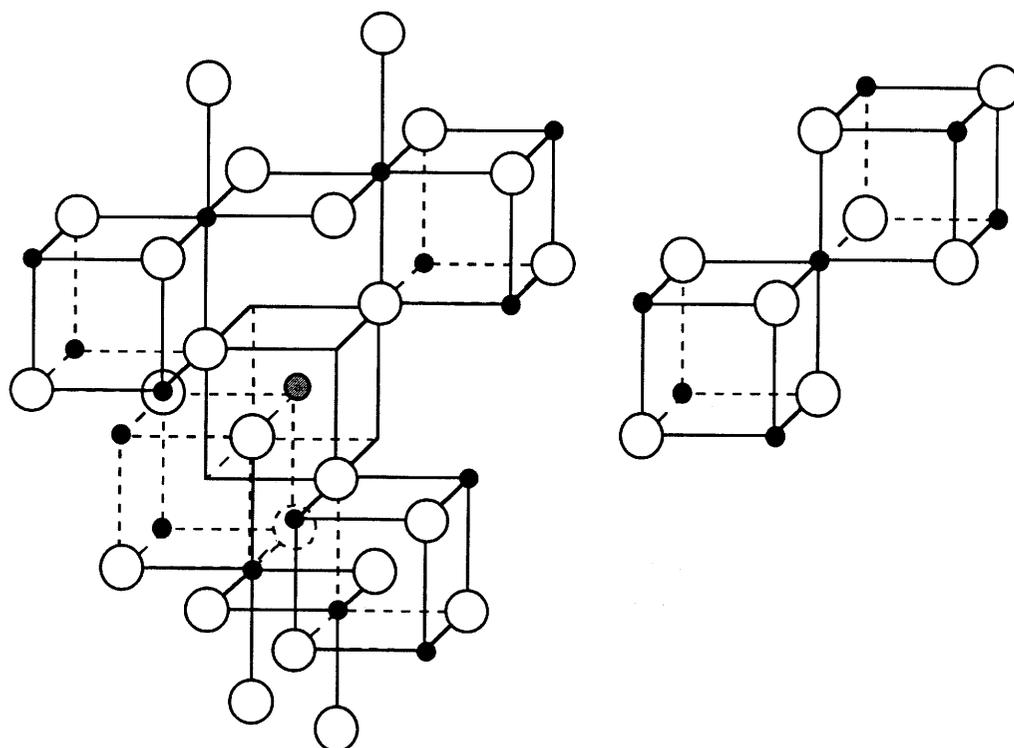
Figure 3 : Représentation schématique d'une demi-maille spinelle

La figure 4 montre la coordination de chacun des ions : chaque oxygène admet un cation A et trois cations B comme plus proches voisins. La distance A-O mesure $a\sqrt{3}/8$ et la distance B-O, $a/4$. L'angle (AOB) mesure 125° , tandis que l'angle (BOB) est de 90° . La distance B-B mesure $a\sqrt{2}/4$ et est nettement inférieure à celle reliant deux ions A ($a\sqrt{3}/4$), ceci étant lié au fait que les octaèdres anioniques BO_6 , partagent une arête commune, contrairement aux tétraèdres AO_4 , qui sont isolés les uns des autres.

En réalité, le réseau cfc idéal est légèrement déformé par une dilatation des sites tétraédriques, telle qu'ils puissent accueillir un cation métallique. Ces sites sont relaxés par un déplacement collectif et identique des quatre atomes d'oxygène vers l'extérieur, le long de la diagonale du cube (figure 4), déplacement qui respecte la symétrie tétraédrique du site mais entraîne une légère distorsion du polyèdre d'oxygènes. La position résultante de l'anion est alors mesurée par la valeur de u qui s'écarte de la valeur idéale $3/8$ (0.375) d'un incrément δ :

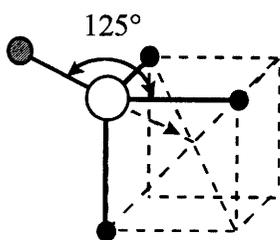
$$u = \frac{3}{8} + \delta$$

Il s'ensuit une modification de la taille des sites tétraédriques et octaédriques. Les valeurs de u reportées pour des oxydes dans la littérature sont de l'ordre de 0.38 - 0.39 (18).



(a) Environnement des atomes de lithium (8a) et de manganèse (16d)

- Li (8a)
- Mn (16d)
- O (32e)



(b) Proches voisins d'un ion oxygène dans la structure spinelle - influence du cation sur la position de l'anion

Figure 4 : Environnement respectif des atomes dans la maille spinelle

La structure spinelle peut être également visualisée par un arrangement d'octaèdres BO_6 (site 16d) interconnectés, mettant en commun leurs arêtes avec six autres octaèdres adjacents. Les tétraèdres occupés (8a) partagent leurs faces avec quatre octaèdres anioniques vides (16c), dont la face opposée est commune avec un autre site tétraédrique occupé (8a). Une telle architecture (Figure 5) offre de ce fait un chemin de diffusion possible pour les ions Li^+ .

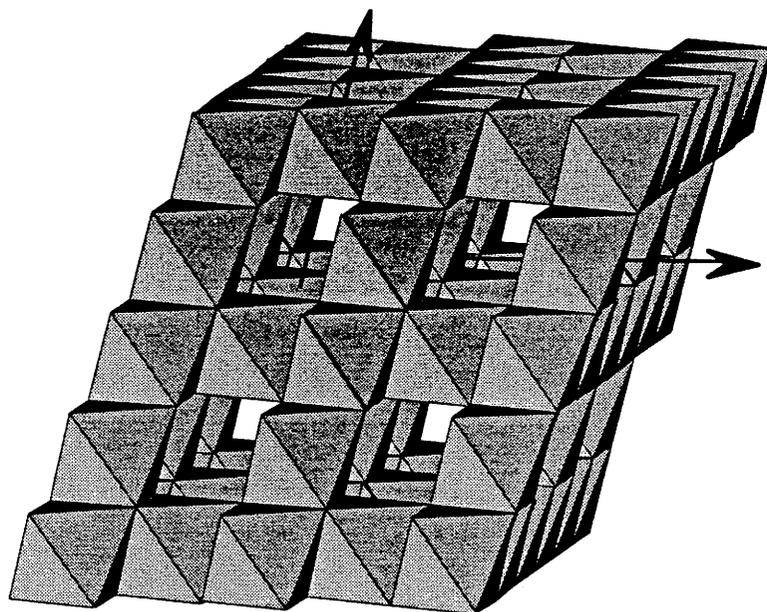


Figure 5 : Arrangement tridimensionnel des octaèdres $[\text{MnO}_6]$ interconnectés, correspondant à la structure idéale de la phase délithiée $\lambda\text{-MnO}_2$

Le spinelle de composition $\text{A}^{\text{tet}}[\text{B}_2]^{\text{oct}}\text{O}_4$ est qualifié de normal lorsqu'il respecte une telle distribution des cations. Selon le type de cations présents dans la structure (configuration électronique), une modification dans la répartition de ces cations dans les sites tétraédriques et octaédriques est possible. Ainsi, un comportement extrême conduit à la composition $\text{B}^{\text{tet}}[\text{A},\text{B}]^{\text{oct}}\text{O}_4$, qualifiée de spinelle inverse. Il est alors possible d'envisager toutes les distributions cationiques intermédiaires entre ces deux compositions.

Dans le cas des spinelles ternaires Li-Mn-O et en particulier LiMn_2O_4 , la stabilisation énergétique des ions manganèse Mn^{4+} (configuration électronique d^3) et Mn^{3+} (d^4) dans un environnement octaédrique d'oxygènes (minimisation de l'énergie de stabilisation du champ cristallin ESCC) impose une localisation exclusive du manganèse en site octaédrique. Le cation Li^+ peut être localisé dans les deux types de sites.

A.3.2 - La configuration Mn^{3+} : $(t_{2g}^3 e_g^1)$; l'effet Jahn-Teller

♦ *Configuration électronique d'un ion d'élément de transition*

Les cinq orbitales d caractéristiques d'un élément de transition (3d, 4d, 5d) possèdent la même énergie dans le cas d'un ion isolé; elles sont dites dégénérées. Lorsque cet ion est introduit dans un environnement de ligands (en l'occurrence anions O^{2-}) de symétrie octaédrique, il y a levée de dégénérescence. Ceci s'explique par l'établissement de répulsions électrostatiques entre les électrons d et ceux des ligands oxygène. La minimisation de ces interactions aboutit à une séparation des orbitales d en deux niveaux d'énergie :

- un niveau d'énergie stabilisée (t_{2g}) associé à 3 orbitales comprenant d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}
- un niveau de plus haute énergie associé aux orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_z^2 déstabilisées pointées dans la direction des ligands.

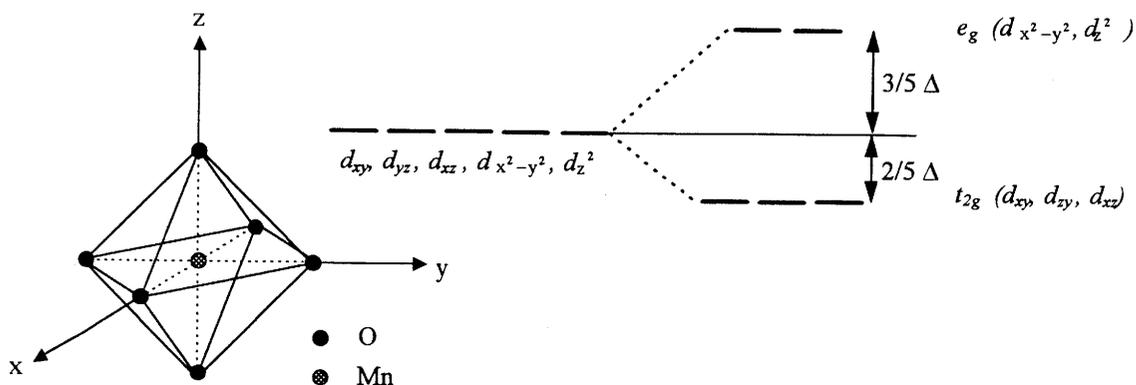


Figure 6 : Levée de dégénérescence de la configuration 3d

♦ *L'effet Jahn-Teller dans les spinelles ternaires Li-Mn-O*

La configuration électronique du Mn^{4+} ($3d^3$) implique une occupation symétrique des orbitales t_{2g} ($t_{2g}^3 e_g^0$). La réduction du cation en Mn^{3+} ($3d^4$) induit une répartition asymétrique de l'électron supplémentaire sur les orbitales e_g ($t_{2g}^3 e_g^1$), selon la configuration à spin fort comme c'est le cas dans LiMn_2O_4 (19). Schütte et *al.* démontrèrent en effet que dans LiMn_2O_4 , 85% du Mn^{3+} est haut spin. Dans ce cas, la présence de l'électron sur l'orbitale d_z^2 exerce une forte répulsion sur les ligands O^{2-} dans la direction de l'axe z, entraînant de ce fait une

redistribution des distances Mn-O au sein de l'octaèdre, allongées selon l'axe z, réduites dans le plan (xy). Cette distorsion du site associée à une baisse de symétrie du site est appelée effet Jahn-Teller (Teller) (20) (Figure 7).

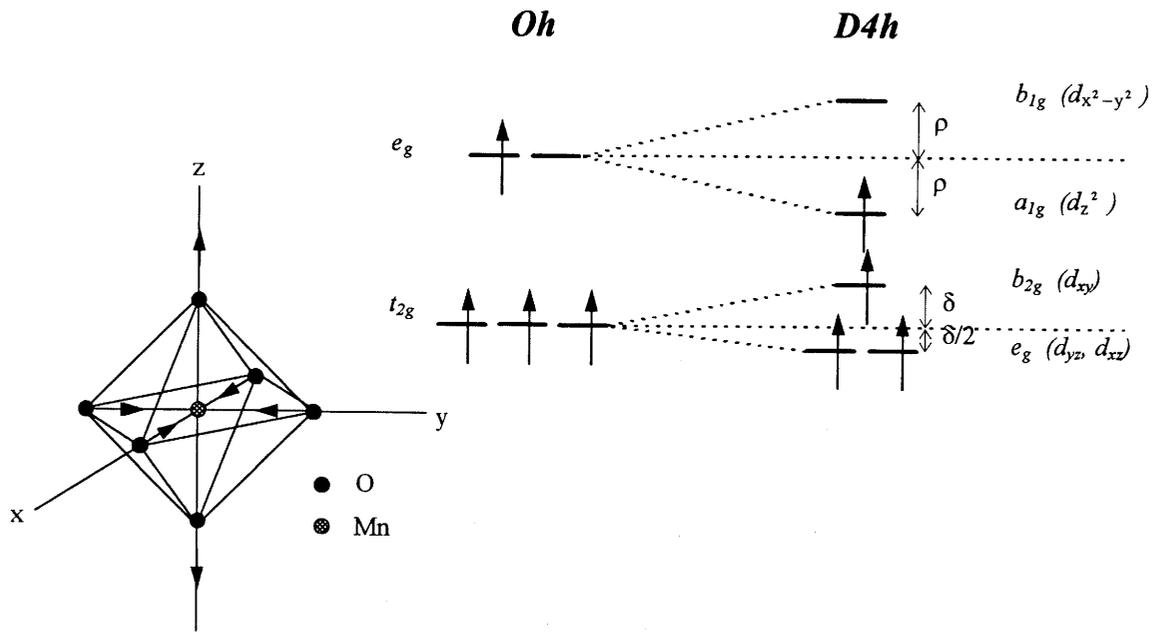


Figure 7 : Représentation de la déformation Jahn-Teller d'un octaèdre MnO_6 isolé, entraînant une baisse de symétrie du site

Selon la théorie de Goodenough et Loeb (21), cet effet devient coopératif dans la mesure où s'instaure entre les octaèdres Mn^{3+}O_6 déformés un ordre cristallographique à longue distance, en vue d'une minimisation de l'énergie réticulaire ; il induit de ce fait une déformation de la maille cubique en une maille de symétrie tétragonale ($c/a > 1$). Ce phénomène est couramment observé dans les oxydes spinelles à base de manganèse (2). Il se manifeste quand le taux d'occupation des sites octaédriques (16d) par les ions Mn^{3+} atteint une fraction critique f_c , avoisinant 60%. Ainsi, il a été clairement identifié dans la phase Mn_3O_4 ($\text{Mn}^{2+}[\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{3+}]^{\text{oct}}\text{O}_4$) pour laquelle $c/a = 1.16$ (4, 21).

Dans le cas du spinelle ternaire $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$, le seuil de déformation tétragonale a été reporté par Thackeray et *al.* pour un taux critique x_c de lithium inséré voisin de 0.08 ($0 < x_c < 0.2$)(22). Très récemment, pour la phase LiMn_2O_4 , il a été mis en évidence par analyse thermique différentielle (DSC) une transition de phase réversible, associée à la distorsion

tétragonale (10). Elle se produit à 30°C (10°C) au cours de la montée (descente) en température.

A.3.3 - Conduction électronique dans le spinelle LiMn_2O_4

La conduction électronique dans la phase LiMn_2O_4 est de type "polaronique" (mécanisme de "hopping", i.e. saut d'électrons d'un site à l'autre accompagné d'une déformation locale du réseau)(Figure 8). Dans un tel matériau à valence mixte, le saut d'électrons e_g entre les deux configurations à spin fort $\text{Mn}^{3+} : t_{2g}^3 e_g^1$ et $\text{Mn}^{4+} : t_{2g}^3 e_g^0$ génère le mécanisme de hopping. Dans le cas de LiMn_2O_4 , l'interaction directe $t_{2g}(\text{Mn})-t_{2g}(\text{Mn})$ est très faible en raison des distances Mn-Mn trop élevées (ce qui engendre la configuration à spin fort). De ce fait, la seule interaction à l'origine de la conduction électronique est l'interaction à 90° $e_g(\text{Mn}^{3+})-p(\text{O}^{2-})-e_g(\text{Mn}^{4+})$. Celle-ci étant faible, l'électron e_g reste partiellement localisé. Il en découle un mode de conduction assistée : la localisation est surmontée quand la température est suffisante pour rendre deux sites voisins équivalents et induire ainsi le déplacement local du porteur. Ceci permet de justifier la mobilité réduite ($\mu \ll 1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) observée dans le matériau. A 25°C, une conductivité électrique de $2 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ seulement, a été en effet reportée dans la littérature (23) pour la phase synthétisée à 800°C.

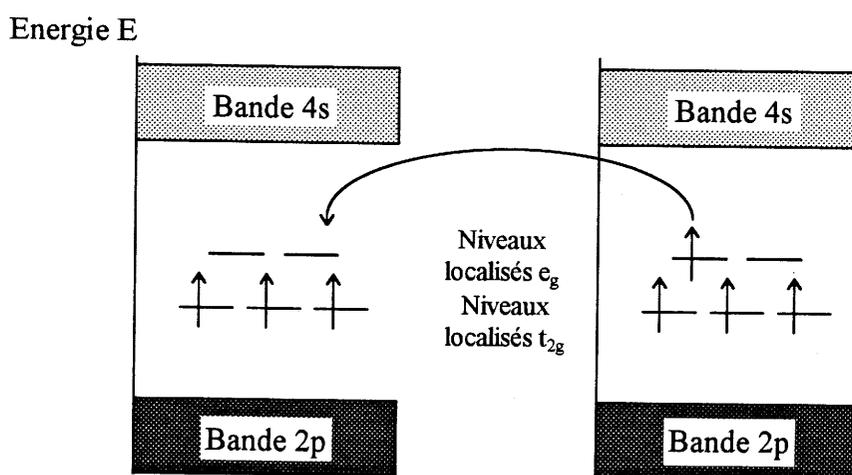
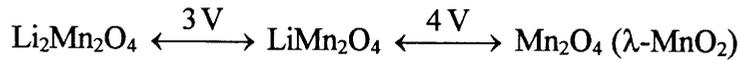


Figure 8 : Illustration schématique de la conduction électronique dans LiMn_2O_4

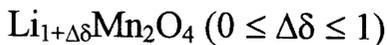
A.4 - Comportement électrochimique vis à vis du lithium, selon la littérature

Comme il a été déjà mentionné, cet oxyde possède cette particularité rare de pouvoir insérer les ions Li^+ dans deux zones de potentiel bien distinctes, 3 V et 4 V, délimitées par les compositions

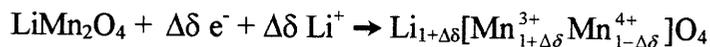


Ces deux domaines de potentiel apparaissent clairement sur la figure 9, où est illustrée la variation du potentiel d'abandon (ou d'OCV pour "open circuit voltage") en fonction du taux $\Delta\delta$ de lithium inséré. Le potentiel est mesuré par rapport au lithium métallique utilisé comme électrode de référence.

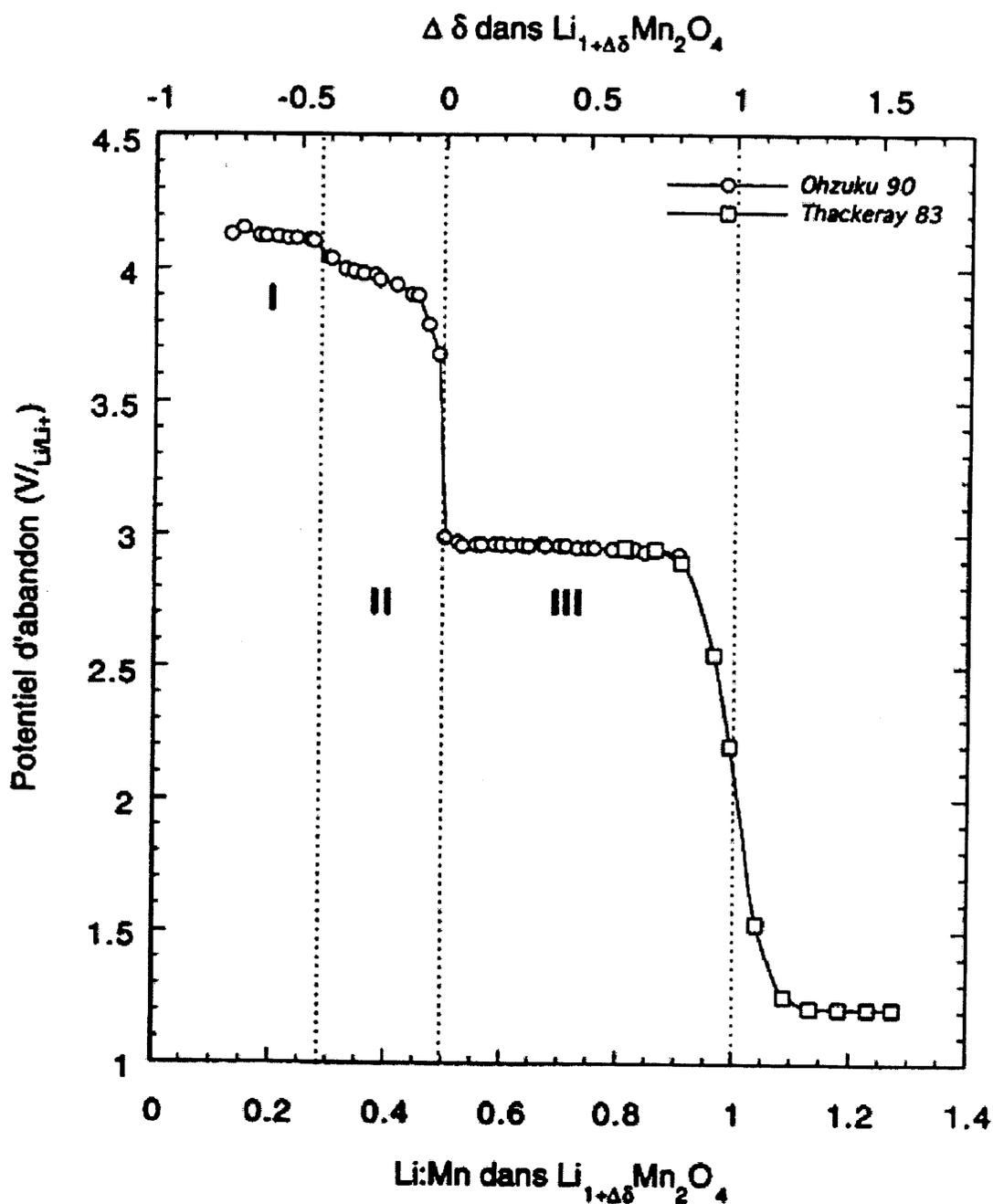
A.4.1 - Insertion du lithium sur le domaine à bas potentiel :



L'insertion du lithium est illustrée par la réaction :



Aux très faibles valeurs de la quantité insérée $\Delta\delta$ ($0 \leq \Delta\delta \leq 0.08$), seule la phase cubique existe, ce que témoigne une variation continue en fonction de $\Delta\delta$ du potentiel d'abandon de la cellule électrochimique (Figure 9). Il apparaît ensuite une zone de potentiel constant sur un large domaine de compositions ($0.08 \leq \Delta\delta \leq 0.8-0.9$). L'existence de ce plateau d'insertion autour de 2.97 V rend compte de l'établissement d'un processus biphasé. L'analyse structurale (4) a mis en évidence la coexistence de deux phases, l'une cubique contenant une très faible quantité de l'espèce insérée, l'autre quadratique de composition très proche de la phase $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ (symétrie $I4_1/a m d$). Ainsi, la réduction du matériau induit la destruction progressive de la maille de symétrie cubique, et parallèlement l'apparition d'une nouvelle phase cristalline. Ce changement anisotropique de la maille provient d'un changement de la symétrie locale des octaèdres MnO_6 par effet Jahn-Teller (cf. paragraphe III.2) lors de la réduction du Mn^{4+} en Mn^{3+} en dessous de la valence moyenne 3.5, généralement.



Domaine I : monophasé, $-0.8 \leq \Delta\delta \leq -0.5$

Domaine II : monophasé, $-0.5 \leq \Delta\delta \leq 0$

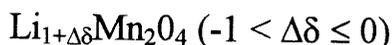
Domaine III : biphasé, $0 \leq \Delta\delta \leq 1$

Figure 9 : Evolution du potentiel d'abandon de $\text{Li}_{1+\Delta\delta}\text{Mn}_2\text{O}_4$ par rapport à Li/Li^+ en fonction de la teneur en lithium du spinelle, d'après Ohzuku (6) et Thackeray (4)

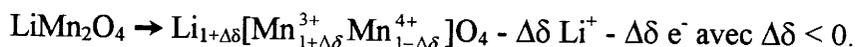
Une réduction topotactique a lieu sans destruction de la structure spinelle. Parallèlement, le lithium inséré diffuse préférentiellement dans les sites vides octaédriques (16c) de la maille cubique $\text{Fd}3\text{m}$. Un site (16c) partage deux faces opposées communes avec deux sites tétraédriques (8a) occupés par Li^+ . Les forces d'interaction électrostatique $\text{Li}^+(16\text{c})-\text{Li}^+(8\text{a})$ sont suffisamment fortes pour induire un déplacement partiel ou coopératif des ions Li^+ , des sites (8a) vers les sites (16c). Plusieurs hypothèses relatives à la distribution du lithium total dans le spinelle déchargé $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ ont été émises. Lors du premier affinement par diffraction des RX (4), les auteurs ont conclu que l'occupation des sites tétraédriques (8a) n'avait pas été libérée. Dans le second affinement par diffraction des neutrons (24), il a été mis en évidence la coexistence d'ions Li^+ sur les sites voisins (8a) et (16c). Récemment, une migration totale du lithium des sites (8a) vers les sites (16c) a été démontrée par Lecras et *al.* (25).

L'insertion de lithium supplémentaire induit un abaissement de la tension de cellule en deçà de 1.5 V, suivi par l'établissement d'un second plateau à 1.25 V. Celui-ci témoigne pour $1.1 \leq \Delta\delta \leq 1.3$, d'un second processus biphasé qui conduit à la destruction de la structure spinelle.

A.4.2 - Désinsertion du lithium sur le domaine à haut potentiel :



Le comportement du spinelle durant l'extraction de lithium est beaucoup plus complexe. Elle est illustrée par la réaction :



La désinsertion du lithium des sites tétraédriques (8a) se déroulerait en deux étapes :

- 1^{ère} étape : Mise en œuvre d'un processus monophasé sur le domaine de désinsertion $\sim -0.5 \leq \Delta\delta \leq 0$ intervenant à $V_{\text{cathode}} \sim 4 \text{ V}$ (vs Li) et observé par de nombreux auteurs (6, 26, 27).

Entre 3.2 V et 4.0 V, environ la moitié du lithium ($\Delta\delta \sim -0.5$) peut être extrait des sites (8a). La délithiation initiale de la phase provoque une contraction continue et linéaire de la maille avec la quantité x désinsérée : une diminution monotone du paramètre de maille, a, avec

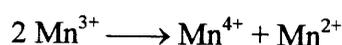
l'augmentation de la concentration en ions Mn^{4+} , associée à une diminution du rayon ionique ($r_{\text{Mn}^{4+}} = 0.54 \text{ \AA}$; $r_{\text{Mn}^{3+}} = 0.65 \text{ \AA}$) est alors observée. Selon Ozhuku et *al.* (6), le paramètre décroît de 8.239 \AA lorsque $\Delta\delta = 0$ à 8.142 \AA pour $\Delta\delta = -0.4$ ($\text{Li}_{0.60}\text{Mn}_2\text{O}_4$) dans le cas d'une phase synthétisée à 900°C .

- 2^{ème} étape : Mise en oeuvre d'un processus biphasé sur le domaine $\sim -0.8 \leq \Delta\delta \leq \sim -0.5$ et intervenant à $V_{\text{cathode}} \sim 4.15 \text{ V}$ (vs. Li). Certains auteurs reportèrent la coexistence de deux phases cubiques, ce que reflète l'invariance du potentiel d'abandon de la cellule, illustré en figure 9. Pour un taux résiduel de lithium égal à 0.27, Ozhuku et *al.* observèrent la présence de deux phases : un spinelle de composition proche de $\text{Li}_{0.60}\text{Mn}_2\text{O}_4$ et la phase $\text{Li}_{0.27}\text{Mn}_2\text{O}_4$ proche de la composition $\lambda\text{-MnO}_2$ et de paramètre de maille 8.045 \AA .

Dans le cas le plus favorable, la délithiation est accompagnée d'une réaction en phase homogène associée à une évolution continue du potentiel de cellule sur tout le domaine d'extraction $-0.8 \leq \Delta\delta \leq -0.4$, comme le reportèrent récemment entre autres Xia et *al.* (27). Les deux mécanismes structuraux proposés dans la littérature, impliqués sur le domaine des potentiels élevés ($> 4.1 \text{ V}$) sont valides mais il semble que l'apparition du phénomène biphasé soit en fait lié aux conditions de préparation de la phase LiMn_2O_4 de départ (température, atmosphère (air, N_2)).

Indépendamment de la nature de l'électrolyte ou du régime de charge, la délithiation électrochimique complète (correspondant à $\Delta\delta = -1$) de la phase spinelle est rarement possible du fait de la limitation en potentiels ($< 4.3 \text{ Volts}$) de la charge de la cellule. En effet, le processus d'oxydation de la phase au delà de 4.3 Volts , peut être pénalisé par des réactions chimiques secondaires liées à la décomposition catalysée de l'électrolyte à la surface de la cathode composite, ou plus exactement à l'interface électrolyte/particules de carbone (28). Dans le cas le plus défavorable, ce phénomène peut générer à plus long terme l'autodécharge de la batterie, lorsque le matériau de cathode maintenu à l'état chargé à un haut potentiel, oxyde l'électrolyte et se réduit, en insérant spontanément du lithium dans sa structure.

Un autre facteur à l'origine de la perte de capacité de la cathode au cours des cycles successifs, est une légère dissolution du manganèse dans l'électrolyte, observée pour des taux élevés de délithiation ($> 4.1 \text{ V}$)(28, 29). Elle implique une réaction de dismutation :



La synthèse de nouveaux électrolytes liquides stables à 5.2 V (30) a permis de compléter l'étude du comportement électrochimique du spinelle au delà de 4.2 V. Ainsi, Guyomard et Tarascon ont reporté deux autres processus réversibles de désinsertion/insertion du lithium entre 4.2 V et 5.1 V.

Partie B - Techniques expérimentales de caractérisation

B.1 - Techniques d'analyse

B.1.1 - Analyse structurale par diffraction des rayons X

♦ Principe : Dans un cristal, l'interaction du rayonnement X avec les électrons donne naissance à un phénomène de diffraction lorsque les différentes ondes diffusées par une famille de plans cristallographiques (hkl) interfèrent avec un caractère constructif. La condition d'interférence constructive est vérifiée si la relation de Bragg est satisfaite :

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

avec d_{hkl} , la distance réticulaire, θ , l'angle de Bragg, k , l'ordre d'interférence et λ , la longueur d'onde incidente.

♦ Appareillage utilisé : Les acquisitions de diffraction des rayons X ont été effectuées grâce à un diffractomètre Philips équipé d'une chambre optique en géométrie Bragg-Brentano. Celle-ci est équipée d'un tube à anti-cathode de cuivre émettant deux raies caractéristiques ($\lambda_{K_{\alpha,1}} = 1.54056 \text{ \AA}$, $\lambda_{K_{\alpha,2}} = 1.54439 \text{ \AA}$). La position (2θ) des réflexions est corrigée par l'utilisation d'un étalon externe (silicium).

L'acquisition des diffractogrammes a été réalisée en mode "pas à pas" pour des angles d'incidence compris entre 5 et 70°C, avec un pas angulaire $\Delta 2\theta$ de 0.02° et un temps de comptage par pas de 15 s. Les paramètres cristallins ont été affinés par une méthode des moindres carrés, qui permet d'ajuster le profil expérimental. Le profil expérimental d'une raie de diffraction est le produit de convolution d'une fonction instrumentale liée à la résolution de l'instrumentation et du profil lié à la microstructure du composé. La faible taille des cristallites (domaines diffractants) et l'existence de microcontraintes dans l'échantillon sont les deux contributions essentielles à l'élargissement des raies de diffraction. Cette contribution de l'échantillon est très souvent décrite comme une fonction lorentzienne. La fonction analytique de pseudo-Voigt, moyenne pondérée de deux contributions gaussienne et lorentzienne, est alors adaptée à la description du profil expérimental :

$$PV = \eta L + (1-\eta)G,$$

η étant appelé coefficient de mélange de la pseudo-Voigt.

B.1.2 - Evaluation de la surface spécifique

Les mesures ont été effectuées au L.M.P.M (Laboratoire de physico-chimie des Matériaux) à Montpellier.

Pour mesurer la surface spécifique d'une poudre, on a eu recours au procédé classique d'adsorption des gaz suivant le principe B.E.T. (Brunauer, Emmet et Teller). La méthode repose sur l'adsorption d'un gaz chimiquement inerte (N_2 ou krypton) au dessus du solide à analyser maintenu à très basse température (77.35K). Cette adsorption résulte d'interactions moléculaires faibles entre les deux phases; elle a la caractéristique essentielle d'être réversible : c'est la désorption. On introduit une certaine quantité de gaz, on mesure la pression p avant et après l'adsorption, et on en déduit la quantité de gaz adsorbée par le matériau.

On accède à la valeur de la surface spécifique S par la relation : $S = V_m \cdot N \cdot A \cdot 10^{-20} / V_{\text{mol}}$ (N , nombre d'Avogadro, A , l'aire de la molécule de gaz adsorbée, V_{mol} , le volume molaire du gaz).

Avant chaque mesure, les échantillons sont dégazés à 300°C sous vide.

B.1.3 - Microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (TEM)

La caractérisation texturale des poudres par microscopie à balayage a été établie grâce à un appareillage Jeol JSM 840A. La microscopie en transmission a été réalisée à l'aide d'un microscope Jeol 1200 FX. Les échantillons ont été préparés à partir d'une dispersion aux ultrasons de 10 mg d'oxyde dans 10 ml d'éthanol. Une goutte de cette suspension est ensuite déposée sur une grille d'or recouverte de carbone.

B.1.4 - Analyse par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie XPS est une technique d'analyse de surface permettant, notamment, de fournir des informations sur les éventuelles modifications de l'état d'oxydation du manganèse en fonction de la température de synthèse. Le principe consiste moyennant une énergie ($h\nu$) du photon X suffisante, à exciter l'atome par éjection d'un photoélectron d'une couche interne. Nous nous sommes intéressés à la région spectrale $\text{Mn } 2p_{1/2}$ et $\text{Mn } 2p_{3/2}$ relative aux orbitales $2p_{1/2}$ (niveau L_{II}) et $2p_{3/2}$ (niveau L_{III}), respectivement. L'énergie excédentaire procure à cet électron une énergie cinétique E_c telle que :

$$E_c = h\nu - E_1^F - \phi_{sp}$$

où E_1^F est l'énergie de liaison de l'électron sur l'orbitale atomique mesurée par rapport au niveau de Fermi et ϕ_{sp} le travail d'extraction pour le spectromètre. Cette relation permet alors à l'expérimentateur, via la connaissance de $h\nu$ et la mesure de E_c , de déduire la valeur de l'énergie caractéristique E_1^F . Cette dernière dépend de l'environnement de l'atome excité.

Les spectres XPS ont été enregistrés au Centre de Caractérisation des Matériaux Avancés (CECAMA), à l'ICMCB, sur un spectromètre VG 220i-XL. Lors de l'analyse, la pression dans l'enceinte de travail est maintenue à 10^{-8} Pa. La raie K_α monochromatisée de l'aluminium est utilisée comme source d'excitation X, d'énergie 1486.6 eV. La taille du spot d'analyse est d'environ 500 μm . Les spectres haute résolution ont été enregistrés avec une énergie de passage $E_p = 20$ eV sur des poudres pressées sur une petite feuille d'indium. Leur désommmation a été réalisée en utilisant une soustraction du bruit de fond de type Shirley et un logiciel adéquat fourni par VG Scientific.

B.1.5 - Analyse XAFS (X-Ray Absorption Fine Structure)

La spectrométrie d'absorption X a été réalisée en collaboration avec le professeur J-H. Choy de l'Université Nationale de Séoul.

En tant que sonde locale, elle permet d'accéder à l'environnement d'un atome donné. Elle est un outil intéressant, notamment pour l'analyse structurale de systèmes chimiques faiblement cristallisés pour lesquels la technique classique de diffraction RX est imprécise.

L'effet photoélectrique met en jeu l'extraction d'un électron 1s, de la couche interne K de l'atome d'où la dénomination d'EXAFS au seuil K de l'atome. Cette absorption peut être étudiée en suivant l'évolution du coefficient d'absorption μ en fonction de l'énergie E du faisceau de rayons X, intervenant dans la relation :

$$I = I_0 \exp(-\mu x),$$

où x est l'épaisseur de matière traversée par le faisceau, I_0 et I désignent les intensités (par unité de surface) des faisceaux incident et transmis.

Le point de départ de l'étude XAFS est le spectre d'absorption $\log(I/I_0) = f(E)$. Selon la grandeur de l'énergie du faisceau, le spectre d'absorption obtenu peut être divisé en deux régions énergétiques : - la partie XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) qui englobe la zone de moindre énergie incluant le seuil d'absorption (transition d'absorption de l'électron 1s), donne des informations qualitatives sur la valence de l'atome - la partie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) débutant une centaine d'eV après le seuil, permet de remonter à la structure locale à courte distance de l'élément absorbeur, c'est à dire la coordination de l'atome et les plus proches distances Mn-voisins. Elle est due à un phénomène d'interférences entre l'onde sortante associée à l'électron éjecté et l'onde rétrodiffusée par les voisins qui provoquent des oscillations du coefficient d'absorption. Une grandeur $\chi(k)$ directement reliée à ces oscillations est définie par la relation :

$$\chi(k) = [\mu(k) - \mu_0(k)]/\mu_0(k)$$

où $\mu_0(k)$ est le coefficient d'absorption moyen. Il s'ensuit un traitement mathématique du signal.

L'analyse XAFS a été réalisée au centre Pohang Light Source, avec une source de rayons X que seul le rayonnement synchrotron peut fournir (énergie des particules accélérées = 2.5 GeV, pour un courant de 260 ~ 370mA).

B.1.6 - Spectroscopie RMN ^7Li MAS (Magic Angle Spinning)

L'analyse a été effectuée à température ambiante sur un spectromètre MSL 200 Brüker doté d'un aimant supraconducteur (champ magnétique principal B_0) de 4.7 Tesla et d'un émetteur de radiofréquence (champ B_1). Les spectres ^7Li ont été obtenus en rotation à l'angle magique (54.74°) avec un rotor en zircone de 4 mm pouvant contenir environ 100 mg de poudre. La technique de l'écho-solide (90° - 90°) synchronisé avec la période du rotor a été utilisée. Les paramètres d'acquisition utilisés sont les suivants :

- Fréquence d'irradiation (B_1) : 77.777 MHz
- Fenêtre spectrale d'observation : 200 kHz
- Durée de pulse : 2.5 μs
- Fréquence de rotation du rotor : 8 à 12 kHz

Dans le cas des poudres insérées, hautement instables à l'humidité, le chargement des rotors a été effectué en boîte sèche. La préparation des échantillons de spinelles insérés en

lithium a été effectuée comme suit. Une pastille est préparée en pressant un mélange (~ 100 mg) du composé d'insertion et de noir de carbone dans un rapport massique 85:15 à une pression de $5 \cdot 10^5$ Pa pendant 10 mn. Le diamètre de la pastille est de 13 mm. La cellule électrochimique utilisée pour l'insertion de lithium sera présentée dans la section ci-dessous. Un courant de décharge/charge très faible ($50 \mu\text{A}$), correspondant à un régime en C/48, a été utilisé afin d'atteindre des états électrochimiques successifs proches de l'équilibre thermodynamique, à l'intérieur de l'échantillon. Après l'étape d'insertion, l'échantillon est rincé par filtration avec un mélange des deux solvants (carbonate d'éthylène et carbonate de diméthyle) de l'électrolyte puis avec de l'hexane (Fluka). Il est alors séché sous vide pendant une heure.

Les spectres RMN sont gradués dans l'espace des fréquences et référencés par rapport à un standard externe, à savoir une solution de LiCl (1M dans H_2O). La position de chaque raie de résonance du spectre est repérée par le déplacement chimique δ du ^7Li . Celui-ci est défini par rapport à la fréquence de référence et s'exprime en ppm en utilisant la relation suivante :

$$\delta \text{ (ppm)} = 10^6 \frac{\nu - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}}$$

B.1.7 Techniques annexes : Thermogravimétrie, calorimétrie

Leur descriptif a été précédemment mentionné dans le deuxième chapitre.

B.2 - Réalisation des accumulateurs à électrolyte liquide

L'étude électrochimique des poudres d'oxyde mixte de lithium et de manganèse a été initialement réalisée sur des générateurs à électrolyte liquide.

B.2.1 - La cellule électrochimique

Le montage de la cellule électrochimique est schématisé sur la figure 10. Elle comprend les éléments suivants :

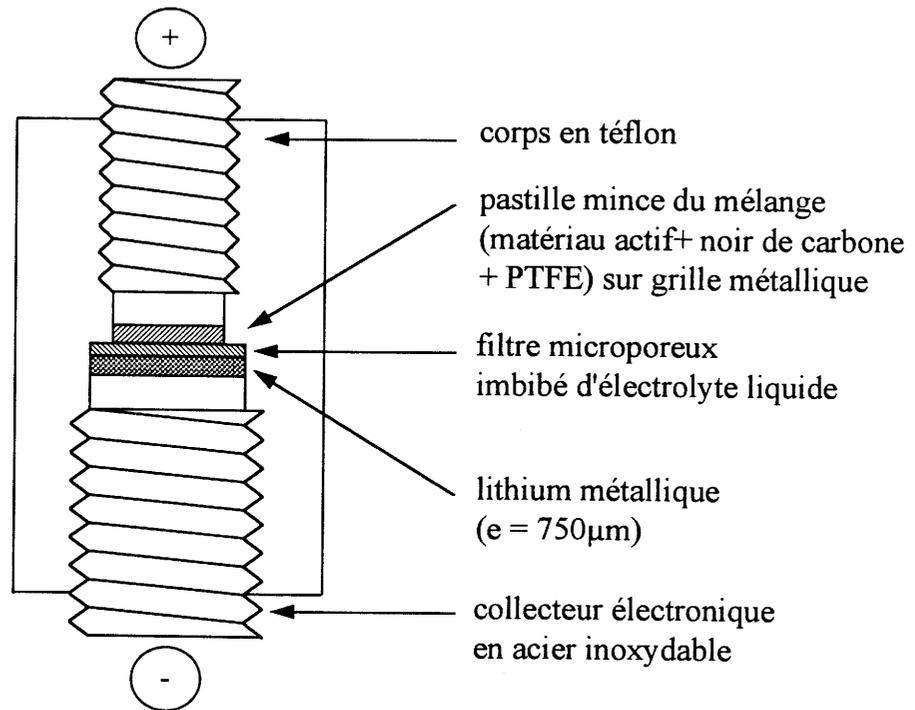


Figure 10 : Descriptif de la cellule utilisée pour les tests électrochimiques

♦ Electrode positive : l'électrode positive est un mélange intime contenant le matériau actif, du noir d'acétylène (Ketjunblack) qui assure la conductivité électronique depuis le collecteur de courant (Figure 10) jusqu'à la surface du grain (percolation électronique) et un liant, en l'occurrence le polytétrafluoroéthylène (PTFE) en poudre (Fluka), qui fournit une cohésion mécanique à l'ensemble et une bonne adhérence du composite sur le collecteur. Après synthèse, le matériau actif est dégazé pendant 24 heures à 180°C sous vide primaire puis stocké en boîte à gants. Le noir d'acétylène est également séché à 180°C sous vide pendant 48 heures. La composition massique du mélange a été fixée à 80% d'oxyde mixte (20 mg), 13% de noir de carbone (3.3 mg) et 7% de PTFE (1.7 mg). Les deux premiers ingrédients sont rigoureusement mélangés dans un mortier en agate. L'ajout du PTFE est effectué par la suite. La pastille ou "feuille" de 25 mg est pressée sur un support métallique (grille en acier inoxydable) dans une pastilleuse ($\phi = 13\text{mm}$). L'ensemble est dégazé pendant 15 heures à 80°C sous vide primaire avant son introduction dans la boîte à gants.

♦ Electrode négative : un disque de lithium métallique ($\phi = 17 \text{ mm}$) est prélevé dans une feuille d'épaisseur $750\mu\text{m}$ (Aldrich, 99.9%).

♦ Electrolyte : il est constitué d'un mélange des deux solvants CE-CDM (CE : carbonate d'éthylène, CDM : carbonate de diméthyle) dans la proportion massique 67%:33%, dans lequel est dissous l'hexafluorophosphate de lithium $(\text{LiPF}_6)(1\text{M})(\text{Aldrich}, 99.99\%)$. Le choix de cet électrolyte s'explique par sa haute stabilité électrochimique, ainsi que le démontrèrent Tarascon et ses collaborateurs (30) ; il possède une stabilité électrochimique notable jusqu'à $\sim 5 \text{ Volts}$ (vs Li/Li^+). Avant son utilisation, l'électrolyte fraîchement préparé est stocké une nuit en présence de lithium métallique. Les deux électrodes sont séparées par un filtre microporeux en microfibrilles de verre (Whatmann) imbibé de cet électrolyte. Quatre épaisseurs de filtres sont superposés afin d'écartier tout risque de court-circuit entre les deux électrodes.

B.2.2 - Matériel utilisé

Les tests électrochimiques sont réalisés à l'aide d'un banc de cyclage informatisé, constitué d'un potentiostat-galvanostat monocanal (PGP201, Radiometer Analytical S.A.), connecté via une interface RS232 à un ordinateur compatible PC. Un logiciel d'électrochimie (Voltmaster 1, Radiometer) contrôle l'acquisition et l'enregistrement des données. Toutefois, il ne permet pas d'opérer au delà de la gamme $\pm 4095\text{mV}$, en mode chronopotentiométrique. Les décharges et les charges sont effectuées à courant constant (mode galvanostatique) : elles sont limitées soit en potentiel, soit en temps.

Partie C : Elaboration et caractérisation du spinelle en vue de son utilisation dans des batteries lithium : influence de "l'effet surfacique" sur les performances électrochimiques des cathodes $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (3 V) et $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (4 V)

C.1 - Introduction

Notre objectif est de préparer des matériaux de cristallinités différentes.

La démarche suivie résulte de recherches antérieures, effectuées à l'ICMCB et rappelées ci-dessous, sur des matériaux d'électrodes issus de voies de synthèse diverses (sol-gel, polymérique, pulvérisation cathodique, ...) et qui, de ce fait, possédaient des textures différentes.

C.1.1 - Les matériaux d'électrodes nanocristallins

a) Une famille étendue

Dès 1988, il avait été mis en évidence que l'activité électrochimique, vis à vis du lithium, de films nanocristallins d'oxyde mixte nickel/lithium " $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}^{3+}\text{O}$ " croissait au fur et à mesure que la taille des cristallites diminuait. Lorsque celle-ci était inférieure à 30 Å environ, le matériau correspondant insérait réversiblement pratiquement un lithium par nickel. A l'état inséré, le matériau avait donc une composition proche de " $\text{LiNi}_{0.5}^{2+}\text{O}$ ". L'importance de ces films pour des systèmes électrochimiques tels que des vitrages électrochromes ou des microgénérateurs fonctionnant avec les ions Li^+ , avait alors été démontrée (31).

En fait, " $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}^{3+}\text{O}$ " ne constituait pas un cas particulier : une famille étendue de matériaux nanocristallins présentant une activité électrochimique accrue par rapport à celle de leurs homologues microcristallins a pu être proposée (31-36). Quelques exemples sont reportés sur la figure 11.

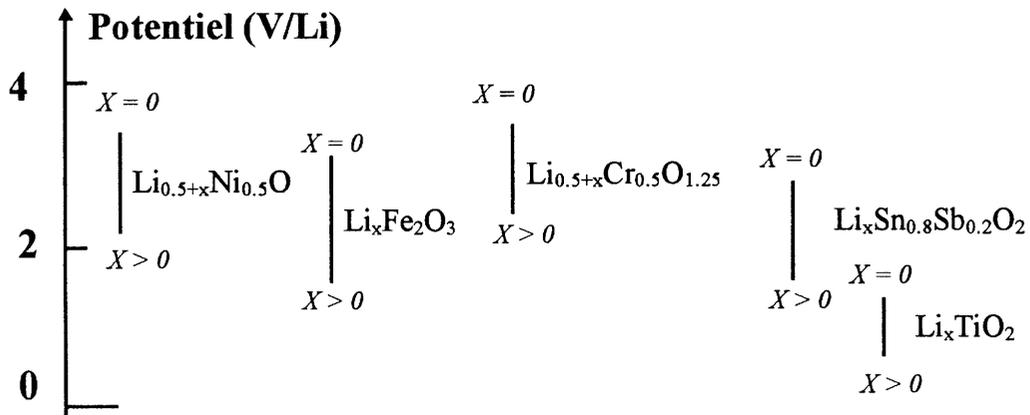


Figure 11 : *Quelques exemples de matériaux d'électrodes nanocristallins (comparaison des potentiels en circuit ouvert)*

b) TiO₂ comme exemple illustratif

C'est ainsi par exemple que pour TiO₂ (variété anatase), le taux d'insertion en ions Li⁺ augmente d'un facteur 10, au moins, lorsque la taille des cristallites décroît de ~ 600 Å à ~ 40 Å.

Les processus électrochimiques intervenant sont schématisés sur la figure 12.

✓ le processus ①, qui s'effectue en premier, est forcément relié au greffage des ions Li⁺ : la conduction électronique est de type polaronique. Il s'effectue au détriment du processus ② lorsque la taille des cristallites décroît.

✓ le processus ②, qui est donc postérieur au précédent, est relié à l'intercalation des ions Li⁺ : les électrons sont délocalisés dans la bande de conduction.

Nous avons ainsi : "greffage → intercalation → désintercalation → dégreffage".

L'ensemble du processus est réversible. Il intervient de la même manière pour l'ensemble des matériaux nanocristallins étudiés au sein de l'I.C.M.C.B.

C.1.2 - Le "modèle électrochimique"

Il avait été alors proposé le "modèle électrochimique" suivant (34, 37).

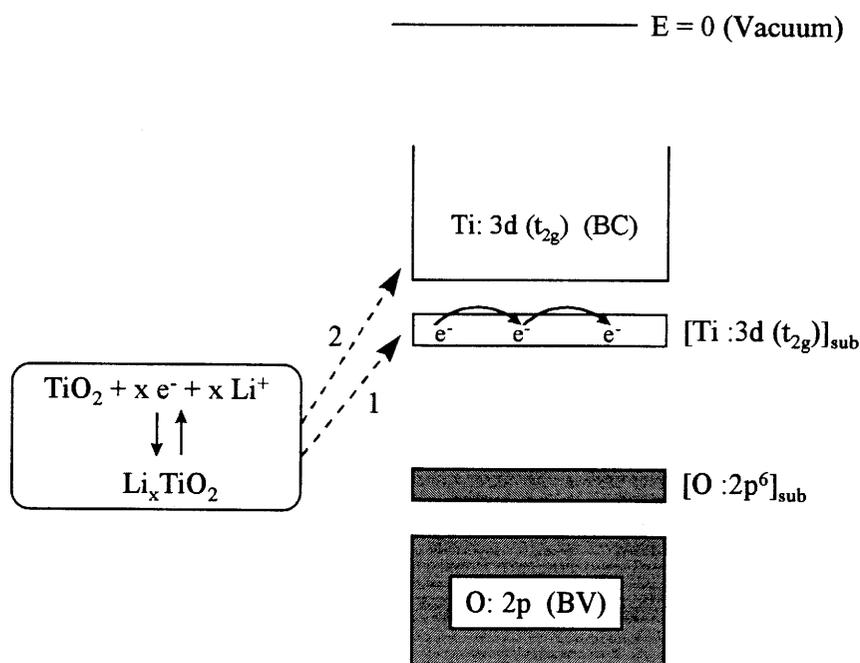
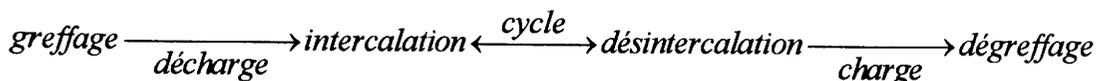


Figure 12 : Visualisation du processus d'insertion électrochimique rendant compte des propriétés électroniques de Li_xTiO_2 nanocristallin (*sub*=«subband-gap states»).

Les matériaux d'électrodes nanocristallins pourront avoir une activité électrochimique accrue, par rapport à leurs homologues microcristallins si le premier processus électrochimique intervenant correspond à une décharge de la batterie. Cette décharge débutera par un greffage des ions Li^+ à la surface des cristallites. Les défauts structuraux de surface, dont la densité tend à augmenter lorsque la taille des cristallites diminue, contribuent à créer des sites de réaction accessibles par les ions Li^+ . En fait, le greffage des ions Li^+ "guérit" les défauts : ces derniers ne peuvent donc pas inhiber l'intercalation qui intervient, évidemment à la suite du greffage et dont la cinétique est favorisée.

Dans ces conditions le comportement électrochimique suit le processus suivant :



D'autre part, pour une autre famille de composés dits "d'intercalation", tels que $\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ avec $x \geq 0$) et pour lesquels le premier phénomène mis en jeu est une charge de la batterie, un comportement opposé est observé : les performances électrochimiques sont en

effet, généralement médiocres, comparées à celles de leurs correspondants microcristallins. Dans ce cas, le cyclage électrochimique du matériau ne peut pas débiter par un greffage car il commence par une extraction (i.e. désintercalation) des ions Li^+ de l'électrode, inhérente au processus de charge. La désintercalation des ions sera alors inhibée par les défauts structuraux, qui n'ont pas pu être "guéris" au préalable.

Ces concepts sont importants parce qu'ils permettent de prédire quand il est préférable de synthétiser un composé nanocristallin (ou microcristallin) selon que la batterie lithium commence à débiter en décharge (ou en charge).

Nous devons donc vérifier, si un tel modèle est applicable au cas du spinelle LiMn_2O_4 .

C.2 - Elaboration et caractérisation de la phase spinelle LiMn_2O_4

C.2.1 - Procédé de synthèse - Analyse thermique du précurseur

Deux voies de synthèse en solution aqueuse ont été testées dans le cadre du partenariat industriel. Leur intérêt commun réside dans la possibilité d'élaborer le composé à une température inférieure à celles proposées dans les synthèses classiques et d'en modifier la cristallinité sur une gamme étendue de température.

Une première voie de synthèse originale réside dans la mise en solution de sels inorganiques à anions oxydants et d'un polymère possédant des fonctions complexantes vis à vis du lithium et du manganèse. Ce procédé consiste dans son principe à "gélifier" une solution contenant les espèces précurseurs. Le poly(acrylamide) et les nitrates de lithium et de manganèse ont été utilisés. La nature oxydante de l'anion provoque alors l'oxydation très exothermique de la partie organique du complexe qui se produit autour de 150°C .

Cette voie fait l'objet d'un brevet CNET en cours de dépôt, aussi, dans le cadre de ce travail, seuls les résultats issus de la seconde voie seront examinés.

Les réactifs utilisés sont le carbonate de lithium Li_2CO_3 (99+%, Aldrich) et l'acétate de manganèse $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99+%, Aldrich). Leur caractère non hygroscopique permet

de les manipuler facilement. Avant toute utilisation, le carbonate est calciné à 400°C pendant 24 heures sous balayage d'argon puis stocké sous argon.

Dans un premier temps, pris individuellement les précurseurs ont été dissous dans de l'eau distillée. Les deux réactifs sont alors mélangés dans le rapport molaire (acétate:carbonate = 4:1). Au cours de l'ajout de la solution de carbonate (pH ~ 11), le mélange est maintenu sous forte agitation et sous circulation d'argon. Le mélange est déshydraté à 85°C par évaporation sous vide (évaporateur rotatif) puis soumis à un broyage intensif au mortier.

♦ *Analyse thermique du précurseur*

Afin de contrôler la réactivité du mélange des précurseurs, nous avons étudié au préalable le comportement thermique du mélange par ATG / DSC, sous différentes atmosphères (air, O_2 , Ar).

Des données de la littérature (38) confirment la décomposition de l'acétate de manganèse à 251°C sous oxygène pour donner un oxyde intermédiaire de formule $\text{MnO}_{1.40}$. Une montée ultérieure en température conduit à la conversion complète du sel en la variété $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (bixbyite). Le carbonate de lithium, quant à lui, commence à fondre autour de 670°C.

Réalisé sous air, l'enregistrement DSC est présenté en figure 13.a. Il témoigne de plusieurs phénomènes thermiques. Entre 50°C et 150°C, l'eau physisorbée se désorbe, ce que témoigne la perte de masse en ATG. Deux signaux exothermiques apparaissent, dont les phénomènes associés se situent respectivement à 177.8°C, notée $T_{s,1}$, à 256°C, notée $T_{s,3}$ et à 303.6°C, notée $T_{s,4}$. La première variation exothermique n'est accompagnée sur la courbe d'ATG d'aucune perte sensible de masse. Nous l'avons attribuée à la formation de la phase $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$, qui apparaîtrait comme produit de réaction intermédiaire au cours de la synthèse de LiMn_2O_4 .

Ainsi à 303.6°C, apparaît un grand signal exothermique, associé à une perte de masse de 47.4% et témoignant d'une réactivité thermique assez violente du précurseur. Celui-ci est large, non régulier et semble composé de plusieurs pics. Cette réaction de transformation est précédée de la fusion de l'acétate, caractérisée par la présence d'un pic endothermique, qui s'amorce à 232.4°C, noté $T_{s,2}$. Cette fusion initialise la réaction de décomposition intense et s'accompagne d'une perte de masse de 3.55%. Barboux et *al.* (12) observèrent par ATG une réactivité thermique maximale pour le rapport stœchiométrique $\text{Li}:\text{Mn} = 0.5$.

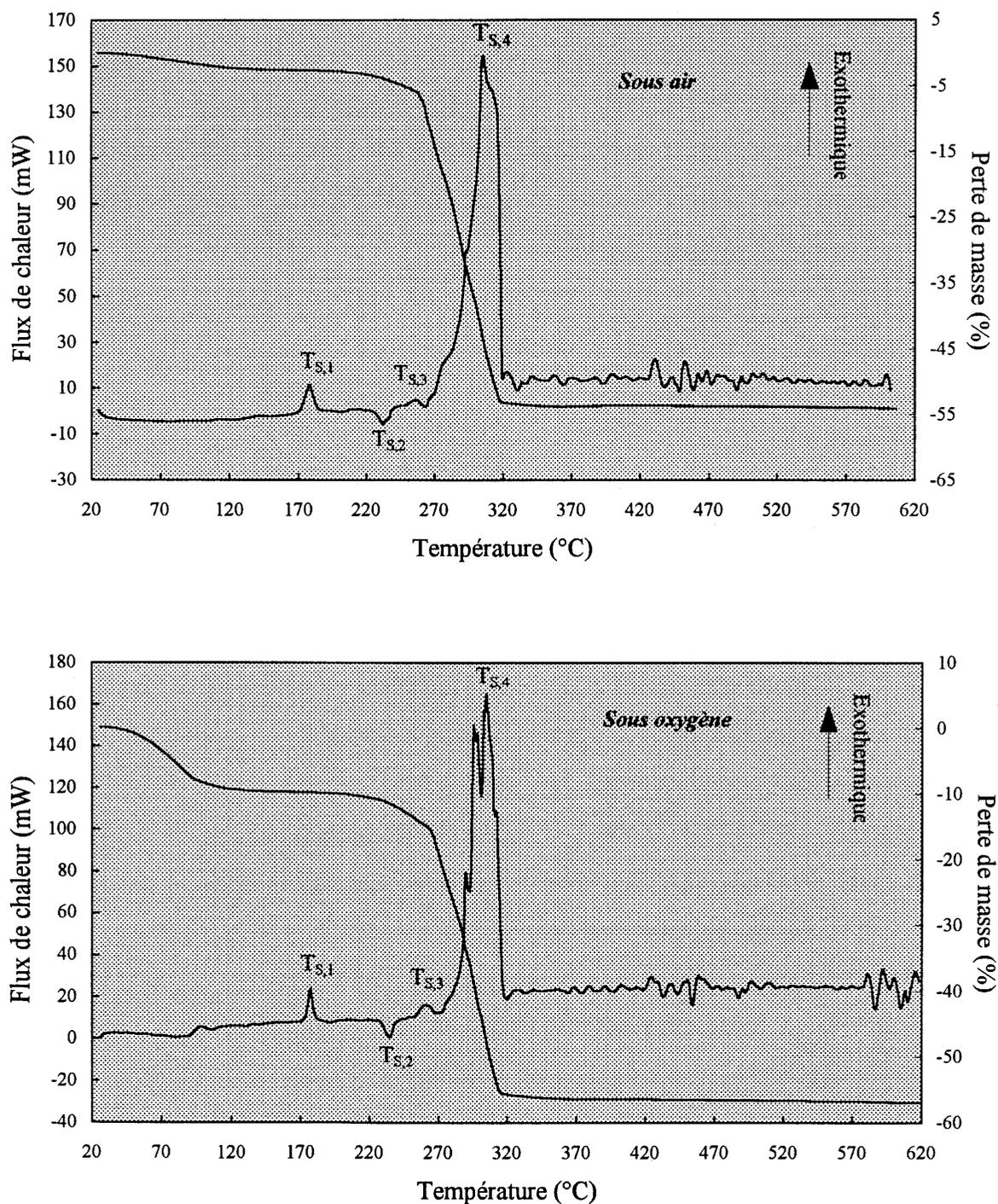


Figure 13.a : Analyse thermique du précurseur sous atmosphères d'air et d'oxygène

Entre 320°C (317.8°C) et 350°C, la courbe ATG permet de déceler une légère décroissance de la masse. Plusieurs étapes auraient lieu pour former LiMn_2O_4 . L'enregistrement ATG ne présente aucune perte sensible de masse au delà de 350°C. En fin de

thermogravimétrie (600°C), une analyse par RX confirme l'identité de la phase LiMn_2O_4 .

Tsumura et *al.* (13) étudièrent également la réactivité thermique de leur précurseur à base de tartrates de lithium et de manganèse, pour lequel ils détectèrent trois étapes de perte de masse autour de 180°C, 250°C et 290°C.

Sous oxygène, le même type d'enregistrement a été obtenu (Figure 13.a). Le pic exothermique de réaction est mieux résolu et se décompose en plusieurs pics distincts, situés à 290°C, 295.7°C et 305°C. Nous retrouvons par ailleurs le pic de fusion à 231.2°C. La dérivée dm/dT met en évidence trois étapes essentielles dans la décomposition du précurseur. Le mélange acétate/carbonate génère des espèces gazeuses : alors que la décarbonatation est directe (dégagement de CO_2), la décomposition de l'acétate conduit à la libération d'espèces réductrices telles que CO , espèces que nous avons identifiées par spectrométrie de masse.

Sous azote, la courbe de DSC diffère des précédentes (Figure 13.b). On observe toujours les signaux $T_{s,1}$, $T_{s,2}$, respectivement à 186.25°C et 232.4°C. Le pic de réaction a fortement diminué, confirmant une réaction de combustion de produits organiques. La réaction de transformation est complète à 410.06°C. Au total, les pertes de masse sont identiques à celles obtenues sous oxygène ; cependant, le domaine de température dans lequel elles apparaissent est plus vaste sous azote (410°C) que sous oxygène (350°C). Au delà de ces températures, aucune perte de masse significative n'a été enregistrée sur le domaine de température jusqu'à 600°C.

♦ *Choix de la température de synthèse minimale*

Sur la base des résultats de l'analyse thermique, la température minimale de synthèse a été fixée à 250°C, car elle correspond sur la courbe de DSC au seuil ("onset" de la réaction) de décomposition du précurseur pré-fondu. Le traitement thermique ultérieur est conduit de préférence sous atmosphère d'air dans un creuset en alumine et effectué jusqu'à l'obtention complète du composé minéral final. Pour chaque échantillon, la teneur en lithium et en manganèse a été contrôlée par spectroscopie d'absorption atomique (ICP). Un faible pourcentage de carbone demeure (< 0.3% atomique) dans les composés formés à des températures inférieures à 500°C.

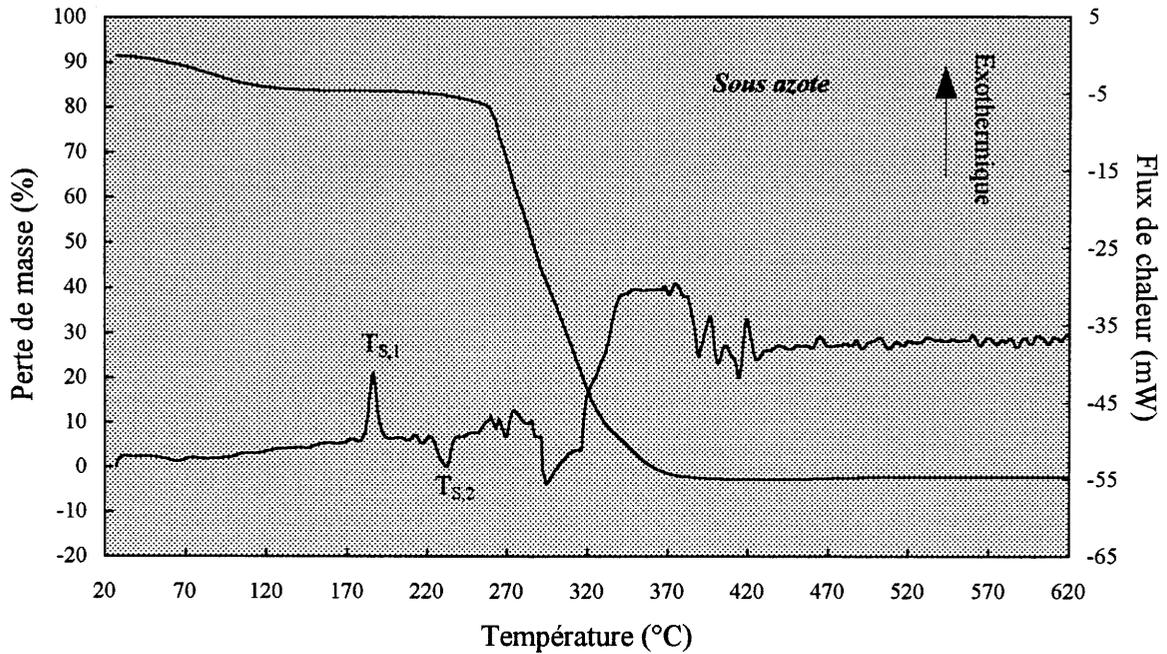


Figure 13.b : Analyse thermique du précurseur sous atmosphère d'azote

C.2.2 - Analyse physico-chimique des matériaux

Rappelons que nous nous sommes fixés une valeur théorique initiale du rapport Li:Mn strictement égale à 0.5.

Une étude préalable a en effet montré que pour une composition théorique initiale $x_0 = \text{Li:Mn}$ strictement inférieure à 0.5, la présence de $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (variété sesquioxyde), qui est inerte électrochimiquement, et donc à éviter dans les accumulateurs, est détectée pour des températures de synthèse supérieures à 400°C. Elle résulte de la décomposition directe de l'acétate de manganèse en son oxyde. Dans ce cas, pour une composition globale " $\text{Li}_{x_0}\text{MnO}_{y_0}$ ", la réaction suivante peut s'appliquer :



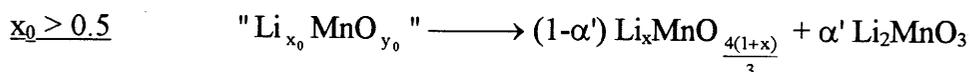
avec $x > x_0$ et α étant la proportion d'impureté.

Sur la base de cette réaction, pour un spinelle stœchiométrique la contrainte du rapport anion/cation = 4/3 induit :

$$\frac{4}{3}(1+x).2 = x + v \Rightarrow 8 + 5x = 3v,$$

v étant la valence moyenne du manganèse et x , le rapport réel Li:Mn - ainsi pour $x = 0.5$, $v = 3.5$.

Par contre, dans le cas d'un mélange de précurseurs riche en lithium ($x_0 = \text{Li:Mn} > 0.5$), des particules oranges sont présentes à la surface de l'oxyde et sont caractéristiques de la phase lithiée $\text{Li}_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_3$, stable à haute température. A la différence de Mn_2O_3 , et ce pour des proportions infimes cette phase est très difficilement détectable par RX. La réaction suivante s'applique :



avec $x < x_0$.

C.2.2.1 - Influence du traitement thermique - Analyse par diffraction des RX

Afin de favoriser la cinétique de réaction de formation de la phase spinelle, une vitesse de chauffe de $1^\circ\text{C}/\text{mn}$ a été utilisée pour l'ensemble des traitements thermiques. Une élévation de la vitesse de chauffe conduit dans le cas de pyrolyses à très basse température, à une conversion incomplète des précurseurs, reflétée par la présence de carbonate de lithium résiduel en diffraction des RX. Une vitesse de refroidissement lente a été sélectionnée et fixée à $2^\circ\text{C}/\text{mn}$.

La figure 14 montre les diagrammes de diffraction RX de la série d'échantillons synthétisés à différentes températures. Ils mettent en évidence la présence de l'impureté Mn_2O_3 (Carte JCPDS 41-1442). On constate une évolution de largeur de raie entre l'échantillon formé à 250°C et celui obtenu à 800°C par exemple. L'évolution de la largeur à mi-hauteur du pic correspondant à la réflexion (111) est reportée en figure 15. Une diminution de la température de synthèse conduit à un élargissement des raies de diffraction (Tableau 3), reflétant une taille de domaines diffractants (ou cristallites) moindre et/ou un spinelle incomplètement ordonné, associé à la présence de contraintes résiduelles ("microstress theory" (39)). Celles-ci traduisent par définition la dispersion des valeurs de d_{hkl} dans le volume diffractant, attribuable à l'existence des défauts et/ou d'écarts à la stœchiométrie (lacunes cationiques, inhomogénéités de la stœchiométrie)(8). Elles rendent compte également du déplacement des pics de Bragg.

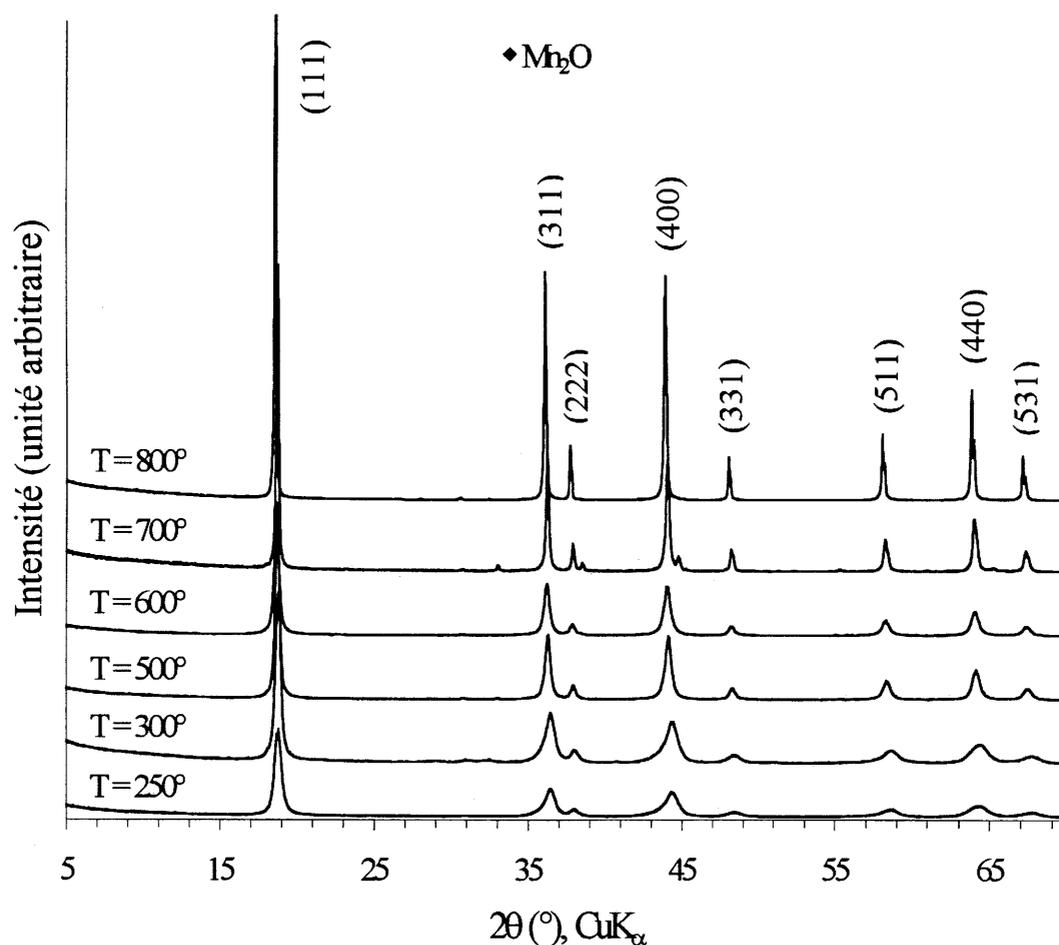


Figure 14 : *Diffractogrammes d'échantillons typiques de composition initiale $\text{Li/Mn} = 0.5$*
(Mn_2O_3 : Carte JCPDS 41-1442)

On constate en effet pour des températures décroissantes, un léger déplacement des pics de Bragg vers les angles croissants. Ce phénomène plus accentué aux grands angles, traduit une diminution du paramètre de maille a avec l'abaissement de la température.

Un examen du tableau 4 montre la dispersion des valeurs du paramètre de maille a pour les spinelles ainsi formés. Celui-ci, spécifique de la phase spinelle, est directement relié au rapport des concentrations $[\text{Mn}^{3+}]/[\text{Mn}^{4+}]$, lequel est modulé par les conditions thermiques de synthèse.

De manière générale, et ce quelle que soit la nature des espèces précurseurs, les synthèses à haute température (700°C - 800°C) reportées dans la littérature conduisent à des matériaux de couleur bleue noire (caractéristique du mécanisme de hopping), présentant un paramètre de maille a autour de 8.248 \AA .

T (°C)	Temps (h)	Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction, FWHM (°)					
		(111)	(311)	(400)	(511)	(440)	(531)
250	24	0.531	0.764	1.005	1.227	1.405	1.339
250	72	0.394	0.731	0.963	1.171	1.296	1.210
300	24	0.407	0.721	0.933	1.136	1.307	1.333
500	24	0.333	0.394	0.454	0.525	0.536	0.566
600	24	0.268	0.3157	0.388	0.414	0.418	0.402
700	24	0.178	0.210	0.259	0.275	0.288	0.303
700	48	0.172	0.180	0.225	0.225	0.231	0.255
800	24	0.129	0.146	0.167	0.182	0.175	0.186

Tableau 3 : Influence des conditions de synthèse sur la largeur à mi-hauteur des pics de Bragg

Température de synthèse (°C)	Durée de synthèse (h)	Paramètre de maille (Å)	Symbolisation de l'échantillon
250	24	8.189(5)	$\text{LiMn}_2\text{O}_4(250)$
250	72	8.195(5)	$\text{LiMn}_2\text{O}_4(250-72)$
400	24	8.216(6)	$\text{LiMn}_2\text{O}_4(400)$
500	24	8.219(3)	$\text{LiMn}_2\text{O}_4(500)$
600	24	8.228(5)	$\text{LiMn}_2\text{O}_4(600)$
700	24	8.232(8)	$\text{LiMn}_2\text{O}_4(700)$
700	48	8.235(2)	$\text{LiMn}_2\text{O}_4(700-48)$
800	24	8.244(5)	$\text{LiMn}_2\text{O}_4(800)$

Tableau 4 : Valeurs affinées du paramètre de maille a des spinelles synthétisés

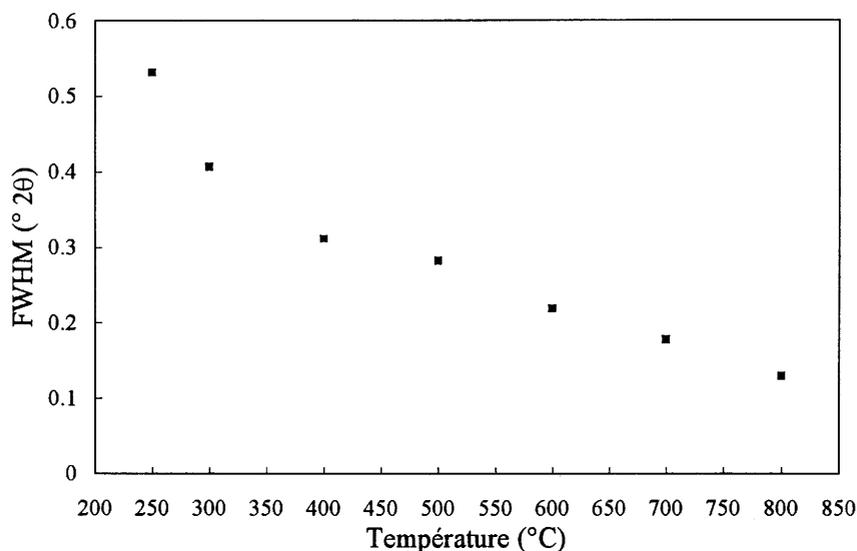


Figure 15 : Evolution en fonction de la température de réaction de la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction (111)

Pour les températures décroissantes, la poudre adopte une couleur marron. Le paramètre de maille a est significativement plus faible; il est par exemple égal à 8.219 Å ou 8.216 Å pour les spinelles obtenues à 400°C et 500°C (Tableau 4). Ces valeurs peuvent être rapprochées de celles annoncées pour des spinelles déficitaires en cations traitées à basse température (400°C-500°C). En effet, elles sont intermédiaires entre celle reportée par Whickam et *al.* (2) pour LiMn_2O_4 ($a = 8.248$ Å) et $\text{Li}_{0.89}\square_{0.11}[\text{Mn}_{1.78}\square_{0.22}]\text{O}_4$ ($a = 8.174$ Å) synthétisé à 400°C (5h) à partir de MnCO_3 et Li_2CO_3 . D'autres auteurs observèrent également cette tendance et établirent que les spinelles ternaires avec un paramètre de maille $a < 8.245$ Å présentent une stœchiométrie intermédiaire entre LiMn_2O_4 et la composition plus oxydée $\text{Li}_{0.89}\square_{0.11}[\text{Mn}_{1.78}\square_{0.22}]\text{O}_4$. Ainsi, Masquelier (10) identifia pour des conditions de synthèse appropriées (400°C-48hrs-sous air- $\text{MnOOH} + \text{Li}_2\text{CO}_3$) une phase pure $\text{Li}_{1-\delta}\square_{\delta}[\text{Mn}_{2-2\delta}\square_{2\delta}]\text{O}_4$ ayant un taux de lacune δ de 0.047 et présentant un paramètre a de 8.204(3) Å. Il établit alors une diminution monotone du paramètre a lorsque la température décroît, attribuable à l'effet de l'augmentation du degré d'oxydation moyen du manganèse chiffré entre 3.5 et 3.69. La taille des cations Mn^{3+} et Mn^{4+} imposant celle du site, il s'ensuit des distances O- Mn^{4+} moindres. Par ailleurs, Lecras et *al.* (25) remarquèrent pour leurs phases $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ que a est très sensible à une faible variation des distances O-Mn, quand x augmente, attribuable également à l'effet d'augmentation de la proportion en ions Mn^{4+} .

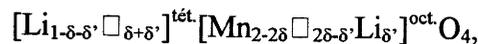
La composition des spinelles que nous avons synthétisés pourrait être formulée comme suit :



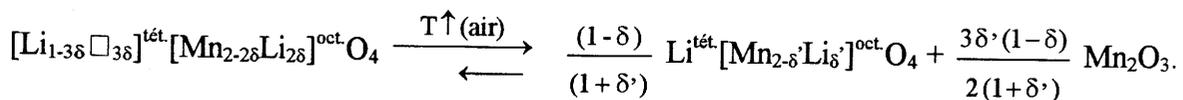
z étant la fraction de lacunes cationiques.

Une caractérisation par RMN du ^7Li que nous avons effectuée sur des échantillons traités à 250°C, 700°C et 800°C respectivement, a abouti à des observations intéressantes. En effet, ces mesures qui seront explicitées au paragraphe C.3.1.3, ont mis en évidence un spectre caractéristique d'un spinelle dans lequel le lithium occupe le site normal tétraédrique (8a) et pourrait occuper un deuxième type de site, en l'occurrence le site octaédrique (16d) du manganèse. C'est le cas, en particulier, des échantillons étudiés $\text{LiMn}_2\text{O}_4(250)$ et $\text{LiMn}_2\text{O}_4(700-48)$. Ceci laisserait supposer que le lithium irait préférentiellement en sites octaédriques (16d), lorsque ceux-ci sont vacants comme pour $\text{Li}_{1-\delta}\square_{\delta}[\text{Mn}_{2-2\delta}\square_{2\delta}]\text{O}_4$. Sur la base de ces observations, nous avons envisagé deux hypothèses.

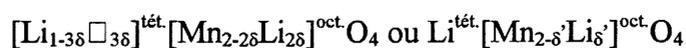
✓ ① Une première hypothèse selon laquelle des ions Li^+ occupent les sites vacants (16d) du manganèse, ce qui conduit à la formulation suivante pour les spinelles que nous avons préparés à basse température, tel que $\text{LiMn}_2\text{O}_4(250)$:



✓ ② Une deuxième hypothèse qui prend en compte l'instabilité thermique de tels spinelles lacunaires (17) : des traces d'impuretés (Mn_2O_3) peuvent en effet être observées dans le cas d'échantillons préparés à plus haute température, 700°C par exemple (Figure 14). La formulation suivante exprime un tel comportement :



En conclusion, les compositions finales des spinelles préparés à basse ou haute température pourraient alors être formulées respectivement selon :



Il s'ensuit que l'interprétation des spectres de diffraction RX en terme de paramètre de maille est rendue délicate dans la mesure où le rapport Li/Mn ou/et cation/oxygène (lié à la fraction de lacunes) est un facteur sensible aux conditions de synthèse et de ce fait variable dans le système Li-Mn-O. Par ailleurs, elle est rendue difficile de par l'extrême similarité des diffractogrammes RX des phases localisées dans le domaine de compositions délimité par le triangle LiMn_2O_4 - $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ - $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$.

C.2.2.2 - Morphologie et texture des poudres d'oxydes

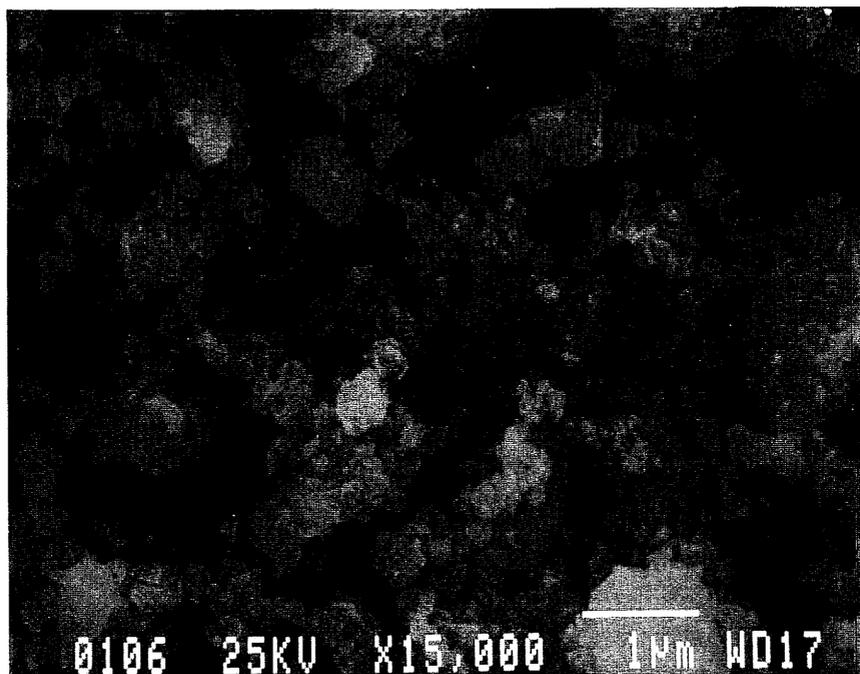
Les photographies MEB les plus caractéristiques de nos poudres sont présentées en figure 16. Elles mettent en évidence des agglomérats plus gros et plus compacts pour les échantillons préparés à haute température, notamment à partir de 800°C. Cette observation est en accord avec les valeurs de surface spécifique mesurées (Tableau 5). A titre comparatif, la littérature actuelle reporte une fourchette de valeurs allant de ~ 21.2 m²/g à 3.6 m²/g sur une échelle de température 600°C-850°C. Dans le cas présent, un facteur 10 est obtenu entre les deux membres terminaux de la série d'échantillons.

Température (°C)	250	400	400	500	600	600	700	800	900
Temps (h)	24	5	24	24	5	20	48	20	20
Surface spécifique S (m ² /g)	33.076 ± 0.239	31.495 ± 0.194	21.766 ± 0.256	19.675 ± 0.060	18.654 ± 0.384	9.670 ± 0.140	7.340 ± 0.103	3.225 ± 0.031	2.33 ± 0.04

Tableau 5 : Valeurs de surfaces spécifiques mesurées sur la série d'échantillons synthétisés

Les images MET haute résolution les plus représentatives de l'influence de la température de synthèse sont reportés en figure 17. Les échantillons recuits à des températures supérieures ou égales à 700°C révèlent des microcristallites de forme bien définie et présentant des facettes clairement développées. Pour les températures de synthèse inférieures, les oxydes correspondants laissent apparaître des agglomérats de nanocristallites désorientés les uns par rapport aux autres. Ainsi l'échantillon synthétisé à 250° présente des cristallites de taille

(a)



(b)

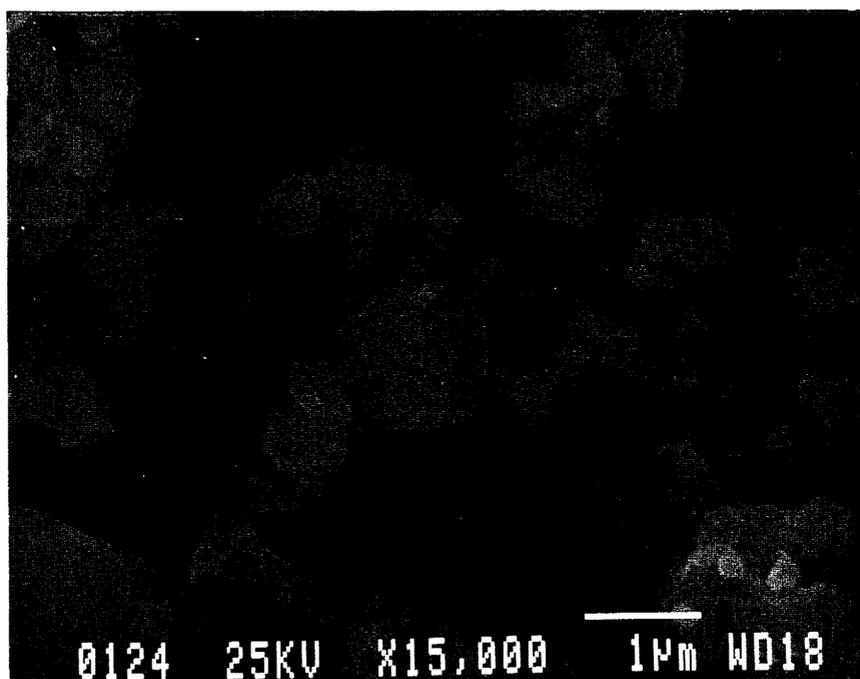
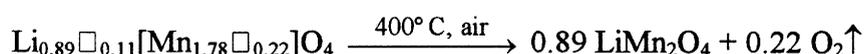


Figure 16 : Photographies au MEB les plus caractéristiques des poudres d'oxydes
(a) $\text{LiMn}_2\text{O}_4(250)$ et (b) $\text{LiMn}_2\text{O}_4(800)$

inférieure à 20 nm environ. La diffraction électronique effectuée sur cette même phase confirme la symétrie cubique de type spinelle des cristallites.

C.2.2.3 - Analyse thermogravimétrique des spinelles

Les expériences ont été réalisées sous air, avec une rampe linéaire en température fixée à 2°C/mn. La stabilité thermique des spinelles ainsi formés a été contrôlée dans le but de déterminer si les conditions de traitement thermique conduisent ou non à un matériau pourvu de défauts (sous-stœchiométrique en cations). Il a été démontré en effet que de tels spinelles sont instables et tendent à se décomposer au delà d'une certaine température (17). A titre d'exemple, la température de décomposition est de ~ 400°C pour le spinelle Li₂Mn₄O₉, que nous avons formulé précédemment selon Li_{0.89}□_{0.11}[Mn_{1.78}□_{0.22}]O₄; la réaction de décomposition associée à un départ d'oxygène s'écrit :



En figure 18, est reporté le thermogramme de perte de masse typique d'un échantillon formé à 800°C pendant 24 heures et dont la composition est certainement très proche de LiMn₂O₄ (cf. paragraphe C.2.2.1). La masse reste visiblement stable jusqu'à 797°C, notée T₁, température au delà de laquelle elle décline notablement. Une seconde température transitoire, notée T₂, est par la suite observée autour de 921°C, qui semble amorcer une seconde étape dans la décomposition de la phase. Ces observations expérimentales sont en accord avec celles reportées récemment par Yamada et *al.* (40).

Nous avons enregistré une perte massique de 0.1 % à 800°C et une perte globale de 3.1% à 950°C. La perte de masse est associée au départ de la seule espèce volatile, l'oxygène, le retrait de lithium par évaporation partielle de Li₂O à cette température, étant plus qu'improbable. L'hypothèse de la réduction du matériau par création de lacunes anioniques a été plusieurs fois évoquée (41), générant une phase déficitaire du type LiMn₂O_{4-δ}.

Parallèlement, Thackeray et *al.* (42) ont envisagé un autre mécanisme de décomposition mettant en jeu un équilibre de phases selon la réaction de surface :



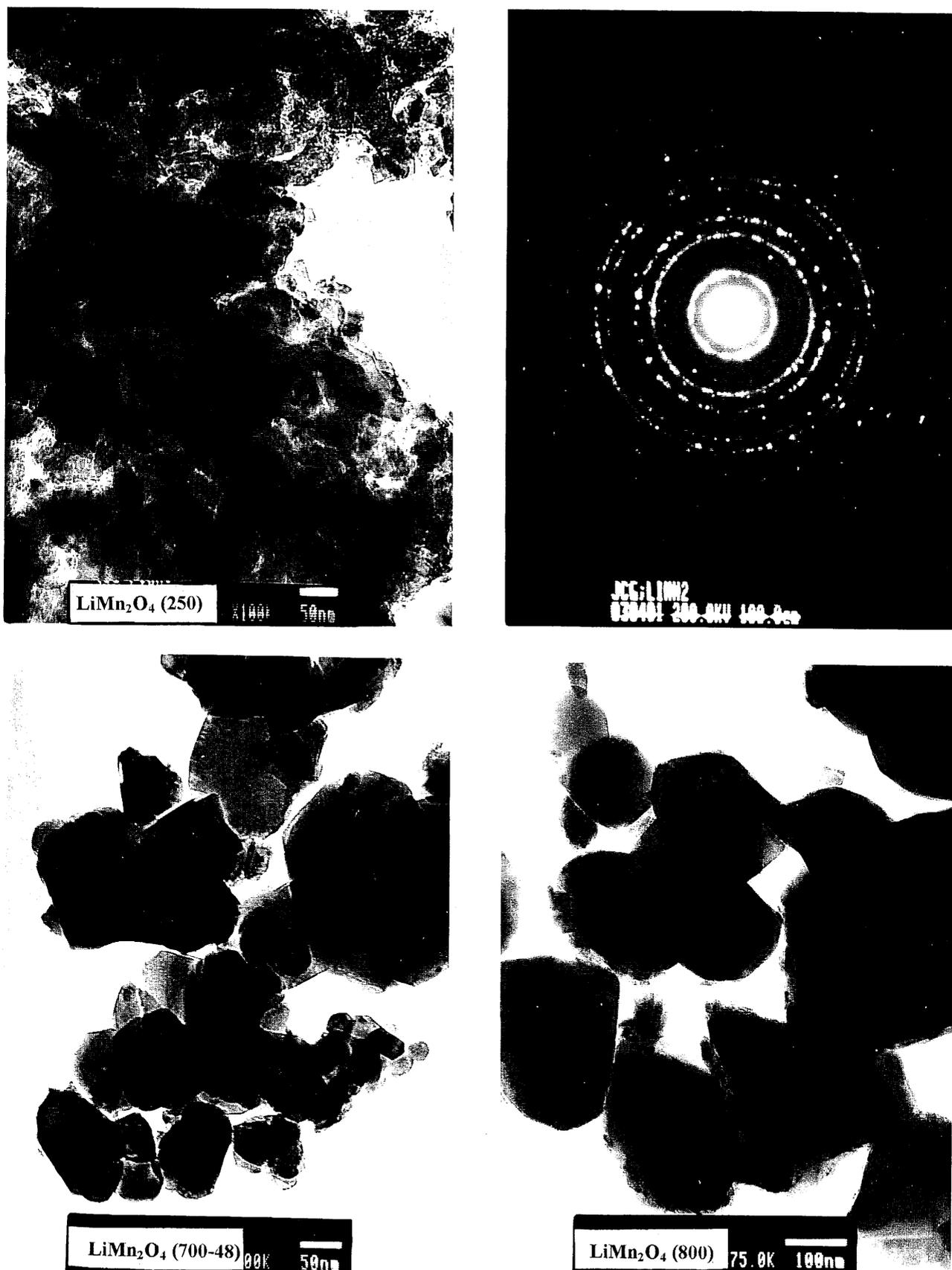


Figure 17 : Images par microscopie en transmission d'échantillons spinelles (en haut à droite, cliché de diffraction électronique de l'échantillon $\text{LiMn}_2\text{O}_4(250)$)

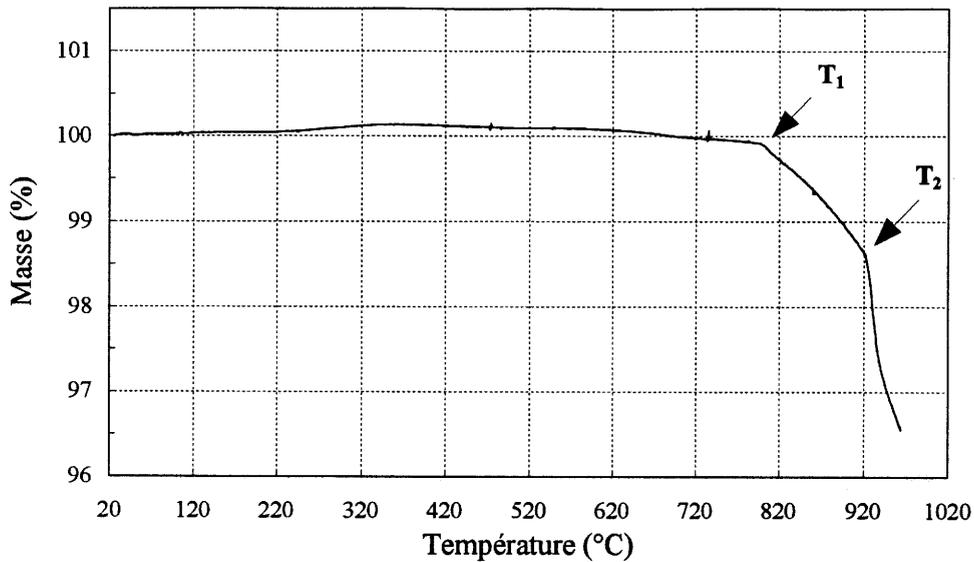


Figure 18 : *Thermogramme du spinelle synthétisé à 800°C pendant 24 heures (sous air, montée et descente à 2°C/mn)*

780°C et 915°C étant respectivement les valeurs des températures T_1 et T_2 mesurées par ces auteurs. Selon cette réaction, la réduction de LiMn_2O_4 au delà de T_1 s'effectue par diffusion des ions lithium depuis le coeur des cristallites vers la surface. Elle engendre une phase oxydée riche en lithium, en surface du matériau, de composition $\text{Li}_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_3$; la composition résultante du spinelle ainsi réduit s'exprime selon $\text{Li}_{1-2\delta}\text{Mn}_{2-\delta}\text{O}_{4-3\delta-5}$. La proportion des deux phases présentes va dépendre de l'étendue de la réduction du matériau et donc des conditions de traitement thermiques adoptés (T , durée du traitement).

En fin d'expérience, après un refroidissement rapide, nous avons observé la présence de grains oranges caractéristiques de l'oxyde $\text{Li}_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_3$, à la surface de la poudre traitée jusqu'à 950°C.

Le détail du thermogramme de chauffage et de refroidissement du même matériau est reporté en figure 19. Il a été enregistré pour une vitesse de refroidissement lente de 2°C/mn, identique à celle utilisée lors des synthèses des poudres. Il montre que la perte de masse observée au dessus du seuil de décomposition T_1 est pratiquement regagnée au refroidissement, et ce dans la gamme des températures supérieures à $\sim 450^\circ\text{C}$ - 500°C . Cette reprise a été attribuée selon Yamada *et al.* (40), à une réinsertion d'oxygène dans la structure. La perte de masse globale a été estimée pour l'échantillon à 0.020 %.

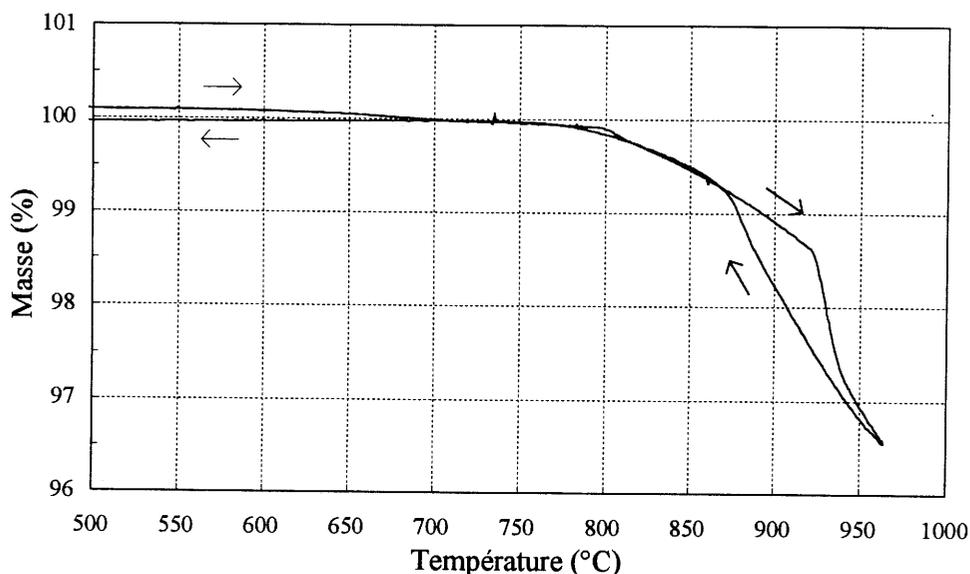


Figure 19 : *Détail du thermogramme de la figure 18*
(sous air, montée et descente à 2°C/mn)

Afin de s'affranchir de la réaction de décomposition précitée, tous les matériaux d'électrodes dont nous étudierons le comportement électrochimique par la suite, seront synthétisés à $T \leq 800^\circ\text{C}$.

Les matériaux formés à des températures $\leq 700^\circ\text{C}$, supposés lacunaires en cations et que nous avons formulés précédemment selon $[\text{Li}_{1-3\delta}\square_{3\delta}]^{\text{tét.}}[\text{Mn}_{2-2\delta}\text{Li}_{2\delta}]^{\text{oct.}}\text{O}_4$, se distinguent des précédents en ce sens qu'ils se caractérisent par une instabilité thermique évidente (Figures 20.a et 20.b). La perte de masse a lieu en deux étapes. Une première étape complète à $\sim 300^\circ\text{C}$ est relative au départ d'espèces adsorbées (H_2O physisorbée et/ou de fonctions hydroxyles faiblement liées). Au delà de 300°C , on enregistre une seconde perte massique, continue, attribuable essentiellement au départ d'oxygène "excédentaire" de la phase (9). Une montée en température au delà du seuil de décomposition T_1 , amorce alors la réduction proprement dite du matériau. Alors que cette dernière est clairement réversible, la perte de masse enregistrée sur la gamme de température inférieure à T_1 demeure irréversible (Figure 21). Ce comportement atteste l'instabilité thermique de cette famille d'oxydes, que l'on se doit de rapprocher de celle bien connue des spinelles déficitaires en cations.

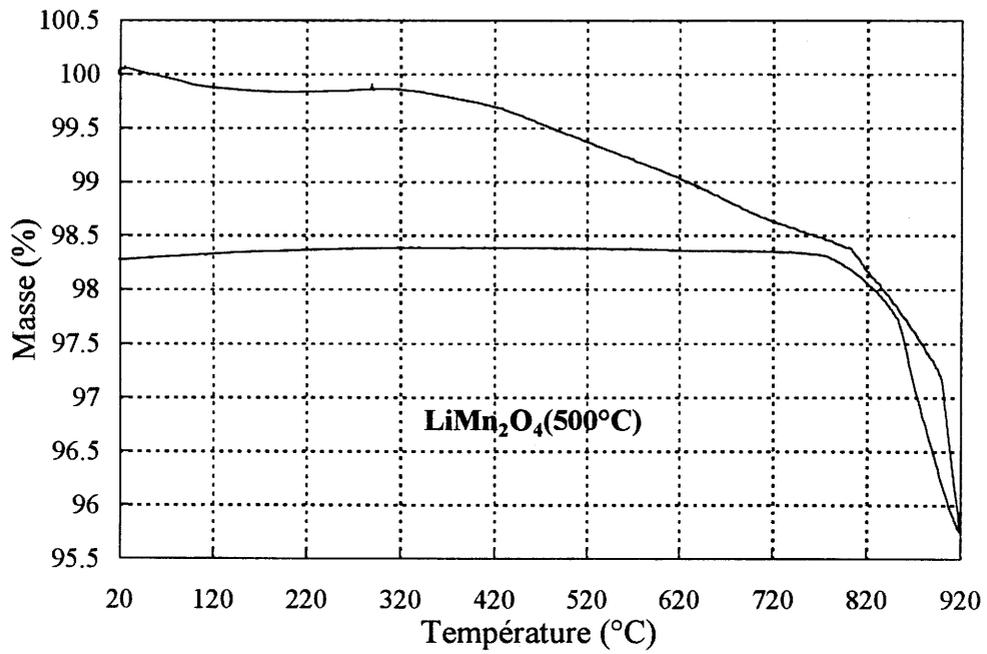


Figure 21 : Thermogramme du spinelle lacunaire $\text{LiMn}_2\text{O}_4(500)$,
(sous air, montée et descente à $2^\circ\text{C}/\text{mn}$)

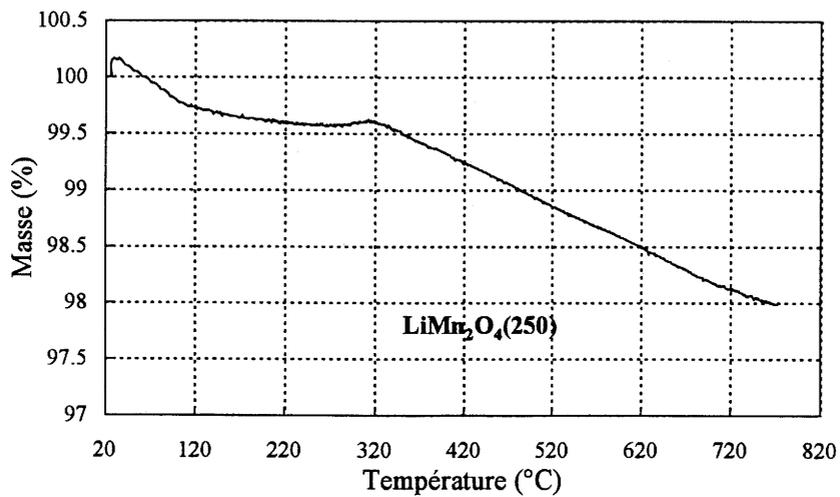


Figure 20.a : Thermogrammes du spinelle supposé lacunaire, synthétisé à 250°C

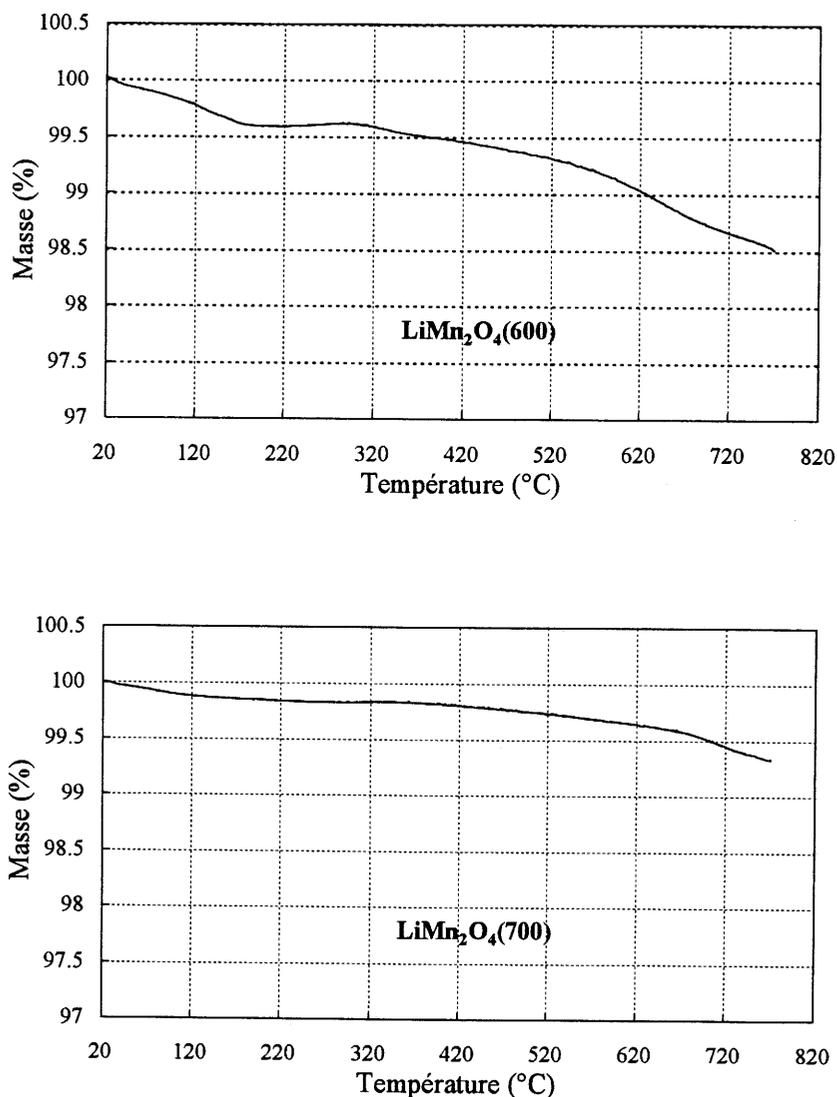


Figure 20.b : Thermogrammes de spinelles supposés lacunaires, synthétisés à 600°C et 700°C

C.2.2.4 - Analyse par XPS des oxydes

La spectroscopie XPS s'avère être un outil efficace dans la détermination de la valence du manganèse dans les oxydes d'éléments de transition. Il a été expérimentalement établi que le déplacement du pic en énergie (reportée en abscisse) est relié à la charge formelle de l'ion absorbant à l'origine de l'effet photoélectronique (43, 44).

La zone relative à la région spectrale Mn 2p s'étend de 636 à 662 eV. L'étude a été réalisée sur le pic de coeur Mn 2p_{3/2}, le pic Mn 2p_{1/2} étant plus difficilement exploitable en raison de sa largeur trop importante. Les pics de photoémission ont été recalés en énergie par

rapport au pic C_{1s} du carbone de contamination dont l'énergie a été fixée à 285 eV.

L'étude des spectres Mn 2p a été effectuée sur la base de spectres de composés de référence commerciaux MnO_2 (variété β , "pyrolusite", 99.99%, Aldrich) et Mn_2O_3 (variété "bixbyite", 99.9%, Aldrich). Le manganèse y est en effet présent aux degrés d'oxydation +4 et +3. La position énergétique du pic de coeur de chacun des composés a été comparée avec celle donnée par la littérature. Rappelons que dans MnO_2 comme dans Mn_2O_3 , le manganèse est placé dans un site octaédrique.

La position moyenne en énergie de la raie pour MnO_2 est relevée à 642.6 eV avec un maximum situé à 642.2 eV, en bon accord avec les données de la littérature (44-47). Le spectre Mn $2p_{3/2}$ de Mn_2O_3 ne présente pas de maximum très bien défini même s'il est globalement plus décalé vers les basses énergies de liaison que celui de MnO_2 . Il est donc raisonnable de penser que la contribution de Mn^{3+} , localisée entre 641.6 eV et 641.9 eV n'est peut être pas seule dans ce signal et qu'une part non négligeable de Mn^{4+} est enregistrée en surface des grains de Mn_2O_3 pris pour référence. Cet écart en énergie de liaison entre les deux références a été attribué aux changements de degré d'oxydation de Mn en symétrie octaédrique. Un élargissement du pic est également observé quand le degré d'oxydation du Mn diminue. Les largeurs à mi-hauteur du pic sont de 2.2 eV et 2.8 eV pour MnO_2 et Mn_2O_3 , respectivement.

La série d'échantillons examinée comprend $\text{LiMn}_2\text{O}_4(250)$, $\text{LiMn}_2\text{O}_4(500)$, $\text{LiMn}_2\text{O}_4(600)$, et $\text{LiMn}_2\text{O}_4(800)$. Les spectres Mn $2p_{3/2}$ correspondants sont présentés sur la figure 22. Les spectres relatifs à MnO_2 et Mn_2O_3 y sont également représentés. L'allure générale des spectres est identique avec (i) un maximum prononcé à 642.7 eV, signature d'un manganèse de type 4+ et (ii) un épaulement marqué vers 641.7 eV à rapprocher du signal typique de Mn^{3+} dans Mn_2O_3 . Il a donc été envisagé de désommer ces spectres à partir des deux spectres de référence MnO_2 et Mn_2O_3 . Les figures 23.a et 23.b permettent de suivre l'évolution de cette désomation avec l'élévation de la température de synthèse de la phase. La désomation qui épouse très précisément la forme spectrale expérimentale, laisse apparaître une contribution majoritaire de la composante Mn^{4+} , pour les échantillons préparés à basse température (*i.e.* $\text{LiMn}_2\text{O}_4(250)$ et $\text{LiMn}_2\text{O}_4(500)$) avec une augmentation progressive de la contribution de Mn^{3+} , à travers la composante basse énergie, lorsque la température de synthèse s'élève. La proportion relative en ions Mn^{4+} et Mn^{3+} pour la série d'échantillons peut être définie à partir de la relation $C_i = S_i / \sum_i S_i$, où S_i est l'aire du pic XPS associé à chacune

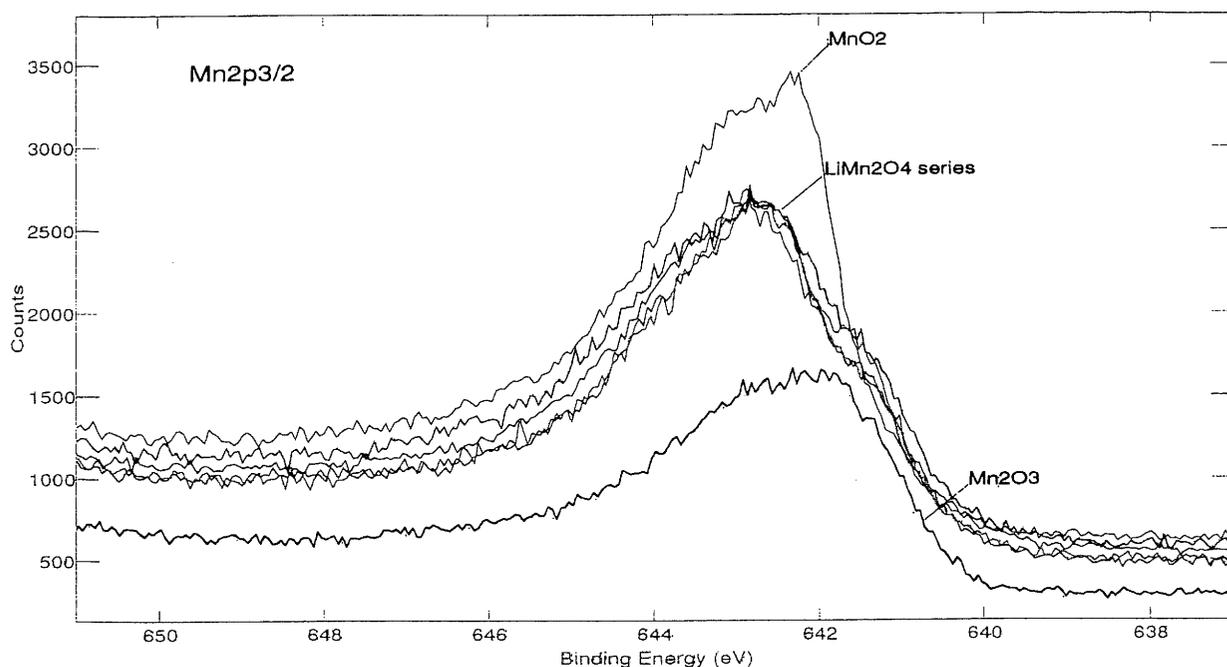


Figure 22 : Spectres XPS de la région $\text{Mn } 2p_{3/2}$ (après correction des énergies de liaison) des poudres d'oxydes

des composantes. Les valeurs estimées des concentrations $C_{\text{Mn}^{4+}}$ et $C_{\text{Mn}^{3+}}$ sont portées dans le tableau 6.

Echantillon	$S_{\text{Mn}^{4+}} / S_{\text{Mn}^{3+}}$	$C_{\text{Mn}^{4+}} - C_{\text{Mn}^{3+}}$
$\text{LiMn}_2\text{O}_4(250)$	1.4 ± 0.1	59%-41%
$\text{LiMn}_2\text{O}_4(500)$	1.2 ± 0.1	56%-44%
$\text{LiMn}_2\text{O}_4(600)$	1.0 ± 0.1	50%-50%
$\text{LiMn}_2\text{O}_4(800)$	0.8 ± 0.1	44.5%-55.5%

Tableau 6 : Proportions estimées en ions Mn^{3+} et Mn^{4+} pour les échantillons spinelles

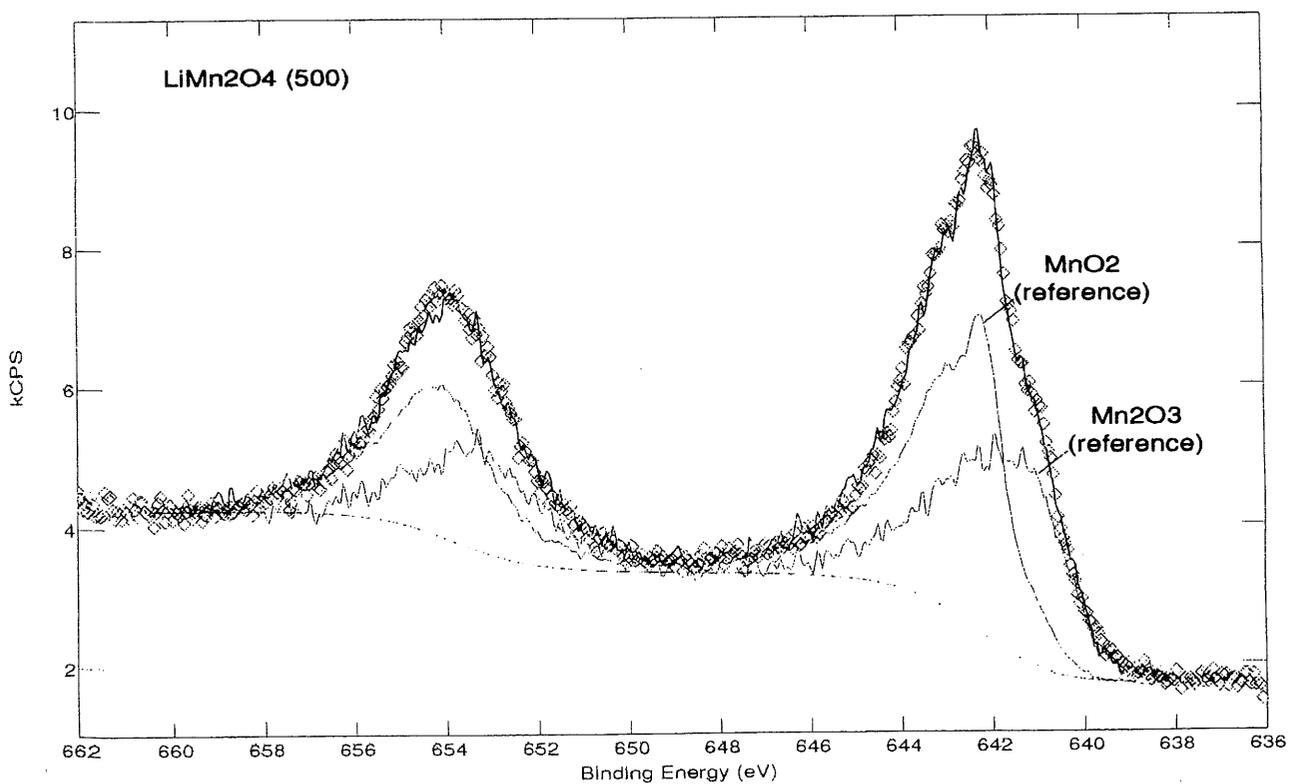
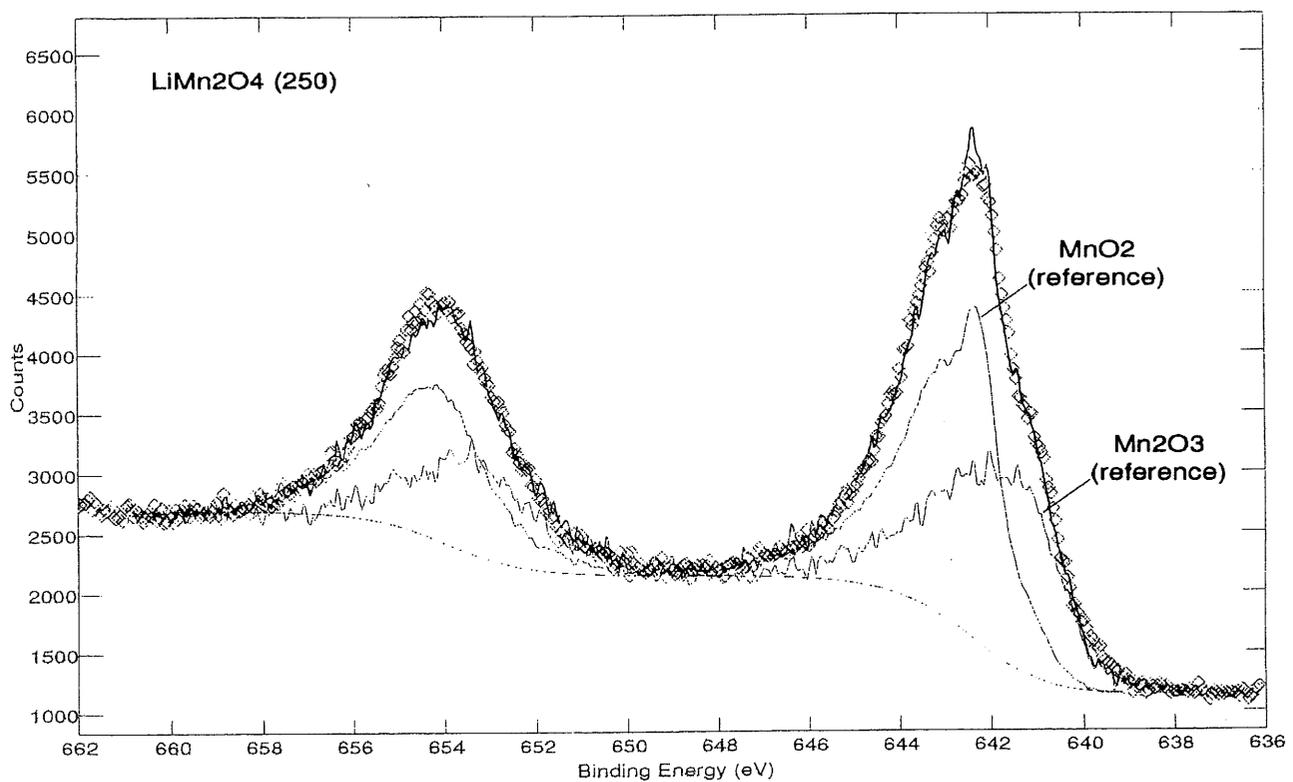


Figure 23.a : Spectres XPS de la région $\text{Mn } 2p_{3/2}$ et $\text{Mn } 2p_{1/2}$ des poudres $\text{LiMn}_2\text{O}_4(250)$ et $\text{LiMn}_2\text{O}_4(500)$

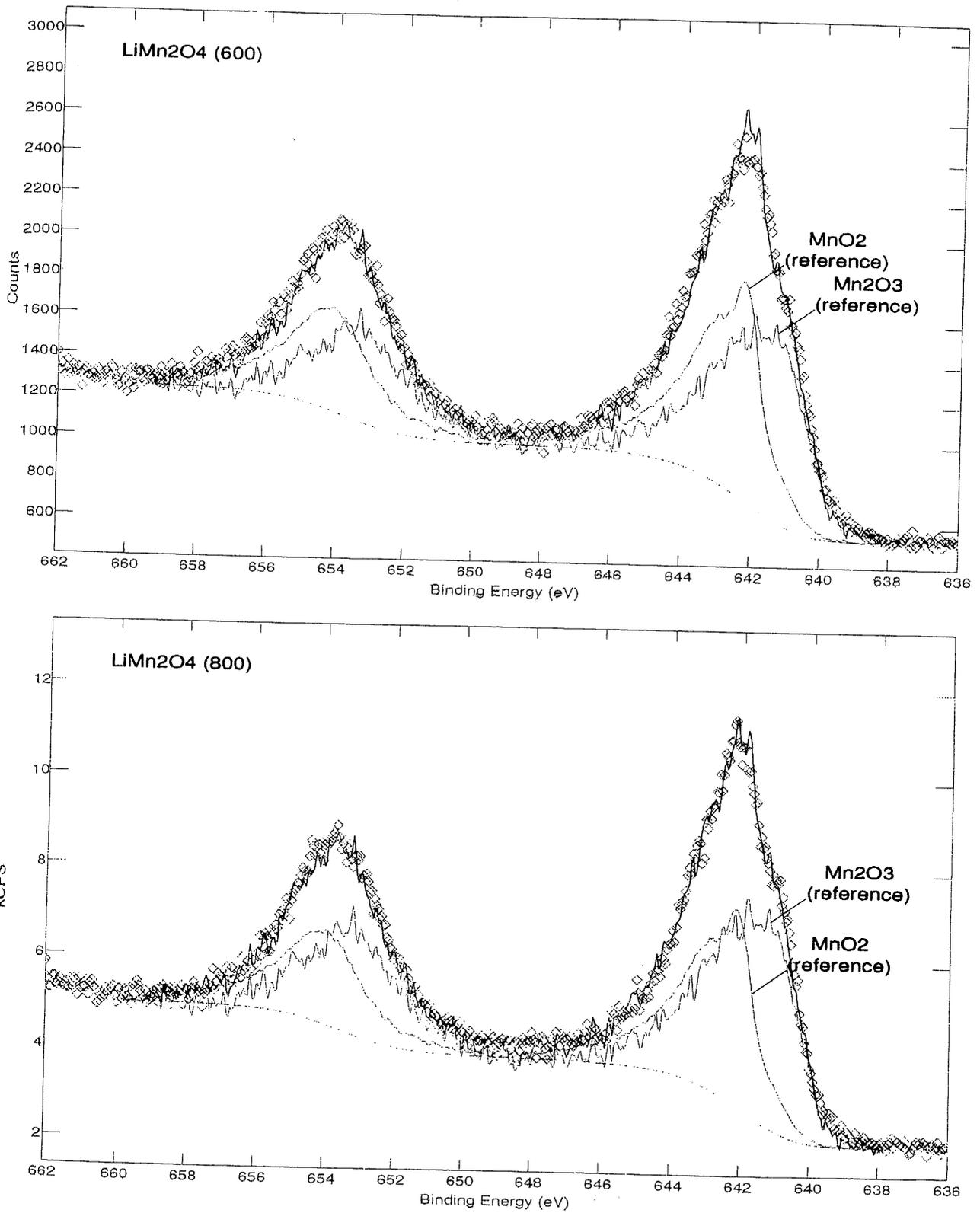


Figure 23.b : Spectres XPS de la région $\text{Mn } 2p_{3/2}$ et $\text{Mn } 2p_{1/2}$ des poudres $\text{LiMn}_2\text{O}_4(600)$ et $\text{LiMn}_2\text{O}_4(800)$

Nous constatons que le rapport des concentrations $C_{\text{Mn}^{4+}}/C_{\text{Mn}^{3+}}$ augmente sensiblement quand la température de synthèse décroît, ce qui démontre que la proportion des espèces Mn^{4+} et Mn^{3+} contenues dans la phase, est modifiée avec la température du traitement.

Bien que l'analyse XPS soit une analyse de surface, les résultats reportés dans le tableau y suggèrent que les spinelles $\text{LiMn}_2\text{O}_4(250)$, $\text{LiMn}_2\text{O}_4(500)$ et $\text{LiMn}_2\text{O}_4(600)$ sont des phases riches en Mn^{4+} : le rapport des concentrations $[\text{Mn}^{4+}]/[\text{Mn}^{3+}]$ est en effet supérieur à 1. Ce résultat est en accord avec la formulation que nous avons proposée,

$[\text{Li}_{1-\delta-\delta'}\square_{\delta+\delta'}]^{4+}[\text{Mn}_{2-2\delta}\square_{2\delta-\delta'}\text{Li}_{\delta'}]^{3+}\text{O}_4$, mettant en jeu l'existence de lacunes cationiques. Le fait que le spectre référence Mn_2O_3 ait laissé supposer une part non négligeable de Mn^{4+} dans sa signature, ne doit pas nous faire oublier que les valeurs du rapport $S_{\text{Mn}^{4+}}/S_{\text{Mn}^{3+}}$ sont sûrement sous-estimées. Un calcul du degré d'oxydation moyen du ternaire Li-Mn-O peut donc être tenté dans les conditions les plus favorables d'estimation des teneurs en Mn^{4+} et Mn^{3+} , c'est à dire pour le membre terminal de la série $\text{LiMn}_2\text{O}_4(250)$; le calcul donne une valeur voisine de 3.59.

C.2.2.5 - Analyse par XAFS des oxydes

Dans le cadre de notre étude, deux échantillons $\text{LiMn}_2\text{O}_4(250)$ et $\text{LiMn}_2\text{O}_4(700-48)$ ont été analysés, c'est à dire ceux offrant, comme nous le verrons ultérieurement (§ C.3), les meilleures performances électrochimiques dans les domaines 3 V et 4 V, respectivement.

Signal XANES

Le spectre XANES et en particulier le préseuil donnent des indications qualitatives sur la valence de l'atome de manganèse. Une absorption dans le préseuil est due à une transition du photoélectron du niveau 1s vers un niveau vacant (48).

Les spectres XANES ont été recalés en énergie par rapport au premier pic d'absorption du spectre du manganèse métallique, situé à 6539 eV ($\lambda = 1.896\text{\AA}$). Pour calibrer les expériences d'absorption X, les matériaux MnO_2 et Mn_2O_3 (précédemment référés dans l'analyse XPS) ont été également analysés. Sur la figure 24, sont présentés les signaux XANES (après soustraction du bruit de fond) normalisés, i.e. la variation du coefficient d'absorption

linéaire μ (cm^{-1}) en fonction de l'énergie du photon incident. Deux pics nommés P_1 et P_2 de très faible intensité, sont observés sur tous les spectres et ont été interprétés comme résultant de l'excitation de l'électron $1s$ vers les niveaux de valence e_g et t_{2g} respectivement (48-50). Dans un site centrosymétrique comme l'octaèdre MnO_6 , les règles de sélection prévoient une très faible probabilité de transition.

Pour des composés d'éléments de transition $3d$, une augmentation de l'intensité du pic (ou encore de la probabilité de transition) pour l'élément absorbeur situé dans un environnement de symétrie donné, est typiquement associée à une élévation du nombre de lacunes électroniques sur l'orbitale $3d$ (49, 51).

Un détail de la dérivée seconde du signal XANES, sur la zone énergétique incluant les pics P_1 et P_2 (Figure 24.b), montre une élévation substantielle de la dérivée seconde du pic P_1 dans le cas de l'échantillon $\text{LiMn}_2\text{O}_4(250)$, laissant entrevoir une augmentation de la proportion en ions Mn^{4+} dans l'échantillon; ceci serait compatible avec une probabilité de transition accrue ($1s \rightarrow e_g$) pour la configuration $t_{2g}^3 e_g^0$ puisque l'intensité est proportionnelle au nombre de lacunes présentes dans les niveaux t_{2g} et e_g .

La position en énergie des pics P_1 et P_2 est donnée dans le tableau 7.

Matériaux	Position des pics P_1 - P_2 (± 0.1 eV)
Références	
MnO_2	6542.8
Mn_2O_3	6539.8
Echantillons	
$\text{LiMn}_2\text{O}_4(250)$	6540.7 - 6542.8
$\text{LiMn}_2\text{O}_4(700-48)$	6540.9 - 6543

Tableau 7 : Paramètres du préseuil pour les échantillons et les composés de référence

Signal EXAFS

Une analyse EXAFS a été entreprise pour accéder à la structure locale de l'atome de

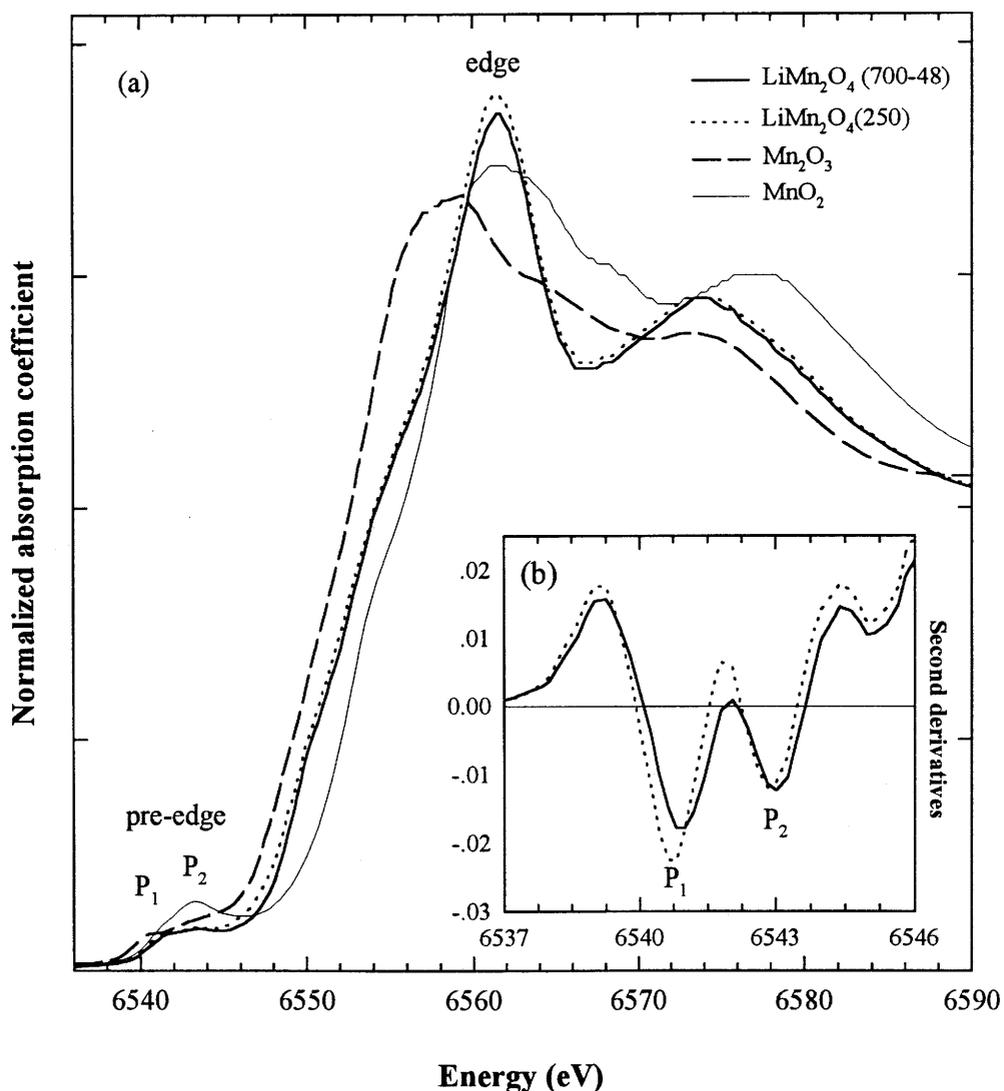


Figure 24 : (a) Comparaison des signaux XANES au seuil K du Mn, relatifs aux échantillons MnO_2 , Mn_2O_3 , $\text{LiMn}_2\text{O}_4(250)$ et $\text{LiMn}_2\text{O}_4(700-48)$
 (b) Détail de la dérivée seconde du signal relatif à nos échantillons

manganèse (49, 52). En accord avec la symétrie du système, les atomes de Mn sont coordonnés à 6 oxygènes à égale distance Mn-O (première sphère de coordination du Mn). Une seconde sphère de coordination est formée par 6 atomes de Mn équidistants, localisés au centre d'octaèdres partageant une arête avec l'octaèdre central $[\text{MnO}_6]$.

Les spectres EXAFS expérimentaux $k^3\chi(k)$ mesurés dans l'espace des vecteurs d'onde (k) et leurs transformées de Fourier dans l'espace des nombres d'onde, sont présentés sur les

figures 25.a et 25.b, respectivement. Dans chaque transformée de Fourier, le premier pic, localisé à $\sim 1.6 \text{ \AA}$, correspond aux interactions entre le Mn et les atomes d'oxygène premiers voisins. Un deuxième pic apparaît à $\sim 2.6 \text{ \AA}$, est dû à la deuxième sphère de coordination. Dans le but d'obtenir les paramètres structuraux, des simulations ont été réalisées avec les deux pics simultanément filtrés sur la gamme inférieure à 2.92 \AA et après une opération de Fourier inverse. La figure 26 montre la simulation des oscillations EXAFS pour les deux sphères de coordination. Les paramètres issus des meilleures simulations sont donnés dans le tableau 8. Ils incluent les paramètres structuraux suivants : le nombre de voisins identiques N, leur distance R à l'atome absorbant et le facteur de Debye-Waller σ^2 relatif aux atomes de coordination du Mn (O et Mn) (son intensité traduit la dispersion des distances autour de la valeur moyenne calculée).

Matériaux	Liaison	N	R (Å)	$\sigma^2 \times 10^3 (\text{Å}^2)$
LiMn ₂ O ₄ (250)	Mn-O	5.6	1.904	3.35
	Mn-Mn	5.2	2.889	6.24
LiMn ₂ O ₄ (700-48)	Mn-O	6	1.915	3.99
	Mn-Mn	6	2.895	6.41

(sur la base d'une coordination octaédrique du Mn et du modèle de coordination à 6 distances Mn-O identiques, c'est à dire MnO_6 régulier)

Tableau 8 : Résultats de la simulation des spectres EXAFS au seuil K du Mn pour la 1^{ère} et la 2^{ème} sphère de coordination

Il est clair que ces paramètres sont affectés par la température de traitement thermique de la phase spinelle. On observe ainsi une diminution des longueurs de liaison Mn-O et Mn-Mn quand la température diminue, indiquant une proportion croissante d'ions Mn^{4+} , en bon accord avec les résultats précédents de l'étude XPS.

Par ailleurs, un abaissement conjoint du nombre de coordination moyen dans la sphère (Mn-Mn) en dessous de 6, doit, selon nous, être corrélé à la cristallinité réduite de la phase, associée à un arrangement non uniforme des cations autour de l'atome central. Cette distorsion locale est exacerbée à l'approche de la surface, développée dans le cas de l'échantillon $\text{LiMn}_2\text{O}_4(250)$. Par ailleurs, comme le montre la figure 25.b, une augmentation de la

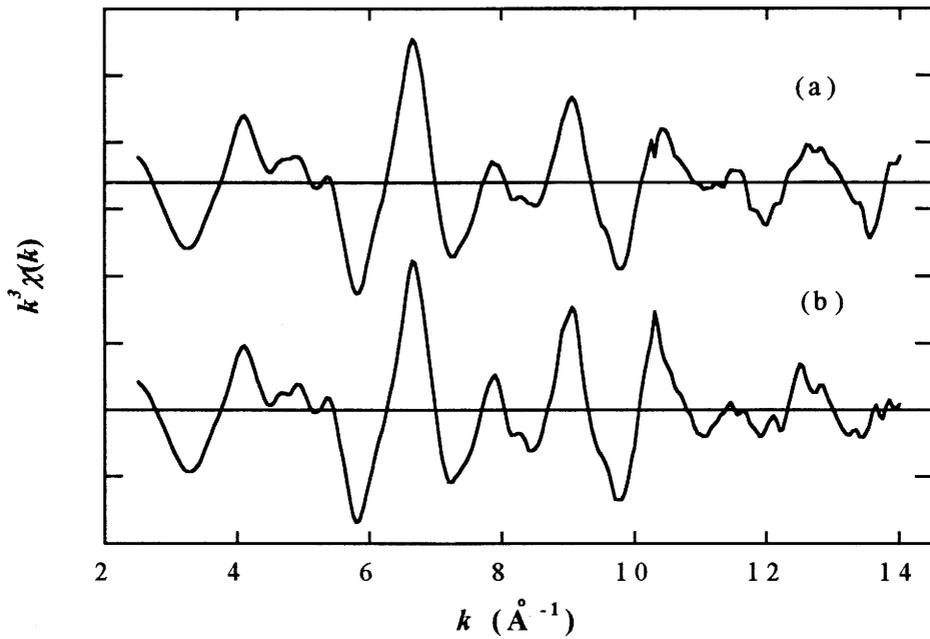


Figure 25.a : Oscillations expérimentales, $k^3 \chi(k)$ au seuil K du Mn, pour
(a) $\text{LiMn}_2\text{O}_4(250)$ et (b) $\text{LiMn}_2\text{O}_4(700-48)$

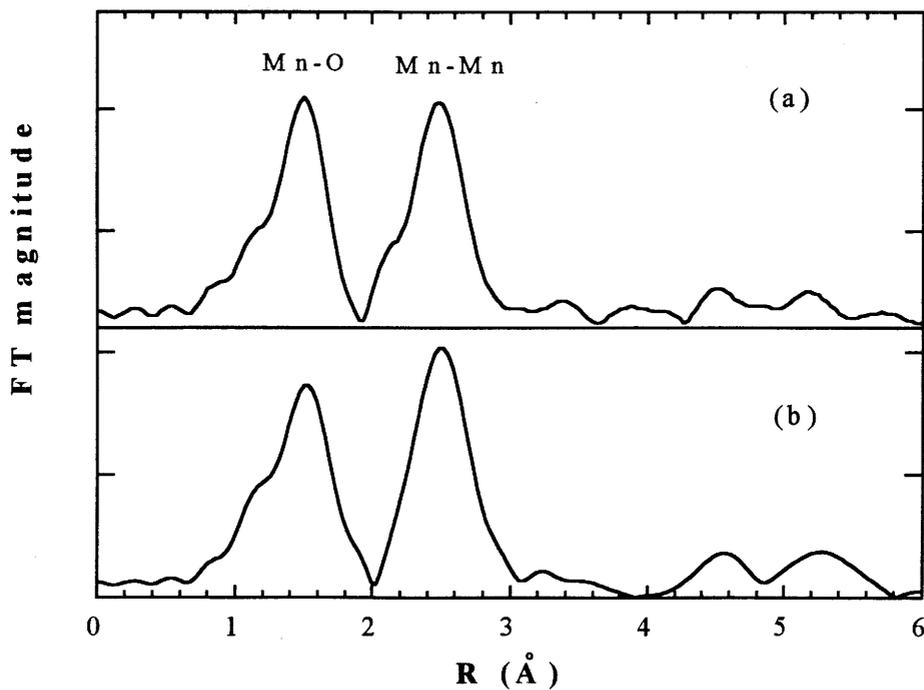


Figure 25.b : Transformée de Fourier (FT) des oscillations EXAFS
sur la gamme $2.75 \sim 13.6 \text{\AA}^{-1}$: (a) $\text{LiMn}_2\text{O}_4(250)$ et (b) $\text{LiMn}_2\text{O}_4(700-48)$

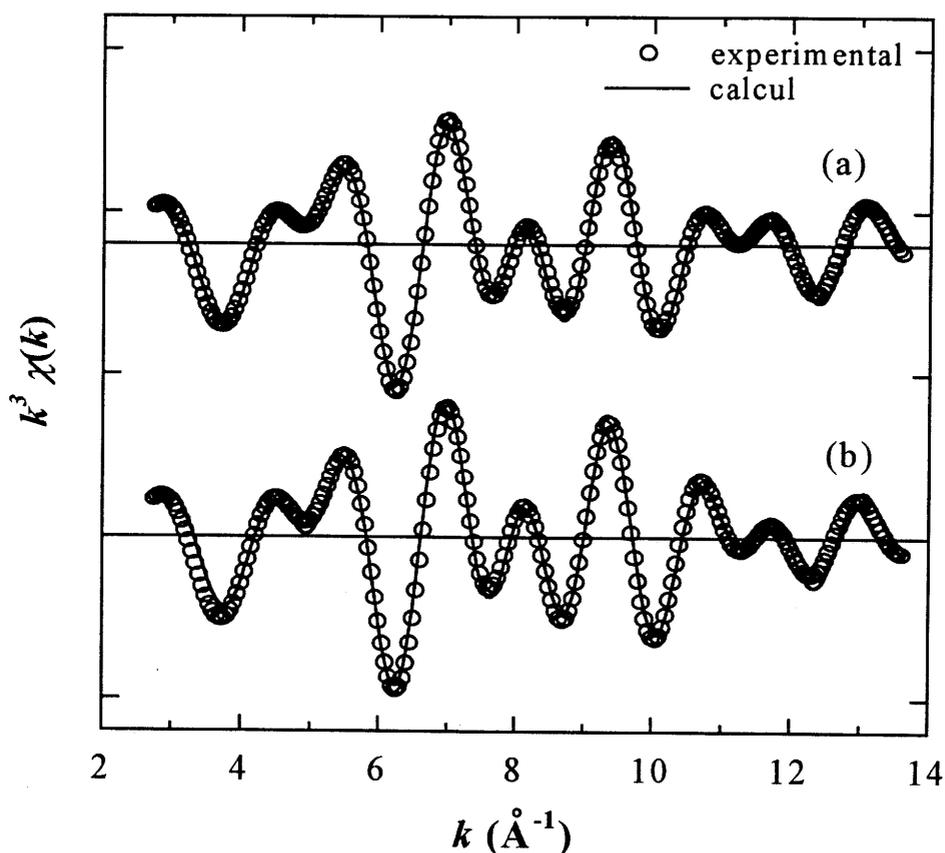


Figure 26 : Résultat de la simulation des oscillations EXAFS, pour
(a) $\text{LiMn}_2\text{O}_4(250)$ et (b) $\text{LiMn}_2\text{O}_4(700-48)$

température de synthèse induit une croissance substantielle du deuxième pic, signe d'un arrangement local plus ordonné des cations Mn pour l'échantillon $\text{LiMn}_2\text{O}_4(700-48)$.

Il est à souligner toutefois que sur la base du modèle de coordination utilisé, les valeurs de distance déduites demeurent inférieures aux valeurs théoriques annoncées par Shannon (53). Ces dernières sont alors de 2.025 Å et 1.91 Å pour les distances respectives O-Mn³⁺ et O-Mn⁴⁺. Dans notre cas, les valeurs calculées sont des valeurs moyennes établies sans distinction de l'état de valence mixte Mn³⁺ et Mn⁴⁺ présent dans la phase et conduisant physiquement à deux structures locales MnO₆ différentes pour le manganèse.

C.3 - Etude du comportement électrochimique des spinelles " LiMn_2O_4 " synthétisés à différentes températures

Dans un premier temps, nous comparerons au paragraphe C.3.1, les performances électrochimiques des spinelles " LiMn_2O_4 " en fonction de leur température de synthèse et donc de leur cristallinité. A cette fin, un grand nombre de générateurs au lithium utilisant de tels matériaux d'électrode et l'électrolyte liquide, LiPF_6 (CE-CDM) (§ B.2.1) a été réalisé. Cette étude devrait nous permettre de confirmer ou d'infirmer le "modèle électrochimique" présenté précédemment (§ C.1.2).

Nous pourrions alors sélectionner, dans un second temps, les matériaux d'électrode les plus performants afin de les utiliser dans des batteries au lithium "tout solide", faisant appel à l'électrolyte polymère : PAN / LiPF_6 / CE / CP. Deux types de batteries "tout solide" cyclant respectivement dans des domaines de potentiels centrés autour de 3 V et de 4 V, seront étudiés au paragraphe C.3.2. La réalisation de telles batteries constituait, rappelons-le, l'objectif pratique à atteindre dans le cadre de notre contrat industriel.

C.3.1 - Etude des batteries Li / LiPF_6 (CE-CDM) / LiMn_2O_4 : importance de la texture nanocristalline (microcristalline) de l'oxyde dans le domaine 3 Volts (4 Volts)

Les résultats présentés ici concernent les oxydes symbolisés dans le tableau, qui ont été étudiés en mode intensostatique ou chrono-potentiométrique. Cette méthode consiste à imposer un courant I constant et à suivre l'évolution $E(t)$ de la tension de cellule en fonction du temps. Rappelons que les électrodes seront étudiées dans deux domaines de potentiel bien distincts centrés respectivement autour de 3 V et 4 V, selon le sens du courant (courant de décharge ou de charge) imposé initialement à la batterie.

Nous avons vu précédemment que lorsque le matériau d'électrode cycle dans le domaine 3 V, le premier processus électrochimique correspond à une décharge de la batterie ; en revanche, quand l'oxyde cycle dans le domaine 4 V, le processus initial intervenant correspond à une charge de la batterie. Si notre modèle est exact, les matériaux nanocristallins préparés aux plus faibles températures tel que LiMn_2O_4 (250), auront une capacité d'insertion réversible

en ions Li^+ accrue par rapport à celle de leurs homologues microcristallins, uniquement lorsqu'ils cyclent sur le domaine 3 V; un comportement inverse devrait être observé sur le domaine 4 V.

C.3.1.1 - Etude sur le domaine 3 Volts : les spinelles $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$

Chaque cellule a été initialement déchargée à 2.2 V puis cyclée entre 3.6 V et 2.2 V avec un courant fixé à $500\mu\text{A}$, correspondant à un régime de cyclage en C/5. La tension en circuit ouvert initiale des cellules (ou OCV pour Open Circuit Voltage) fluctue entre 3100 mV et 3200 mV (vs. Li/Li^+). Il est intéressant d'observer que pour nos phases formées à basse température, $\text{LiMn}_2\text{O}_4(250)$ par exemple mais encore pour $\text{Li}_2\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_9$ présentant un degré d'oxydation élevé supérieur à 3.5, l'insertion ne débute pas à un potentiel supérieur à 3.5 V, comme c'est le cas pour d'autres matériaux d'électrode à base de manganèse à degré d'oxydation élevé, notamment $\text{Li}_{1.5}\text{Na}_{0.5}\text{Mn}^{3.8}\text{O}_{2.85}\text{I}_{0.12}$ (54). Nous attribuons cet écart de potentiel à la présence des lacunes cationiques en sites (8a) induisant un renforcement de la covalence de liaisons Mn-O et de ce fait une déstabilisation des orbitales d des ions manganèse concernés. Les profils de décharge/charge en continu des générateurs réalisés à partir de différents spinelles (Tableau 4, p. 99) sont reportés sur la figure 27. Au vu des courbes, le spinelle $\text{LiMn}_2\text{O}_4(250)$ atteste une capacité d'insertion et une cyclabilité accrues : alors qu'il insère autour de 0.84 lithium pendant au moins 40 cycles, le matériau $\text{LiMn}_2\text{O}_4(800)$ n'insère plus que 0.55 lithium au bout de seulement 5 cycles.

L'évolution du potentiel $V = f(x)$ en fonction du taux d'insertion x , pour un régime lent en C/10, est présenté en figure 28. Pour LiMn_2O_4 préparé à haute température, nous retrouvons le profil typique de décharge caractérisé par l'existence d'un palier de potentiel à 2.94 V (§ A.4) confirmant le caractère biphasé de la réaction d'insertion. Dans le cas des matériaux désordonnés, l'insertion des ions lithium donne lieu à un plateau moins marqué et dont le potentiel est plus faible (2.85 V). Ce dernier reste également plus faible lors de la charge suivante. L'insertion du lithium dans un spinelle présentant un meilleur état de cristallisation, $\text{LiMn}_2\text{O}_4(800)$ par exemple, induit aussitôt un déclin du potentiel suivi par l'établissement du plateau. Pour le spinelle désordonné $\text{LiMn}_2\text{O}_4(250)$, l'allure $V = f(x)$ montre une évolution continue du potentiel, pour une fraction de l'insertion, caractéristique d'un processus monophasé. Ceci aboutit à l'observation selon laquelle le début de l'insertion se déroulerait avant la limite présumée de l'apparition de l'effet Jahn-Teller. Un tel comportement

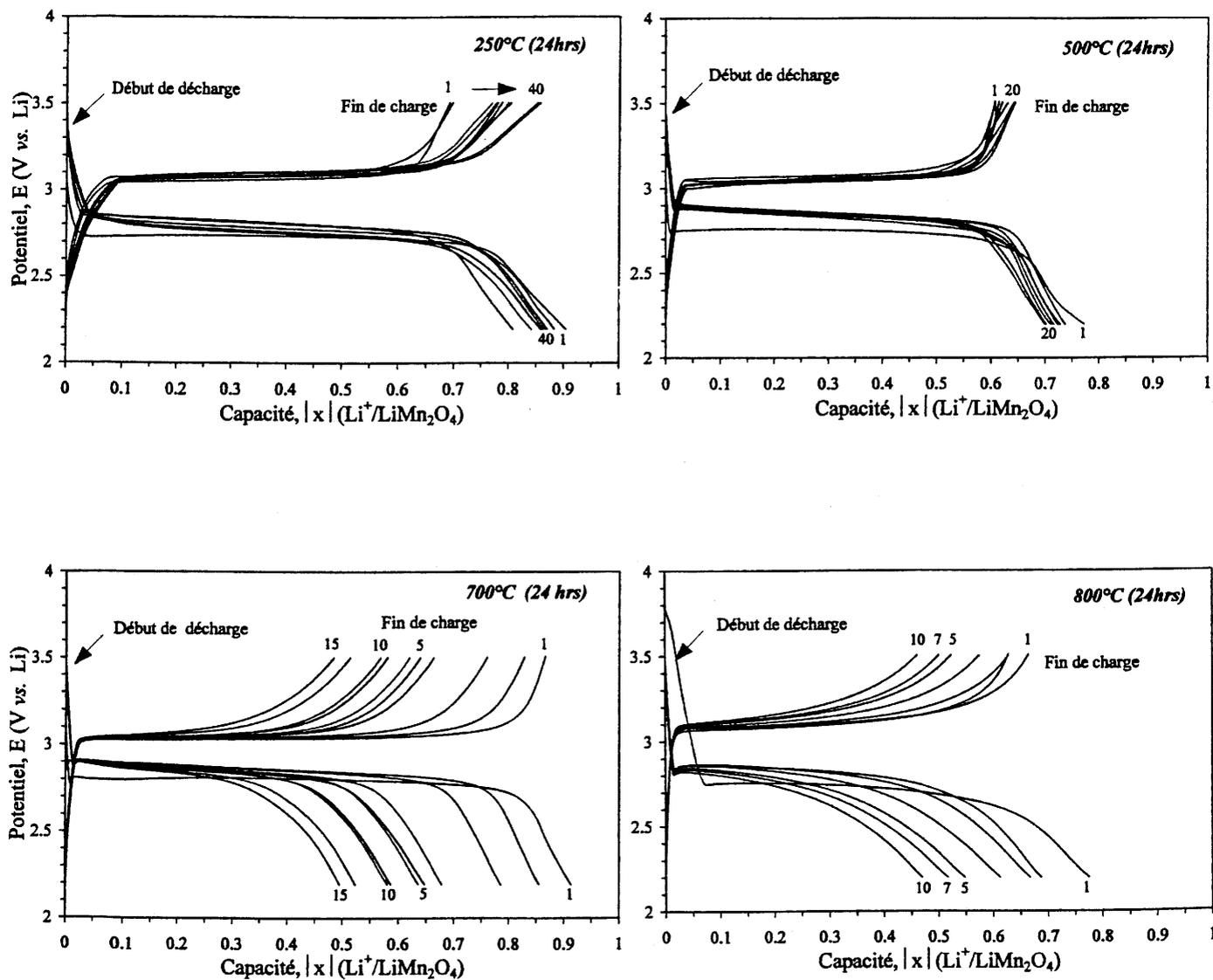


Figure 27 : Courbes de décharge/charge galvanostatiques entre 2.2 et 3.5 V, à $500 \mu\text{A}$
(masse active = 20 mg, surface effective = 1.33 cm^2)

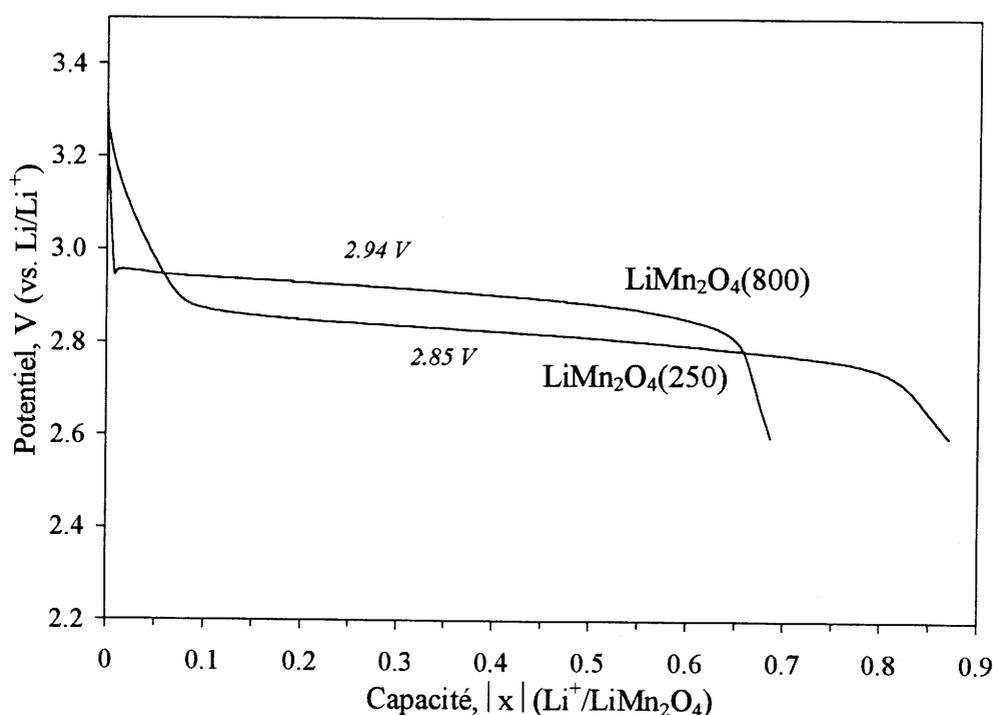


Figure 28 : Courbe de décharge pour les spinelles $\text{LiMn}_2\text{O}_4(250)$ et $\text{LiMn}_2\text{O}_4(800)$, à $200 \mu\text{A}$ ($\sim C/10$) (masse active = 20 mg, surface effective = 1.33 cm^2)

confirme les résultats précédents sur la présence dans l'échantillon $\text{LiMn}_2\text{O}_4(250)$ d'une valence initiale du manganèse très supérieure à celle dans l'échantillon $\text{LiMn}_2\text{O}_4(800)$. A cela s'ajoute l'effet surfacique (greffage des ions Li^+) qui contribue très vraisemblablement à une telle évolution du potentiel (que nous avons observée sur d'autres matériaux nanocristallins tels que WO_3 , SnO_2 (36,37)).

La performance de chaque cathode est donnée en terme de capacité délivrée (en mAh/g) ou en taux d'insertion x (nombre de lithium inséré par mole de LiMn_2O_4) par cycle, calculée sur la masse seule de matériau actif. Les performances, au cours des 10 premiers cycles, sont chiffrés dans le tableau 9. A la première décharge, une quantité de charges insérées équivalente à 0.90 lithium est mesurée pour l'échantillon $\text{LiMn}_2\text{O}_4(250)$ alors que 0.78 lithium est estimé pour celui hautement cristallisé à $\text{LiMn}_2\text{O}_4(800)$ (Tableau 9). Il est cependant important de noter que dans le premier cas, 76.6% seulement de la capacité est restituée en fin de charge alors que le second cas restitue 81% de sa capacité. Cette irréversibilité accentuée dans le cas de matériaux faiblement cristallisés et présentant une surface plus développée, résulterait d'une réaction secondaire irréversible, impliquant les sites de contamination inévitables et très versatiles en surface.

T (°C)	Taux d'insertion x^i *					
	Capacité massique (mAh/g)					
	250	300	400	500	700	800
x^1	0.90 133.9	0.86 127.8	0.82 121.9	0.77 114.4	0.88 131.4	0.78 114.9
x^2	0.81 119.7	0.81 119.7	0.75 110.6	0.73 107.9	0.85 126.6	0.69 101.8
x^5	0.84 124.7	0.79 117.5	0.71 106	0.72 106.0	0.68 100.4	0.55 81.2
x^{10}	0.85 126	0.77 113.5	0.69 102.4	0.71 107.1	0.58 85.9	0.46 69.5

(* $i = n^\circ$ du cycle)

Tableau 9 : Capacité d'insertion des différents spinelles sur le domaine 3 Volts

Parallèlement, et ce quelle que soit la nature du matériau, la première décharge s'effectue à un potentiel plus cathodique autour de 2.75 V-2.8 V : l'insertion initiale du lithium dans la phase semble alors défavorisée au profit de cette réaction. Toutefois, cette surtension tend à s'estomper au second cycle.

Les matériaux $\text{LiMn}_2\text{O}_4(300)$ et $\text{LiMn}_2\text{O}_4(500)$ présentent des capacités intermédiaires de celles de $\text{LiMn}_2\text{O}_4(250)$ et $\text{LiMn}_2\text{O}_4(700)$ mais leur cristallisation incomplète leur confère une stabilité en cyclage bien meilleure que celle des matériaux microcristallins. Ainsi pour $\text{LiMn}_2\text{O}_4(500)$, 92.7 % de la capacité initiale est recouverte à la fin de la 5^{ème} décharge. L'augmentation de la taille des cristallites avec la température rendrait compte, dans le cadre du modèle d'insertion par greffage, de la diminution des charges insérées en raison d'une diminution du rapport surface sur volume des cristallites.

Dans le cas des matériaux synthétisés à 700°C et 800°C, la capacité d'insertion associée à une hystérésis croissante entre la décharge et la charge, chute sévèrement au cyclage avec une perte au 5^{ème} cycle de 23.6 % dans le premier cas et 29.5 % dans le second cas. Ce comportement fut observé par les nombreux auteurs qui l'attribuèrent à une perte de l'intégrité structurale du spinelle LiMn_2O_4 due au changement de symétrie de la phase cubique en la phase tétragonale, qui accompagne l'insertion du second lithium. Au bout d'une dizaine de cycles, la rétention de capacité se stabilise autour de 0.46 lithium.

On notera également pour ce matériau cristallisé une polarisation supérieure, chiffrée à 210 mV, ce que témoigne l'écart de potentiel ΔV observé entre les plateaux cathodique et anodique. Elle soulève la difficulté avec laquelle a lieu la réduction de la phase cristallisée : elle peut être reliée à la taille supérieure des particules d'oxydes mise en évidence en microscopie, qui induit de ce fait un temps de transit du lithium plus long depuis la surface vers le coeur du matériau. D'autre part, il est prouvé qu'au cours de la décharge, la conductivité ionique du composé d'insertion s'abaisse avec l'augmentation de la quantité de lithium inséré ou plus exactement avec l'augmentation de la proportion de phase $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$, moins conductrice aux ions Li^+ que LiMn_2O_4 . Pour ce même échantillon $\text{LiMn}_2\text{O}_4(800)$, on a constaté qu'une réduction de la vitesse de décharge intentiostatique ($i = 200\mu\text{A}$) tend à augmenter sa capacité initiale d'insertion ($x = 0.89$ lithium), mais très vite la capacité se révèle très instable et chute de 24.7 % pour se stabiliser autour de 0.67 lithium au bout du quinzième cycle (Figure 29). Ce phénomène met en évidence une limitation diffusionnelle, liée très probablement à la progression du lithium dans la phase solide cristallisée.

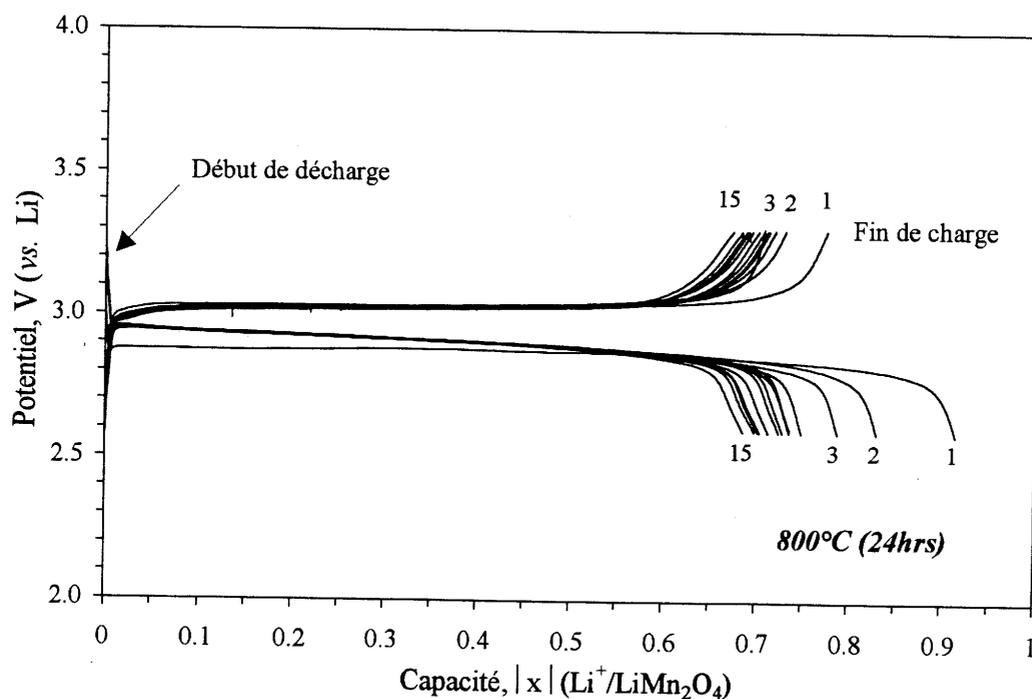


Figure 29 : Courbes de décharge/charge galvanostatique entre 2.2 et 3.5 V, à $200\mu\text{A}$ (masse active = 20 mg, surface effective = 1.33 cm^2) pour $\text{LiMn}_2\text{O}_4(800)$

Le comportement électrochimique sur un plus grand nombre de cycles a été contrôlé sur l'échantillon $\text{LiMn}_2\text{O}_4(250)$ (Figure 30). La cathode montre une excellente rétention de capacité en cyclage sans aucune perte de capacité pendant au moins 40 cycles. Elle délivre en moyenne 125 mAh/g, équivalente à un taux d'insertion réversible de 0.84 lithium/ LiMn_2O_4 .

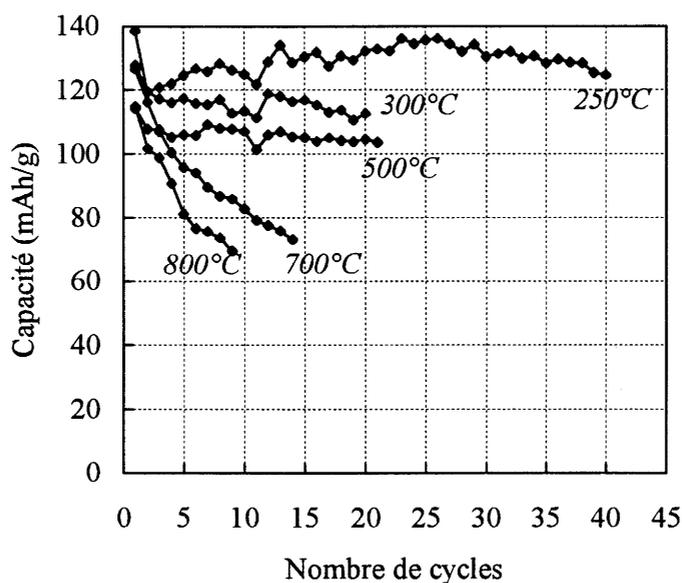


Figure 30 : Evolution de la capacité d'insertion en fonction du nombre de cycles pour les différentes spinelles

C.3.1.2 - Etude sur le domaine 4 Volts : les spinelles $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$

Le taux de désinsertion Δx et la cyclabilité des électrodes ont été déterminées en cyclant les cellules respectives entre 4.3 V et 3.6 V, après une charge initiale à 4.3 V. Le courant demeure égal à $500\mu\text{A}$. La figure 31 illustre l'évolution du potentiel de cellule $V = f(x)$ de certains des échantillons synthétisés sur la gamme de température 250°C - 800°C . Les réactions mises en jeu au cours de la délithiation de la phase impliquent un comportement électrochimique inverse de celui obtenu pour l'insertion du lithium. En accord avec le modèle proposé, la capacité mesurée pour les phases de haute cristallinité est nettement supérieure à celle des phases nanocristallines.

Les échantillons testés peuvent être alors divisés en deux groupes. Au regard de la figure 31, les échantillons $\text{LiMn}_2\text{O}_4(600)$, $\text{LiMn}_2\text{O}_4(700)$, $\text{LiMn}_2\text{O}_4(700-48)$ et $\text{LiMn}_2\text{O}_4(800)$

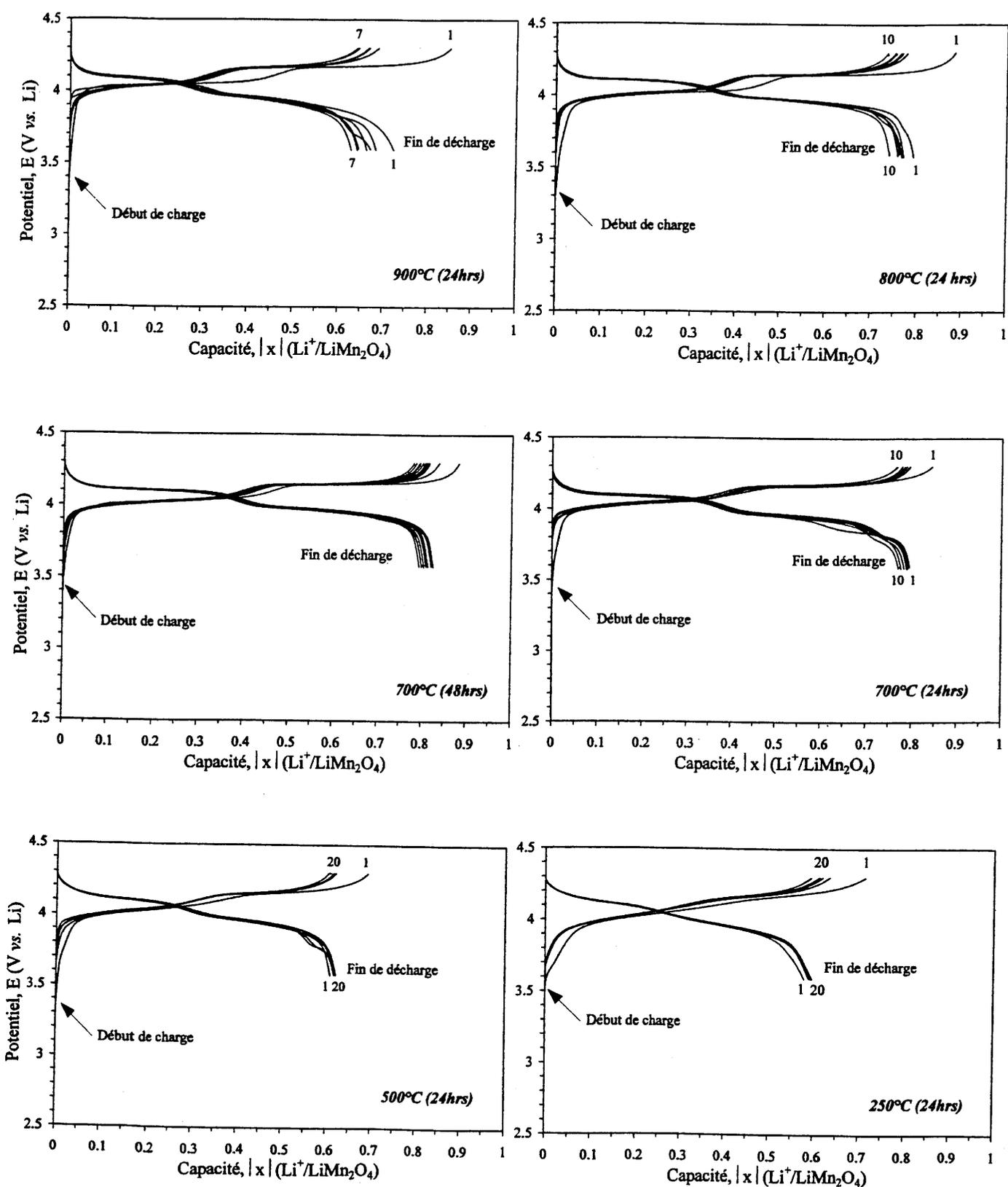


Figure 31 : Courbes de charge/décharge galvanostatiques entre 3.6 V et 4.3 V, à 500 μA
(masse active = 20 mg, surface effective = 1.33 cm^2)

montrent un profil en potentiel à deux plateaux, caractéristiques de la désintercalation du lithium de la phase LiMn_2O_4 (§ A.4). Ils sont situés à 4.02 V et 4.15 V en charge, et 3.98 V et 4.10 V en décharge. Chacun des plateaux délivre environ la moitié de la capacité totale. Ces courbes de charge et de décharge qui sont écartées de 30 mV seulement dénotent une bonne cinétique de désintercalation/intercalation des ions lithium.

Un abaissement de la température de synthèse (cas des échantillons $\text{LiMn}_2\text{O}_4(250)$ et $\text{LiMn}_2\text{O}_4(500)$, par exemple) affecte l'allure du profil en potentiel : une évolution plus monotone du potentiel est en effet observée sur les deux zones de potentiel, entraînant une quasi disparition de l'écart en potentiel entre ces mêmes zones. Un tel profil a déjà été observé dans le cas de spinelles synthétisés aux faibles températures (12).

La bonne réversibilité observée entre la charge et la décharge des cathodes (Figure 31) confirme une bonne stabilité en oxydation de l'électrolyte liquide sur le domaine de potentiel exploré.

Les performances en terme de capacité de désintercalation, sont comparées au tableau 10 au cours des 15 premiers cycles.

<i>T (°C)</i> <i>Durée (h)</i>	Taux de désintercalation x (par LiMn_2O_4) <i>Capacité massique (mAh.g⁻¹)</i>					
	250 -24-	500 -24 -	700 -24-	700 -48-	800 -24-	900 -24-
Symbolisme	F	E	C'	C	B	A
Cycle n°1	0.71 105.55	0.69 102.5	0.84 124.8	0.88 130.7	0.88 130.7	0.85 126.2
Cycle n°2	0.63 93.75	0.62 91.8	0.794 117.7	0.82 121.95	0.79 116.95	0.69 102.04
Cycle n°10	0.60 88.96	0.61 89.8	0.76 113.3	0.794 117.7	0.72 106.4	0.64 95
Cycle n°15	0.59 88.2	0.60 89.2	/	0.78 115.75	0.70 103.7	/

Tableau 10 : *Capacité (Li par LiMn_2O_4) sur le domaine 4 Volts*

L'oxyde $\text{LiMn}_2\text{O}_4(700-48)$ délivre au premier cycle une capacité similaire à celle de $\text{LiMn}_2\text{O}_4(800)$ mais cette dernière décline quelque peu au cyclage : dans le premier cas, 88.6 % de la capacité initiale est recouverte à la fin de la quinzième charge alors qu'une perte de 20.7 %

est enregistrée dans le second cas. Nous attribuons cet écart de performance à l'existence dans $\text{LiMn}_2\text{O}_4(800)$ de défauts structuraux tels que les lacunes anioniques qui fragilisent la structure. Nous avons vu en effet par thermogravimétrie qu'à partir de 800°C , le matériau est susceptible de perdre de l'oxygène. La perte de capacité corrélée à des températures de synthèse excédant 800°C , a déjà été plusieurs fois évoquée dans la littérature (55). Ce phénomène est évidemment exacerbé pour $\text{LiMn}_2\text{O}_4(900)$ qui présente un comportement électrochimique décevant.

Les phases préparées sur la gamme [250°C - 500°C] montrent un comportement décevant en ce sens qu'elles ne désinsèrent et réinsèrent que 0.6 Li^+ au bout du dixième cycle. Il est raisonnable de penser que la capacité de charge est directement influencée par la valence moyenne du manganèse. En effet, puisque l'extraction du lithium est accompagnée par une oxydation du Mn^{3+} en Mn^{4+} , la quantité globale de lithium extrait devrait être déterminée par la teneur en Mn^{3+} dans le matériau d'origine. Toutefois, il est évident aussi que la capacité est associée aux morphologies des poudres (taille des particules, surface spécifique). Ainsi, le matériau possédant une taille de particule minimisée et une surface spécifique accrue, délivre généralement une capacité égale à la capacité théorique ou une capacité très proche de celle-ci, comme le démontrèrent Guyomard *et al.* (56) et Monchilov *et al.* (7).

Une étude de cyclabilité à plus long terme a été menée dans les mêmes conditions de cyclage ($I = 500\mu\text{A}$) sur l'échantillon $\text{LiMn}_2\text{O}_4(700-48)$ présentant les meilleures performances en terme de capacité de désintercalation. La figure 32 illustre à ce titre la variation de capacité en fonction du nombre de cycles. La capacité décroît légèrement au cyclage entre les 1^{er} et 45^{ème} cycles : au bout d'une cinquantaine de cycles, l'échantillon retient 81.1 % de sa capacité initiale, soit une perte totale de 18.9 %. La bonne réversibilité des cycles, au delà du 45^{ème} cycle, assure au matériau une stabilité de sa capacité autour de 108 Ah.kg^{-1} , ce qui correspond à une énergie massique stabilisée autour de 430 Wh.kg^{-1} et une puissance massique de l'ordre de 102 W.kg^{-1} .

Un détail des courbes de charge (Figure 32) montre (i) que le second plateau se contracte au cours du cyclage, (ii) que la perte de capacité globale résulte en partie de la perte de capacité sur le domaine des hauts potentiels. La capacité est maintenue autour de 74 mAhg^{-1} dans la région des potentiels inférieurs (en deçà de 4.15 V), ce qui correspond à un taux de désinsertion de 0.5 lithium. La contribution respective des deux plateaux varie alors de 51%/49% à 52.4%/47.6%. Plus précisément, le domaine de potentiel peut être divisé en trois zones :

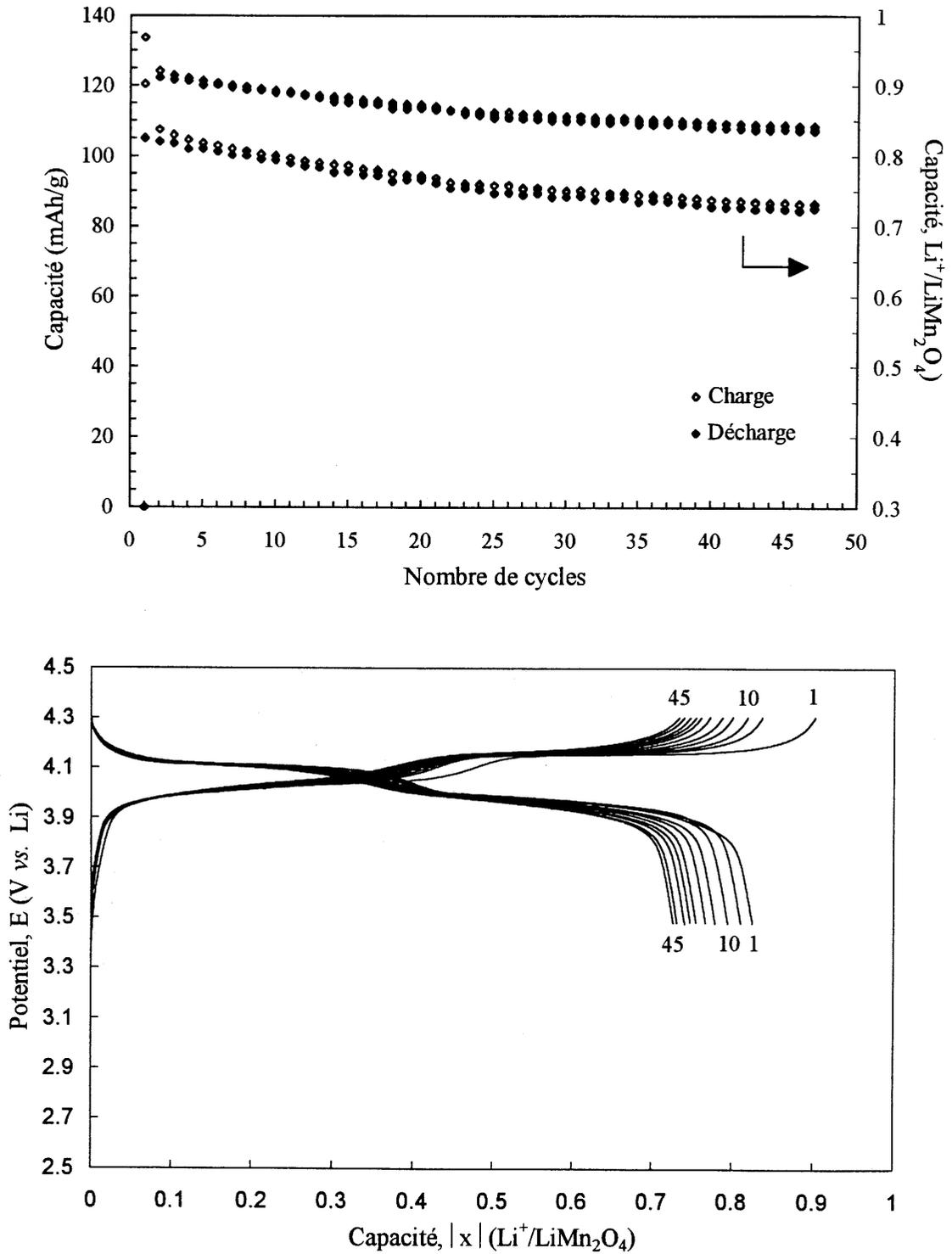


Figure 32 : (a) Evolution de la capacité de désintercalation en fonction du nombre de cycles,
 (b) Comportement électrochimique en cyclage, à $500 \mu\text{A}$
 pour le spinelle $\text{LiMn}_2\text{O}_4(700-48)$

- zone I : domaine de composition $0.6 \leq x \leq 1$, x dans $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$
- zone II : domaine de composition $0.45 \leq x \leq 0.6$, x dans $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$
- zone III : domaine de composition $0.1 \leq x \leq 0.45$, x dans $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$.

Dans la région I, le potentiel évolue lentement jusqu'à environ ~ 4.05 V, puis augmente rapidement dans la région II de ~ 4.05 V à ~ 4.15 V. Dans la région III, une courbe de charge "plate" est observée à 4.15 V. Au cours des cycles successifs, la forme de la courbe sur la zone III change graduellement, parallèlement la tension de cellule est de plus en plus élevée. A ce stade de l'étude, nous pensons que la légère perte de capacité au cyclage lors des 45 premiers cycles, est liée à une décomposition partielle de l'électrolyte aux potentiels élevés.

C.3.1.3 - Etude par RMN ^7Li - Applicabilité du "modèle électrochimique"

Les performances électrochimiques accrues (capacité, cyclabilité) pour le matériau nanocristallin $\text{LiMn}_2\text{O}_4(250)$ sont conformes au "modèle électrochimique" proposé.

La spectroscopie RMN du ^7Li peut s'avérer être un outil d'investigation locale intéressant pour sonder différents Li chimiquement non équivalents localisés dans certains sites de la structure. L'étude a été entreprise afin,

❶ d'une part, conforter l'hypothèse selon laquelle le lithium irait préférentiellement en site du manganèse lorsque celui-ci est vacant comme ce serait le cas pour les phases $\text{LiMn}_2\text{O}_4(250)$ et $\text{LiMn}_2\text{O}_4(700-48)$

❷ d'autre part, voir s'il était possible de **mettre en évidence le phénomène de greffage** du lithium lors de la phase d'insertion, sur un matériau nanocristallin tel que $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4(250)$.

Dans le cas des oxydes des éléments de transition, une très forte interaction magnétique due à la présence de spins électroniques est attendue. Des études récentes menées au Laboratoire ont cependant montré qu'il est possible de moyenniser la partie dipolaire de l'interaction magnétique, responsable d'un très fort élargissement des signaux, en utilisant la rotation rapide à l'angle magique (MAS) (57-60). Dans ce cas, on peut observer le déplacement des signaux de RMN qui résulte du transfert sur le noyau du lithium d'une certaine densité de probabilité de présence de spins électroniques (déplacement de contact de Fermi, ou champ hyperfin transféré). Le signal RMN du lithium est ainsi très sensible à la

configuration électronique des ions de transition qui l'entourent, ainsi qu'à leur position relative par rapport à lui, qui conditionne les recouvrements d'orbitales via lesquelles peut se faire le transfert électronique.

Le tableau 11 reporté à la page suivante, constitue une synthèse des résultats récents issus d'études RMN sur les spinelles ternaires Li-Mn-O, recensées dans la littérature. Les valeurs du déplacement chimique δ y figurent, ainsi que l'identification proposée par leurs auteurs respectifs.

<i>Phase</i>	<i>Réf.</i>	<i>Déplacement chimique δ (ppm)</i>	<i>Remarques et conclusions</i>
- LiMn_2O_4 à partir de $\beta\text{-MnO}_2$ et Li_2CO_3 (850°C - 8 hrs)	61	520	- un signal unique attribuable à un seul type de site pour Li, confirmé par la diffraction des neutrons : interaction Li(8a) - Mn (16d) via les oxygènes (32e)
- Li métal - LiMn_2O_4 à partir de Mn_2O_3 et Li_2CO_3 (850°C - 24 hrs)	62	256 502 ~ 535	- un signal unique
- série d'échantillons à partir de $\text{MnO} / \text{Li}_2\text{CO}_3 = x$ ($x = 0.333, 0.40, 0.667$) (900°C - 8 hrs + 1100°C - 1 hr)	63	664 658 658 787, 848, 1600	- pour $x = 0.333$, un seul pic isotrope observé, assigné à une seule phase présente (LiMn_2O_4) en accord avec l'analyse RX - pour $x = 0.40$, présence de 2 phases spinelles, confirmée par affinement Rietveld + phase Li_2MnO_3
- $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ à partir de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.14 \pm 0.01$)	64	non indiqué	- apparition de 3 signaux distincts en RMN ^7Li - 2 sites du lithium confirmés par la diffraction des neutrons

Tableau 11 : Synthèse des mesures RMN ^7Li réalisées sur des oxydes doubles de lithium et de manganèse, préparés dans diverses conditions

L'ensemble de ces résultats montre à quel point il est difficile d'assigner une valeur de position isotrope à un type de lithium donné. La détermination de la raie isotrope principale donne lieu à des résultats controversés. Par ailleurs, il semble que dans le cas d'un oxyde stœchiométrique, un pic unique soit observé, attribué à la présence de lithium en site normal tétraédrique. Dans le cas d'oxydes sur-stœchiométriques en lithium, des pics supplémentaires

apparaissent. Ainsi, la présence d'une fraction de lithium sur un site vacant du manganèse, comme c'est le cas pour les phases $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, induit, selon Zomeren et *al.* (64), un deuxième signal en RMN, attribuable à la présence de lithium en site octaédrique (16d).

✓ Etude des phases vierges

La présence de fortes interactions magnétiques peut induire, malgré la rotation à l'angle magique, un fort élargissement des spectres qui ne peuvent être alors observés correctement qu'en utilisant la technique de l'écho de spin. De plus, celui-ci doit être synchronisé avec la période de rotation du rotor, afin que les refocalisations de l'aimantation dans l'espace des spins (dus à l'écho) et dans l'espace réel (due à la rotation) soient synchrones. Cette technique présente ainsi l'avantage de produire des spectres relativement faciles à corriger du point de vue de la phase et de la ligne de base, ce qui n'est pas le cas pour des spectres aussi complexes que ceux de LiMn_2O_4 en utilisant une simple impulsion, comme dans les références (61) et (63).

Sur la figure 33, sont présentés les spectres respectifs des trois échantillons, LiMn_2O_4 (250), LiMn_2O_4 (700-48) et LiMn_2O_4 (800) ; un agrandissement des spectres entre 350 et 750 ppm y est également reporté.

Pour chaque spectre, la position isotrope de chaque raie de résonance est identifiée parmi les bandes de rotation en enregistrant le spectre pour différentes vitesses de rotation du rotor. L'évolution des spectres en fonction de la vitesse de rotation est présentée sur la figure 34 pour les échantillons LiMn_2O_4 (700-48) et LiMn_2O_4 (800). Un léger déplacement inhabituel de la raie principale est observé; ceci laisse présumer de l'existence d'une contribution supplémentaire, correspondant à une bande de rotation d'un autre signal isotrope. Un effet identique est également observé pour LiMn_2O_4 (800) quand la vitesse de rotation varie. En outre, quand celle-ci diminue, un signal supplémentaire se distingue parmi les bandes de rotation de la raie principale. Les valeurs de déplacements paramagnétiques isotropes ont été déduites et sont reportées dans le tableau 12.

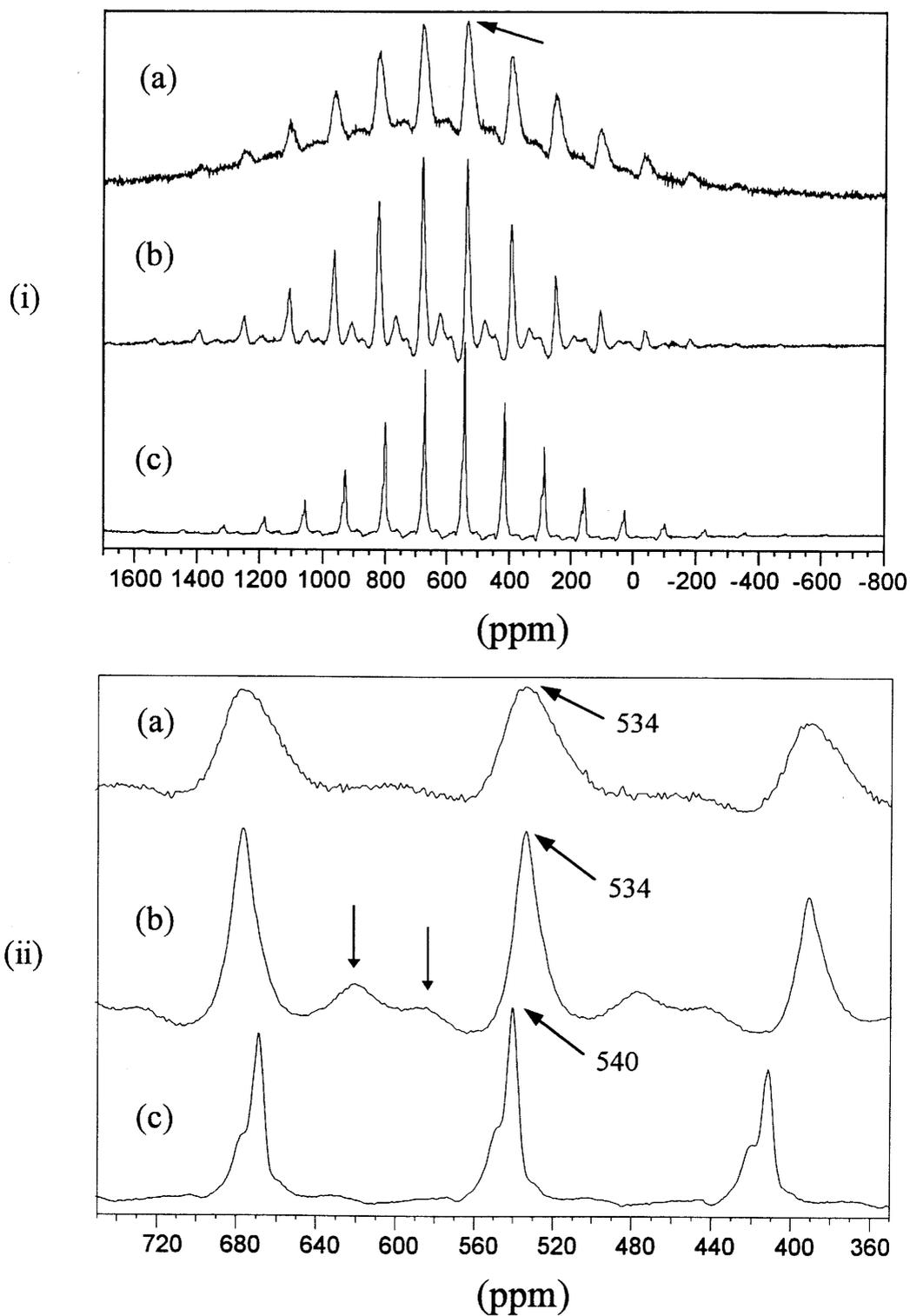


Figure 33 : (i) Spectres ^7Li RMN pour la série d'échantillons
 (a) LiMn_2O_4 (250) et (b) LiMn_2O_4 (700-48) (vitesse de rotation de 11 kHz)
 (c) LiMn_2O_4 (800) (vitesse de rotation de 10 kHz)
 (ii) Agrandissement de la zone comprise entre 350 et 750 ppm
 (les raies centrales sont repérées sur le spectre)

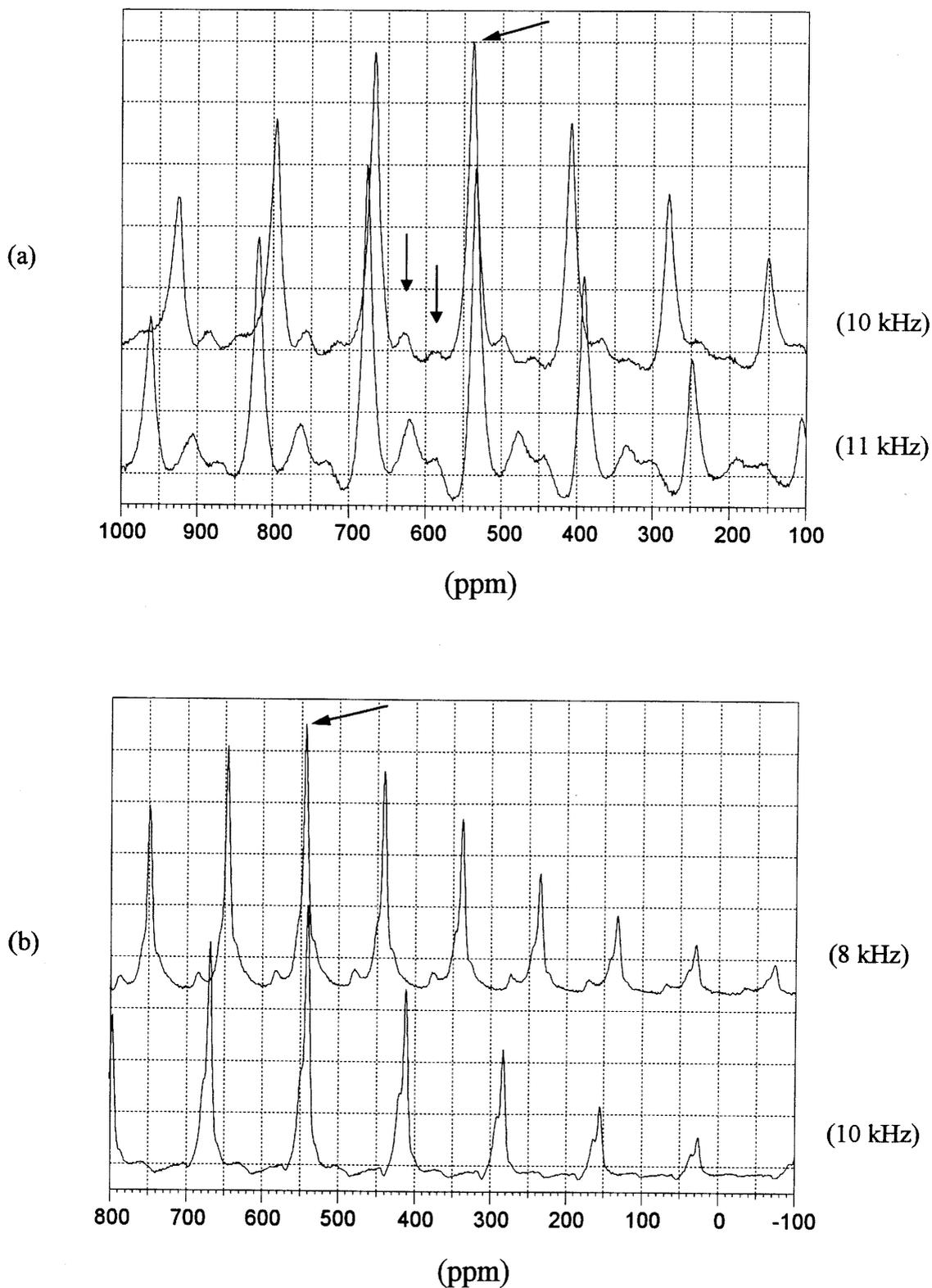


Figure 34 : Evolution des spectres de (a) LiMn_2O_4 (700-48) à 10 et 11 kHz
et (b) LiMn_2O_4 (800) à 8 et 10 kHz
(les raies centrales sont repérées sur le spectre)

Echantillon	Déplacement chimique, δ (ppm)
LiMn_2O_4 (250)	534
LiMn_2O_4 (700-48)	534
	585
	620
LiMn_2O_4 (800)	540
	548

Tableau 12 : Valeurs de déplacements paramagnétiques isotropes des raies

Comme le montre la figure 33, précédemment mentionnée, un pic intense et deux petits signaux sont observés pour les deux échantillons $\text{LiMn}_2\text{O}_4(250)$ et $\text{LiMn}_2\text{O}_4(700-48)$. Ces deux derniers pics sont quasi inexistantes pour $\text{LiMn}_2\text{O}_4(800)$ dont le spectre concorde avec la signature spectrale du spinelle stœchiométrique LiMn_2O_4 reportée dans la littérature par Morgan *et al.* (61).

Le signal principal, localisé à 534 ou 540 ppm, est assigné au lithium en site normal (8a). Dans la phase LiMn_2O_4 , les atomes de lithium en position tétraédrique, ont, rappelons-le, 12 premiers voisins Mn en position octaédrique et faisant un angle de liaison Mn-O-Li de 125° . Ceux-ci provoquent l'interaction de Fermi résultant du transfert électronique de l'orbitale e_g du cation Mn^{3+} à l'orbitale 2s du lithium via les orbitales p de l'oxygène (Figure 35).

Les 2 pics localisés à 585 ppm et 620 ppm, sont selon nous, la signature de Li en site (16d). Le sous-réseau Mn d'un spinelle est constitué d'octaèdres liés par leurs arêtes. Dans ce cas, le lithium présente 6 premiers voisins Mn dont l'angle de liaison Li-O-Mn est de 90° . Dans le cas de LiMn_2O_4 , les interactions directes cation-cation sont négligeables, les distances cation-cation étant trop éloignées (cf. § A.3.3, p. 69). Deux types d'interactions sont possibles : les ions Mn^{3+} et Mn^{4+} conduisent indifféremment à une interaction avec le lithium par recouvrement entre leur orbitale t_{2g} , l'orbitale p de l'oxygène et s du lithium (Figure 35). Dans une moindre mesure, l'interaction e_g - p_σ - p_σ -s, faisant intervenir les ions Mn^{3+} , est envisageable. On peut cependant penser que si le lithium présente dans son voisinage immédiat une concentration accrue d'ions Mn^{3+} , liée à une statistique dans la distribution des ions $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, alors la contribution de la seconde interaction en serait accrue. Cela contribuerait à un déplacement de Fermi et justifierait l'existence d'un autre signal RMN. Nous observons au

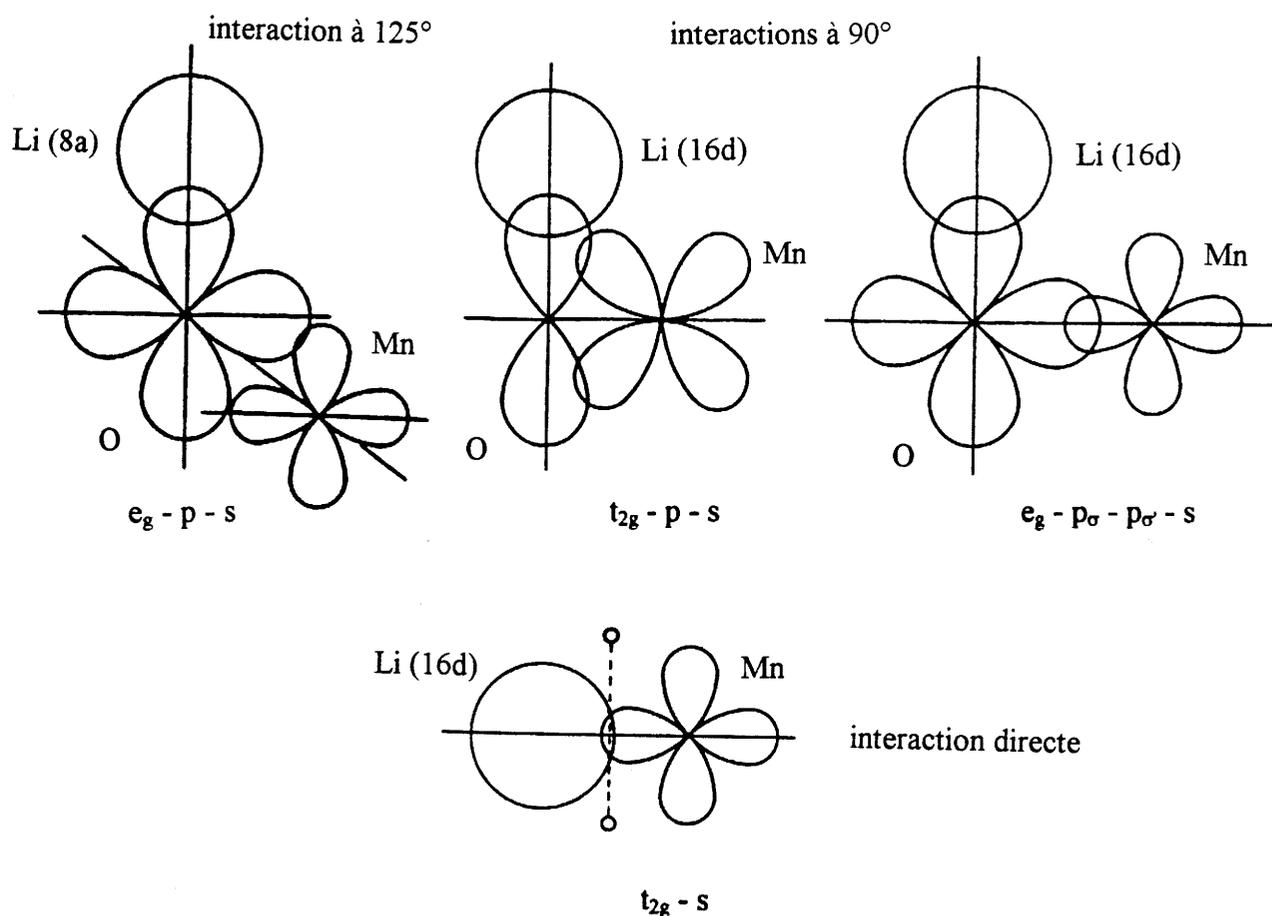


Figure 35 : Représentation des interactions à l'origine des signaux RMN

moins deux signaux (à 585 et 620 ppm), qui seraient donc la signature du lithium en site (16d), mais dont il est difficile d'attribuer l'environnement associé (en nombre de voisins $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$).

On remarquera pour $\text{LiMn}_2\text{O}_4(250)$, un élargissement des raies, auxquelles se superpose un signal très large. Cet élargissement des raies est très vraisemblablement dû aux fluctuations d'environnement et d'orientation pour les différents noyaux du lithium inhérentes à la cristallinité réduite de l'échantillon de poudre mais également à une distribution aléatoire dans l'environnement du lithium en terme de nombre de premiers voisins Mn^{3+} . Quant au signal très large, nous l'avons attribué à la présence accrue de Mn^{4+} , induisant une réduction des distances Mn-O favorable, selon nous, à l'interaction directe complémentaire $t_{2g}(\text{Mn})\text{-s}(\text{Li})$, jusqu'à présent négligeable.

On notera par ailleurs, pour $\text{LiMn}_2\text{O}_4(800)$, la présence d'un épaulement inusuel à 548 ppm, superposé à la raie principale ; les bandes de rotation associées sont mieux résolues et se distinguent plus nettement parmi celles de la raie principale. Une légère déficience anionique du

matériau pourrait être, selon nous, indirectement à l'origine de ce signal, attribué à un changement d'environnement du lithium en site (8a) en terme de voisins $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$.

✓ *Etude des phases insérées*

La figure 36 représente l'évolution des spectres suite à l'insertion électrochimique de 0.2 Li^+ par mole de matériau actif, pour les échantillons $\text{LiMn}_2\text{O}_4(250)$ et $\text{LiMn}_2\text{O}_4(700-48)$. Nous observons une modification nette du spectre relatif à l'échantillon $\text{LiMn}_2\text{O}_4(250)$ inséré, pour lequel les pics sont indiscernables. Ce phénomène pourrait résulter d'un processus d'insertion faisant intervenir *des sites différents de ceux de coeur, présents à la surface* et énergétiquement favorables, dans lesquels viendrait se localiser le lithium. Ces défauts de surface permettraient une interaction très forte d'un spin électronique résultant du défaut avec le lithium nouvellement inséré, qui rendrait le signal RMN trop large et déplacé pour être observable. Il est remarquable que le signal du lithium initialement présent est lui-même rendu inobservable après insertion. Ceci semble suggérer que l'influence des ions lithium greffés est ressentie par les lithium "de coeur". Pour l'oxyde $\text{LiMn}_2\text{O}_4(700-48)$, nous savons que l'insertion du lithium a lieu en domaine biphasé selon $\text{LiMn}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$: il est possible que le signal RMN de $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ ne soit pas observable (concentration accrue d'électrons célibataires) mais on observe toujours le signal d'une partie du matériau non touché par l'insertion.

On notera l'apparition d'une raie de résonance centrée à 0 ppm, très probablement liée à la présence d'un sel de lithium : elle pourrait être due à un résidu de sel LiPF_6 issu d'un lavage incomplet de la poudre insérée ou à la présence d'une phase (couche passivante) issue de réactions secondaires irréversibles en surface de l'électrode. Une analyse par diffraction des RX des poudres insérées a révélé la présence de raies de diffraction supplémentaires de faible intensité, que nous n'avons pu identifier.

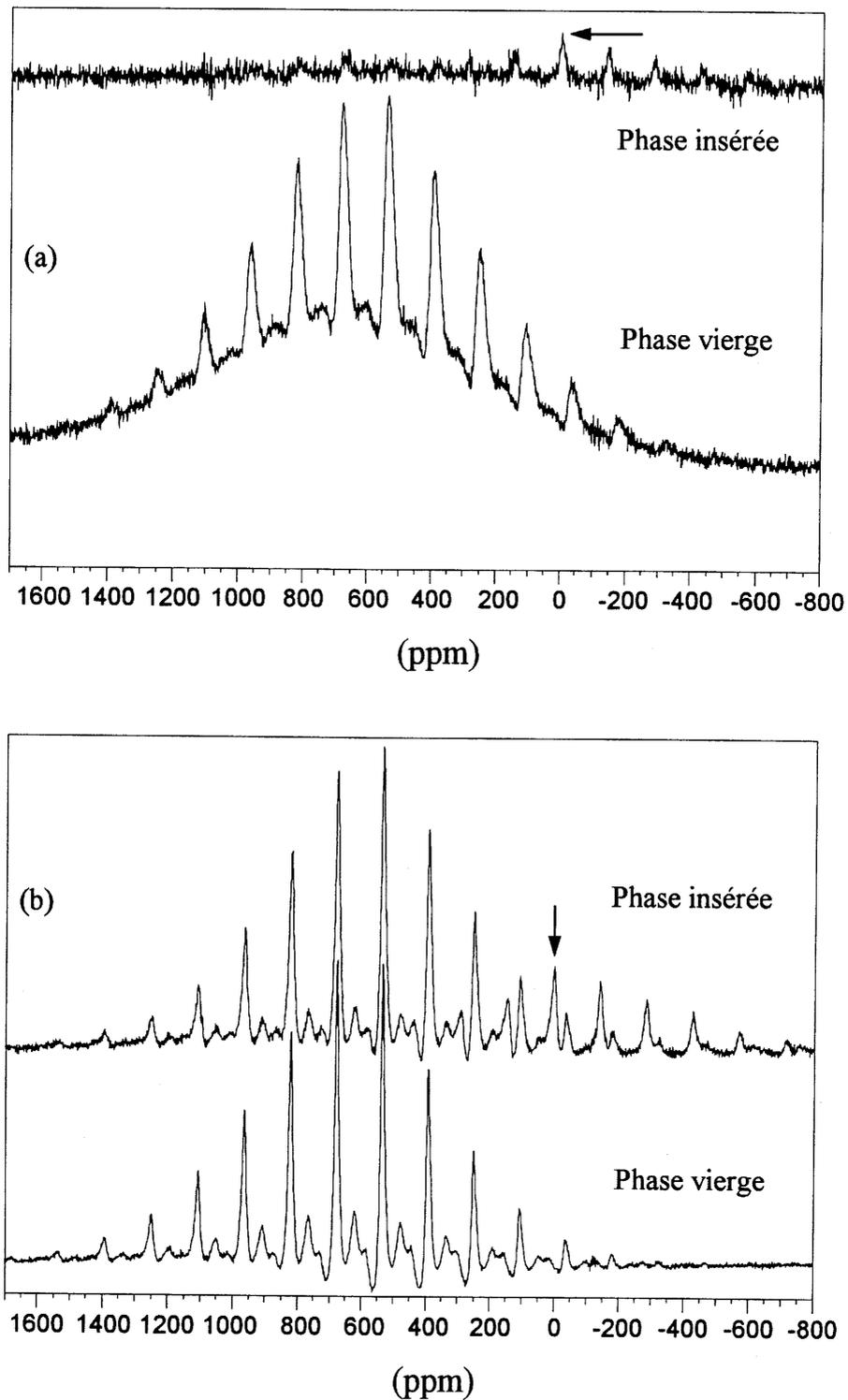


Figure 36 : Evolution des spectres $\text{RMN } ^7\text{Li}$, après insertion électrochimique (taux d'insertion = $0.2 \text{ Li}^+/\text{LiMn}_2\text{O}_4$) de $\text{LiMn}_2\text{O}_4(250)$ (a) et $\text{LiMn}_2\text{O}_4(700-48)$ (b) (les raies d'impuretés sont repérées)

C.3.2 - Réalisation des cellules complètes : les batteries polymère "Li/PAN-LiPF₆-CE-CP/LiMn₂O₄"

Cette étude a été entreprise dans le but de valider le bon fonctionnement électrochimique de l'électrolyte polymère implanté dans l'accumulateur au lithium.

Deux types de batteries fonctionnant respectivement à ~ 3 V et ~ 4 V seront examinés. Dans cette optique, les deux composés d'insertion $\text{LiMn}_2\text{O}_4(250)$ et $\text{LiMn}_2\text{O}_4(700-48)$ ont été retenus, puisqu'ils correspondent chacun aux meilleures performances enregistrées en électrolyte liquide sur chacun des domaines de potentiel.

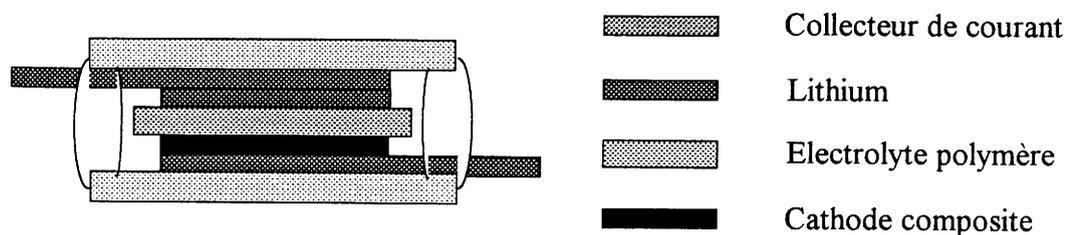
Outre les propriétés intrinsèques requises pour chacun des constituants (cf. chapitre I), des conditions propres à l'assemblage des matériaux pour la réalisation de la cellule "tout solide" sont nécessaires :

- une compatibilité physique : existence et maintien d'un bon contact entre les électrodes et l'électrolyte polymère au cours des cycles de charge/décharge
- une compatibilité (stabilité) chimique et électrochimique de l'électrolyte polymère hybride vis à vis de la cathode (le bon comportement de l'électrolyte polymère vis à vis du lithium a été mis en évidence).

Un problème commun aux batteries utilisant une électrode hautement oxydante (LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4) est le risque d'oxydation à haut potentiel (> 4.3 V) d'électrolytes organiques au contact de cette électrode. Cette décomposition n'est que plus exacerbée dans le cas d'électrolytes polymères hybrides pour lesquels il a été montré que l'addition de la matrice polymère tend à influencer la cinétique de décomposition de l'électrolyte final (65). Toutefois, la réaction d'oxydation de l'électrolyte peut être ralentie, voire inhibée, moyennant un contrôle judicieux des conditions de cyclage de la batterie, c'est à dire en utilisant un courant de charge limité quand le potentiel de l'électrode dépasse le potentiel de décomposition anodique de l'électrolyte, de façon à privilégier le processus de désinsertion des ions Li^+ de l'électrode.

C.3.2.1 - Assemblage des cellules

Le procédé d'assemblage de la cellule est illustré ci-dessous :

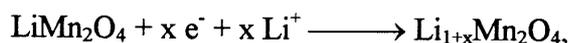


De la préparation des composants (électrolyte, cathode composite) à la conception de la cellule, la manipulation est effectuée sous atmosphère d'argon desséchée. L'assemblage des différents éléments est réalisé sous pression à température ambiante entre deux plaques de verre, maintenues par des clips métalliques. La cellule est alors scellée avec une colle époxy, en prenant soin d'éviter tout contact entre l'électrolyte et la résine. La géométrie de la cellule quasi-bidimensionnelle est très éloignée de celle des batteries habituelles, mais de part sa transparence, elle présente l'avantage de permettre la visualisation de modifications éventuelles des composants en cours de cyclage (perte de la transparence de l'électrolyte, noircissement du lithium, ...). L'anode est constituée d'une feuille de lithium métallique ($S = 1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$), d'épaisseur $750 \text{ }\mu\text{m}$, pressée sur une grille en acier inoxydable ($e = 200 \text{ }\mu\text{m}$, METAL DEPLOYE S.A). La cathode se présente sous la forme d'une très fine membrane ($e = 100 \text{ }\mu\text{m}$) constituée de 82.5% de LiMn_2O_4 , 13.4% de noir de carbone et 4.1% de PTFE. Celle-ci est alors pressée sur une toile tissée souple en acier inoxydable (Gandois ®) de surface (1.5×1.5) cm^2 .

L'utilisation d'un support en acier inoxydable s'explique par la haute stabilité électrochimique en oxydation du métal au contact de l'électrolyte polymère dopé avec LiPF_6 . Il a été montré en effet par certains auteurs (66) une instabilité aux potentiels élevés, de certaines électrodes métalliques en nickel ou en cuivre par exemple. La corrosion de tels métaux, accompagnée par une consommation d'électrolyte, est conditionnée par l'anion (X^-) du sel : celui-ci influence la solubilité des produits de corrosion (alliage MX_2) dans l'électrolyte, laquelle en conséquence déterminera la cinétique de corrosion du métal.

Au cours des essais d'assemblage des cellules, la réaction d'oxydation de l'électrolyte a été mise en évidence indirectement à partir d'un phénomène observé : une augmentation notable de la pression d'assemblage a provoqué spontanément un abaissement du potentiel en circuit ouvert de la cellule de 3.2 V à 2.98 V ; le cyclage de cette cellule laisse apparaître alors en début de charge un plateau à 3.02 V caractéristique de la désinsertion du lithium de la structure spinelle de composition $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$. Nous pensons qu'une pression trop élevée a

induit une oxydation de l'électrolyte au contact de la phase spinelle qui a donc été réduite, selon la réaction :



les x électrons et les $x \text{Li}^+$ provenant de la réaction conjointe d'oxydation de l'électrolyte.

Ce phénomène rend compte de la réactivité de l'interface électrolyte/électrode, et par ailleurs du soin à apporter à l'assemblage des différents composants.

C.3.2.2 - Etude du comportement électrochimique sur le domaine 4 V, des cellules Li/électrolyte polymère/ LiMn_2O_4 (700-48)

Les cellules ont été cyclées en mode intensostatique. Le courant de charge/décharge traversant la cellule a été fixé à $277 \mu\text{A}$, ce qui correspond à un régime lent en 9 heures (C/9). Le potentiel de sécurité anodique a été fixé quant à lui à 4.3 Volts. Notre choix de l'électrolyte s'est porté sur la composition suivante 20 PAN / 4.68 LiPF_6 / 40.44 CE / 34.88 CP (CE:CP = 50:50) en raison de sa conductivité ionique élevée ($3.24 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$). Dans les cellules, l'épaisseur typique du film d'électrolyte est de l'ordre de $200 \mu\text{m}$.

La figure 37 illustre les courbes de charge/décharge typiques, obtenues à température ambiante. Le profil en potentiel se caractérise par une faible surtension ($\sim 65 \text{ mV}$) entre les courbes de charge et de décharge. L'irréversibilité apparente de la première charge laisse présumer d'une légère compétition entre la réaction de désintercalation du lithium et celle d'oxydation de l'électrolyte qui débute avant la fin de la délithiation de l'oxyde. Aux cycles suivants, le système se stabilise très vite, ce que traduit la bonne réversibilité de la charge. La quantité de lithium réinséré équivaut alors à $\Delta x \cong 0.63$ (soit 93.3 mAh/g de matière active).

Dans les conditions de cyclage imposées (régime de charge en ~ 9 heures), des « accidents » intervenant au cours de la charge des cellules ont été parfois observés : lors de la recharge, le dépôt de lithium est plus ou moins dendritique et en raison peut-être d'un excès de finesse dans l'épaisseur de la membrane polymère (sous l'effet de la pression d'assemblage), la dendrite peut se propager à travers le séparateur, occasionnant des courts-circuits en cyclage de la batterie. Ces courts-circuits interviennent d'autant plus tôt que la densité de courant est élevée, entraînant une limitation de la vitesse de charge admissible.

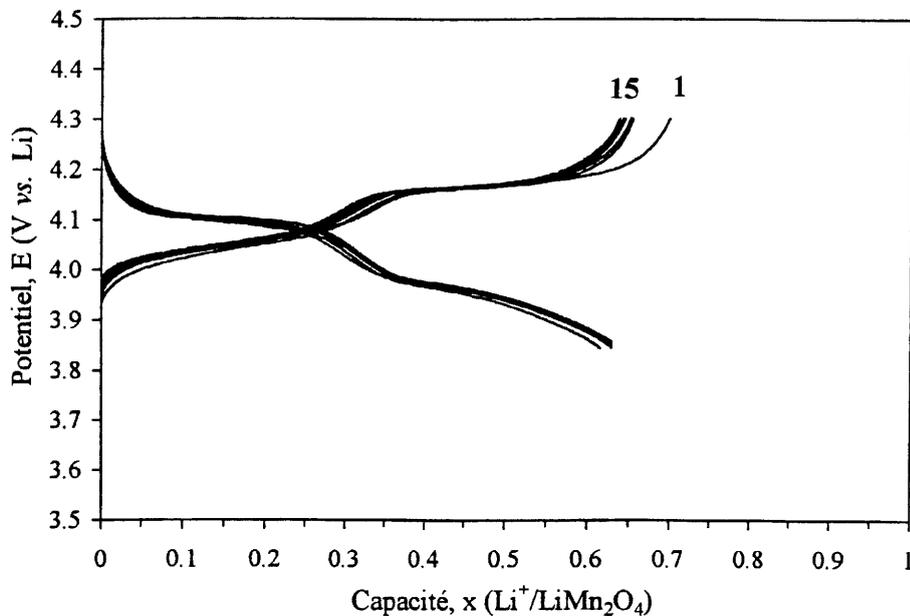


Figure 37 : Courbes de charge/décharge galvanostatiques entre 3.85 et 4.3 V, à 277 μA
(surface effective = 2.25 cm^2)

Ainsi, dans notre cas, une augmentation du courant de charge ($i = 550 \mu\text{A}$), a provoqué un court-circuit franc de la batterie (Figure 38). Un régime de charge de 9-10 heures semble représenter selon nous, la limite en deçà de laquelle la durée de vie de la batterie peut être compromise.

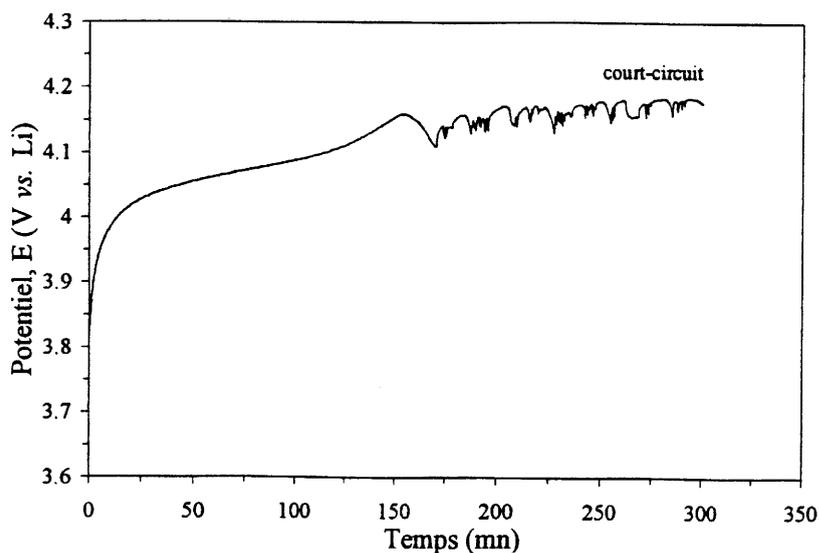


Figure 38 : Visualisation du phénomène dendritique ($i = 550 \mu\text{A}$, $S = 2.25 \text{cm}^2$)

En vue de l'obtention d'un gain de capacité, nous avons abaissé la borne cathodique à 3.6 V. La figure 39 illustre les courbes de cyclage entre 3.6 et 4.3 V. La quantité de charges

réinsérées correspond alors à un taux de lithium de 0.67, correspondant à une capacité spécifique de 101 mAh/g. En outre, une légère irréversibilité entre la charge et la décharge demeure à chaque cycle. Une stabilité en cyclage de la capacité d'électrode a été toutefois enregistrée au delà des 30 cycles.

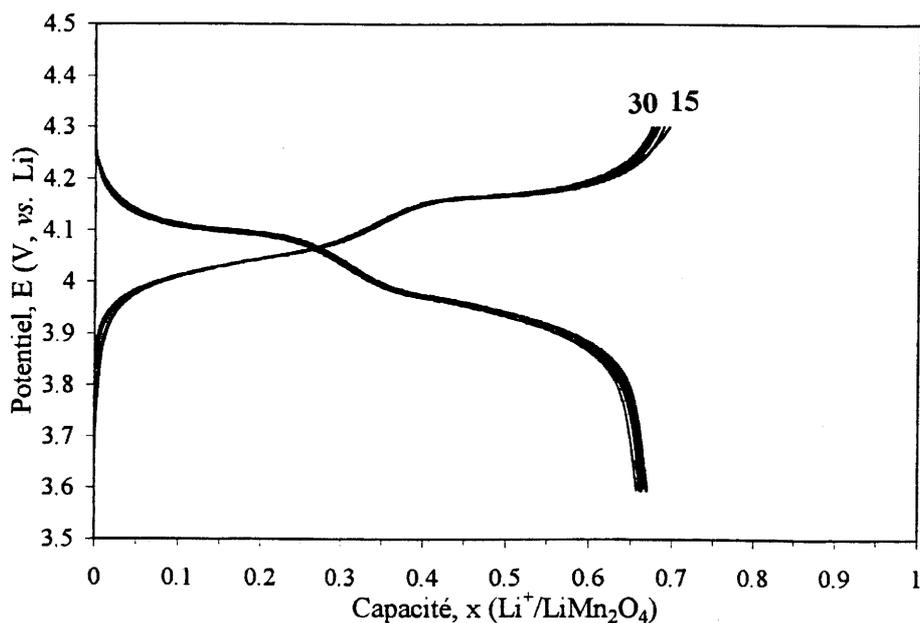


Figure 39 : Courbes de charge/décharge galvanostatiques entre 3.6 et 4.3 V, à 277 μA
(surface effective = 2.25 cm^2)

C.3.2.3 - Etude du comportement électrochimique sur le domaine 3 V, des cellules Li/électrolyte polymère/ LiMn_2O_4 (250)

Le cyclage de la cellule a été effectué avec un courant de décharge/charge égal à 305 μA , correspondant à un régime lent en 10 heures (C/10)(Figure 40). La borne de sécurité anodique a été fixée à 3.5 V. L'irréversibilité observée à la première décharge s'estompe très vite aux cycles suivants. Elle avait été corrélée, rappelons-le, à une réduction secondaire irréversible d'espèces adsorbées en surface du spinelle. Au bout du cinquième cycle, la cellule montre une parfaite réversibilité des cycles, auxquels correspond un taux de lithium inséré égal à 0.7 $\text{Li}^+/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (103.8 mAh/g). Cette valeur représente la capacité réelle admissible par le matériau pour un régime en C/10. Par la suite, nous avons voulu prolonger le temps de décharge de 1 heure (régime en C/11)(en gardant le même courant)(Figure 41) en vue d'un gain de capacité. On observe alors que la quantité de charges insérées correspondant à un taux d'insertion de 0.77 $\text{Li}^+/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ peut être réversiblement désinsérée sur le domaine de potentiel

compris entre 2.7 et 3.5 V. Toutefois, au delà de la quinzaine de cycles, le régime de décharge imposé (0.77 Li^+ en 11 heures) induit une chute du potentiel de cellule en fin de décharge, témoignant de la limitation de capacité de l'électrode.

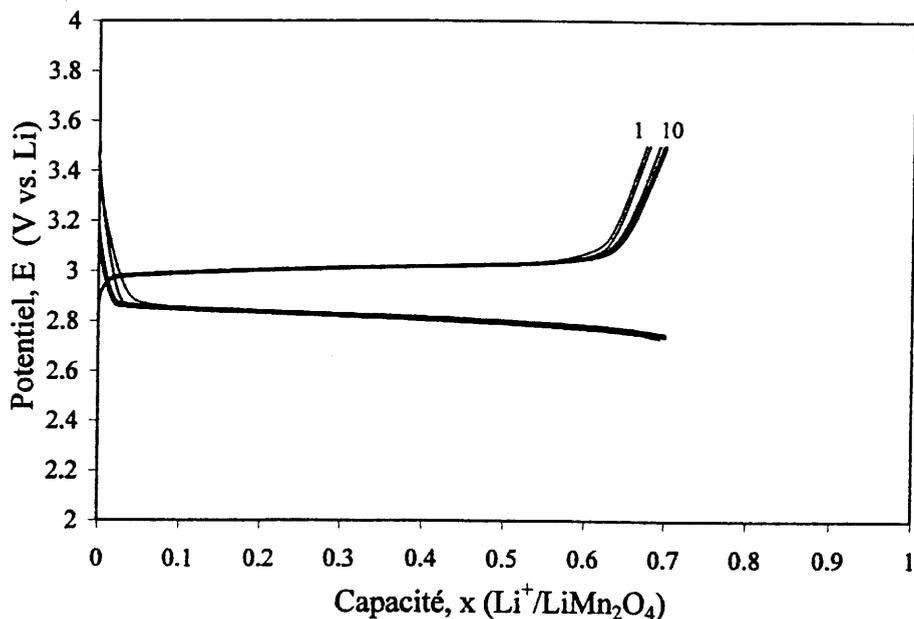


Figure 40 : Courbes de décharge/charge galvanostatiques entre 3.5 et 2.75 V, à $305 \mu\text{A}$
(surface effective = 2.25 cm^2)

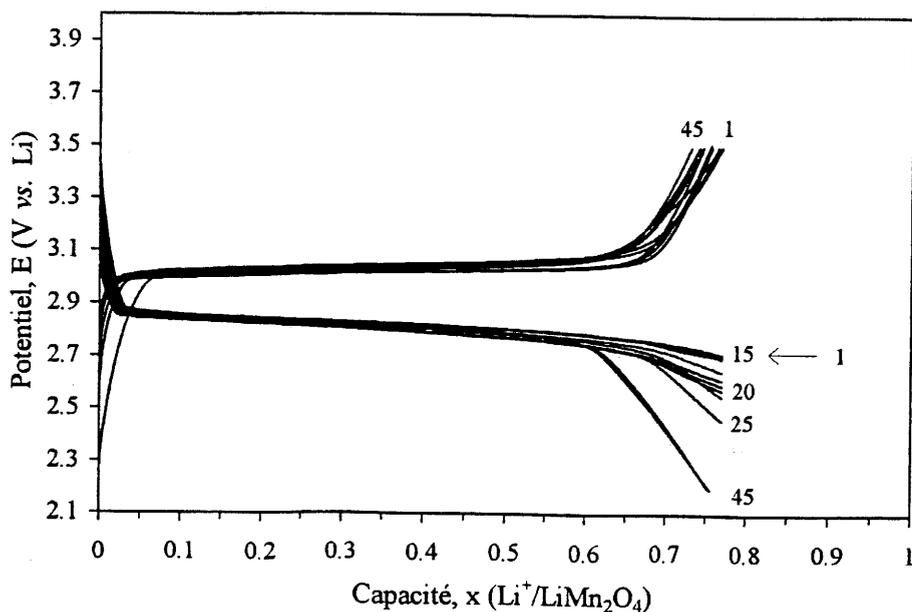


Figure 41 : Courbes de décharge/charge galvanostatiques entre 3.5 et 2.2 V, à $305 \mu\text{A}$
(surface effective = 2.25 cm^2)

L'écart de capacité enregistré entre l'accumulateur à électrolyte polymère ($0.7 \text{ Li}^+/\text{LiMn}_2\text{O}_4$) et l'électrolyte liquide ($0.84 \text{ Li}^+/\text{LiMn}_2\text{O}_4$) pour le même matériau de cathode a été attribué à un problème de contact matériau actif/électrolyte polymère au niveau de l'interface, conduisant à une perte de masse active réellement impliquée dans la réaction électrochimique.

Ces résultats sont satisfaisants car ils confirment la stabilité apparente au cyclage de l'électrolyte polymère sur toute l'étendue du domaine d'électro-activité, notamment aux hauts potentiels et son utilisation potentielle en tant que séparateur dans les batteries rechargeables "tout solide".

C.4 - Conclusion

Le modèle électrochimique faisant intervenir un mécanisme d'insertion à deux contributions (greffage et intercalation) sur le domaine 3V, a été envisagé pour expliquer l'observation expérimentale de décroissance des charges insérées lorsque la taille des cristallites augmente. En effet, si l'on considère que l'intercalation des ions lithium dans les tunnels est le seul processus intervenant, on conçoit qu'une cristallisation accrue induise un taux d'insertion plus élevé. Dans des poudres mal cristallisées, des défauts peuvent bloquer les tunnels. Or il n'en est rien, ce qui a conduit à penser à l'intervention d'un processus électrochimique supplémentaire quand la taille des cristallites décroît. Toutefois, il convient de prendre en considération des paramètres additionnels inhérents aux phases synthétisées à très basse température, favorables eux aussi à un gain de capacité électrochimique :

- la présence de lacunes cationiques en (16d) susceptibles de fournir aux ions Li^+ des sites d'insertion accessibles supplémentaires
- un temps de transit court depuis la surface jusqu'au coeur des cristallites.

Inversement, sur le domaine 4V, l'extraction des ions Li^+ de la structure (premier processus intervenant) nécessite un meilleur état de cristallisation de l'oxyde. Outre les considérations structurales (présence de défauts), une concentration accrue en ions Mn^{4+} révélée par l'analyse XPS dans la phase synthétisée à très basse température, est susceptible de défavoriser la capacité électrochimique à 4V.

Bibliographie du 3^{ème} Chapitre

- (1) R.J. Gummow, A. de Kock, M.M. Thackeray, *Solid State Ionics*, **69**, 59, 1994
- (2) D.G. Wickham, W. J. Croft, *J. Phys. Chem. Solids*, **7**, 351 (1958)
- (3) J. C. Hunter, *J. Solid State Chemistry*, **39**, 142 (1981)
- (4) M.M. Thackeray, W.I.F. David, P.G. Bruce, J.B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **18**, 461 (1983)
- (5) M.M. Thackeray, P.J. Johnson, L.A. de Picciotto, P.G. Bruce, J.B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **19**, 179 (1984)
- (6) T. Ohzuku, M. Kitagawa, T. Hirai, *J. Electrochem. Soc.*, **137(3)**, 769 (1990)
- (7) A. Momchilov, V. Manev, A. Nassalevska and A. Kozawa, *J. Power Sources*, **41**, 305 (1993)
- (8) W.J. Macklin, R.J. Neat, R.J. Powell, *J. Power Sources*, **34**, 39 (1991)
- (9) G. Pistoia, G. Wang, C. Wang, *Solid State Ionics*, **58**, 285 (1992)
- (10) C. Masquelier, M. Tabuchi, K. Ado, R. Kanno, Y. Kobayashi, Y. Maki, O. Nakamura, J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, **123**, 255 (1996)
- (11) G. Pistoia, M. Pasquali, *Prog. Batteries Solar Cells*, **8**, 143 (1989)
- (12) P. Barboux, J.M. Tarascon, and F.K. Shokoohi, *J. Solid State Chem.*, **94**, 185 (1991)
- (13) T. Tsumura, A. Shimizu, M. Inagaki, *J. Mater. Chem.*, **3(9)**, 995 (1993)
- (14) W. Liu, G.C. Farrington, F. Chaput, B. Dunn, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 879 (1996)
- (15) M.M. Thackeray, A. de Kock, W.I.F. David, *Mater. Res. Bull.*, **28**, 1041 (1993)
- (16) M.H. Rossouw, A. de Kock, L.A. de Picciotto, M.M. Thackeray, W.I.F. David, R.M. Ibberson, *Mater. Res. Bull.*, **25**, 173 (1990)
- (17) A. de Kock, M.H. Rossouw, L.A. de Picciotto, M.M. Thackeray, W.I.F. David, R.M.

- Ibberson, *Mater. Res. Bull.*, **25**, 657 (1990)
- (18) A.R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, eds. J. Wiley & Sons, 571 (1984)
- (19) L. Schütte, G. Colsmann, B. Reuter, *J. Solid State Chem.*, **27**, 227 (1979)
- (20) H.A. Jahn, E. Teller, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, **161**, 220 (1937)
- (21) J.B. Goodenough, A. Loeb, *Phys. Rev.*, **98**, 391 (1955)
- (22) M.M. Thackeray, A. de Kock, M.H. Rossouw, D.C. Liles, R. Bittihn, D. Hoge, *J. Electrochem. Soc.*, **139(2)**, 363 (1992)
- (23) G. Pistoia, D. Zane, Y. Zhang, *J. Electrochem. Soc.*, **142(8)** (1995)
- (24) W.I.F. David, M.M. Thackeray, L.A. de Picciotto, J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, **67**, 316 (1987)
- (25) F. Lecras, *Thèse de l'Université de Grenoble* (1996)
- (26) G. Pistoia and G. Wang, *Solid State Ionics*, **66**, 135 (1993)
- (27) Y. Xia, M. Yoshio, *J. Electrochem. Soc.*, **143(3)**, 825 (1996)
- (28) D. Guyomard, J.M. Tarascon, *Solid State Ionics*, **69**, 222 (1994)
- (29) D.H. Jang, Y.J. Shin, S.M. Oh, *J. Electrochem. Soc.*, **143(7)**, 2204 (1996)
- (30) D. Guyomard, J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **140(11)**, 3071 (1993)
- (31) G. Campet, B. Morel, M. Bourrel, J.M. Chabagno, D. Ferry, R. Garie, C. Quet, C. Geoffroy, J.J. Videau, J. Portier, C. Delmas, J. Salardenne, *Materials Science and Engineering*, **B8**, 303 (1991); J.C. Giron, *Thèse de l'Université de Paris VI* (1994)
- (32) G. Campet, J. Portier, B. Morel, D. Ferry, J.M. Chabagno, M. Bourrel, *Active and Passive Elec. Comp.*, **14**, 219 (1992)
- (33) G. Campet, J. Portier, S.J. Wen, *Active and Passive Elec. Comp.*, **14**, 225 (1992)
- (34) G. Campet, S.J. Wen, S.D. Han, M.C.R. Shastri, J. Portier, C. Guizard, L. Cot, Y. Xu, J. Salardenne, *Materials Science and Engineering*, **B18**, 201 (1993)

- (35) S.D. Han, S.Y. Huang, G. Campet, S.H. Pulcinnelli, C.V. Santilli, *Active and Passive Elec. Comp.*, **18**, 61 (1995)
- (36) S.Y. Huang, G. Campet, N. Treuil, J. Portier, K. Chhor, *Active and Passive Elec. Comp.*, **19**, 189 (1996)
- (37) S.D. Han, N. Treuil, G. Campet, J. Portier, C. Delmas, J.C. Lassègues, A. Pierre, *Materials Science Forum*, **152-153**, 217 (1994)
- (38) P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Tome XVI, ed. Masson (1960)
- (39) H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, Wiley, New York (1954)
- (40) A. Yamada, K. Miura, K. Hinokuma, M. Tanaka, *J. Electrochem. Soc.*, **142(7)**, 2149 (1995)
- (41) J.M. Tarascon, W.R. McKinnon, F. Coowar, T.N. Browmer, G. Amatucci, D. Guyomard, *J. Electrochem. Soc.*, **141(6)**, 1421 (1994)
- (42) M.M. Thackeray, M.F. Mansuetto, D.W. Dees, D.R. Vissers, *Mater. Res. Bull.*, **31(2)**, 133 (1996)
- (43) R.M. Benson et J.B. Metson, *ECASIA 95*, eds. H.J. Mathieu, B. Reihl, D. Briggs, 373 (1995)
- (44) V. Di Castro, G. Polzonetti, G. Contini, C. Cozza, B. Paponetti, *Surface and Interface Analysis*, **16**, 571 (1990)
- (45) *Practical Surface Analysis*, 2nd edition, eds. D. Briggs, M.P. Seah, Vol. 1, J. Wiley and Sons, Chichester (1990)
- (46) *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, eds. J.F. Moulder, W. Stickle, P. Sobol, K.D. Bomben, Perkin Elmer Corp. Eden Prairie Minn. (1992)
- (47) B.R. Strohmeier, D.M. Hercules, *J. Phys. Chem.*, **88**, 4922 (1984)

- (48) D.E. Sayers, B.A. Bunker, *X-ray Absorption : Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, XANES*, eds. D.C. Konings-berger and R. Prins, Wiley-Interscience, New York (1988)
- (49) R.S. Liu, L.Y. Jang, J.M. Chen, Y.C. Tsai, Y.D. Hwang et R.G. Liu, *J. Solid State Chem.*, **128**, 326 (1997)
- (50) M. Belli, A. Scafati, A. Bianconi, S. Mobilio, L. Palladino, A. Reale, E. Burattini, *Solid State Commun.*, **35(4)**, 355 (1980)
- (51) M. Croft, D. Sills, M. Greenblatt, C. Lee, S.W. Cheong, K.V. Ramanujachary, D. Tran, *Phys. Rev.*, **B55**, 8726 (1997)
- (52) Y. Shiraishi, I. Nakai, T. Tsubata, T. Himeda, F. Nishikawa, *J. Solid State Chem.*, **133**, 587 (1997)
- (53) R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, 751 (1976)
- (54) J. Kim, A. Manthiram, *Nature*, **390**, 265 (1997)
- (55) V. Manev, A. Momchilov, A. Nassalevska and Atsushi Sato, *J. Power Sources*, **54**, 323 (1995)
- (56) J.M. Tarascon and D. Guyomard, *J. Electrochem. Soc.*, **138(10)**, 2864 (1991)
- (57) M. Ménétrier, A. Rougier, C. Delmas, *Solid State Commun.*, **90(7)**, 439 (1994)
- (58) C. Marichal, J. Hirschinger, P. Granger, M. Ménétrier, A. Rougier, C. Delmas, *Inorg. Chem.*, **34**, 1773 (1995)
- (59) I. Saadoune, M. Ménétrier, C. Delmas, *submitted to J. Mater. Chem.*
- (60) A. Aatic, *Thèse du Maroc* (1996)
- (61) K.R. Morgan, S. Collier, G. Burns, K. Ooi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1719 (1994)
- (62) N. Kumagai, T. Fujiwara, K. Tanno, T. Horiba, *J. Electrochem. Soc.*, **143(3)**, 1007 (1996)

- (63) P. Mustarelli, V. Massarotti, M. Bini, D. Capsoni, *Physical Review B*, **55(18)**, 12018 (1997)
- (64) A.A.van Zomeren, E.M. Kelder, J. Schoonman, E.R.H.van Eck, *Abstract in Joint Internat. Meeting, Electrochem. Soc. / Internat. Soc. of Electrochem.*, Paris (1997)
- (65) F. Croce, F. Gerace, G. Dautzenberg, S. Passerini, G.B. Appetecchi, B. Scrosati, *Electrochim. Acta*, **39(14)**, 2187 (1994)
- (66) H.S. Choe, B.G. Carroll, D.M. Pasquariello, K.M. Abraham, *Chem. Mater.*, **9(1)**, 369 (1997)

Conclusion générale

Le principe et les avantages d'un accumulateur fonctionnant selon la voie lithium étant posés, nous avons axé notre étude sur un type nouveau d'électrolyte polymère et des matériaux d'électrode, susceptibles de constituer un tel dispositif "tout solide".

La problématique de l'étude revêt le double aspect fondamental et appliqué selon qu'il s'agit d'explorer la caractérisation et l'étude du comportement électrochimique de la phase spinelle LiMn_2O_4 nouvellement synthétisée au sein de notre laboratoire, ou de prouver la validité du concept "lithium métallique/électrolyte polymère plastifié/matériau d'insertion" abordé également pour la première fois à l'Institut.

Concernant le séparateur, des électrolytes à base de PAN plastifiés par du carbonate d'éthylène, de propylène ou un mélange des deux solvants, nécessaire à la dissociation du sel et à la solvation des ions, ont été mis au point et caractérisés. Outre le gain de conductivité ($\sigma = 3.24 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 20°C), notamment à basse température ($1.53 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ à -40°C), le mélange de solvants équimassique conserve un caractère totalement amorphe, sur tout le domaine de température exploré, associé à l'absence d'entités recristallisées dans l'échantillon. D'autre part, les solutions mixtes présentent cette particularité de posséder deux couples rédox dont la faiblesse des densités de courant mises en jeu est compatible avec une utilisation potentielle dans un accumulateur.

Un aspect qui mérite certainement une étude plus approfondie sur le plan fondamental est une compréhension plus fine du mécanisme de conduction ionique dans de tels électrolytes, via la connaissance et le suivi de paramètres d'interaction polymère/solvant, sel/polymère/solvant.

En ce qui concerne le matériau d'électrode à base d'oxyde double de lithium et de manganèse, nous avons pu clairement établir par l'outil électrochimique deux familles de matériaux, cyclant chacune avec une bonne réversibilité, sur un domaine respectif de potentiel, centré à 3 V ou 4 V. L'échantillon synthétisé à 250°C et présentant un haut degré d'oxydation moyen du manganèse voisin de 3.59, appartient à la première famille : il offre la meilleure capacité d'insertion que nous avons interprétée en faisant intervenir le phénomène de greffage. Ce travail a permis également de mettre en évidence la cyclabilité de cellules électrochimiques fonctionnant en électrolyte polymère ainsi que la réversibilité des réactions d'oxydo-réduction

mises en jeu. Toutefois, une limitation demeure, concernant la faible aptitude des cellules complètes aux régimes de charge élevé.

Ces recherches permettent d'ouvrir des perspectives d'études nouvelles : ainsi, une voie est actuellement ouverte vers la synthèse à température ambiante de nouveaux oxydes nanocristallins présentant un haut degré d'oxydation de l'élément de transition concerné. Citons à titre d'exemple les phases MnO_2 et CrO_2 en cours d'étude.

