

Synthèse et propriétés électrochimiques de nouveaux nitrures mixtes de lithium et métaux de transition pour électrodes négatives performantes d'accumulateurs lithium-ion

Eddie Panabiere

► To cite this version:

Eddie Panabiere. Synthèse et propriétés électrochimiques de nouveaux nitrures mixtes de lithium et métaux de transition pour électrodes négatives performantes d'accumulateurs lithium-ion. Autre. Université Paris-Est, 2013. Français. NNT: 2013PEST1166. tel-00952770

HAL Id: tel-00952770 https://theses.hal.science/tel-00952770

Submitted on 27 Feb 2014 $\,$

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 de DOCTORAT de l'Université Paris-Est Créteil Val de Marne

N° attribué par la bibliothèque :

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS-EST CRETEIL VAL DE MARNE Spécialité : « Science des Matériaux »

Présentée et soutenue publiquement

Par

Monsieur Eddie PANABIERE

Le 11 décembre 2013

"Synthèse et propriétés électrochimiques de nouveaux nitrures mixtes de lithium et métaux de transition pour électrodes négatives performantes d'accumulateurs lithium-ion."

JURY :

		_
Directeur de recherche CNRS	UPMC, Paris	Rapporteur
Directeur de recherche CNRS	Univ. Montpellier II	Rapporteur
Professeur	UPEC/ICMPE	Examinateur
Directeur de recherche CNRS	SCR, Rennes	Examinateur
Ingénieur	CNES, Toulouse	Examinateur
Directeur de recherche CNRS	ICMPE, Thiais	Directeur de
		thèse
Maître de conférences	Univ. D'Evry Val	Co-directeur
	d'Essonne/ICMPE	de thèse
Ingénieur de recherche CNRS	ENSCP, Paris	Invité
	Directeur de recherche CNRS Directeur de recherche CNRS Professeur Directeur de recherche CNRS Ingénieur Directeur de recherche CNRS Maître de conférences Ingénieur de recherche CNRS	Directeur de recherche CNRSUPMC, ParisDirecteur de recherche CNRSUniv. Montpellier IIProfesseurUPEC/ICMPEDirecteur de recherche CNRSSCR, RennesIngénieurCNES, ToulouseDirecteur de recherche CNRSICMPE, ThiaisMaître de conférencesUniv. D'Evry Val d'Essonne/ICMPEIngénieur de recherche CNRSENSCP, Paris

THESE de DOCTORAT de l'Université Paris-Est Créteil Val de Marne

N° attribué par la bibliothèque :

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS-EST CRETEIL VAL DE MARNE Spécialité : « Science des Matériaux »

Présentée et soutenue publiquement

Par

Monsieur Eddie PANABIERE

Le 11 décembre 2013

"Synthèse et propriétés électrochimiques de nouveaux nitrures mixtes de lithium et métaux de transition pour électrodes négatives performantes d'accumulateurs lithium-ion."

JURY :

Directeur de recherche CNRS	UPMC, Paris	Rapporteur
Directeur de recherche CNRS	Univ. Montpellier II	Rapporteur
Professeur	UPEC/ICMPE	Examinateur
Directeur de recherche CNRS	SCR, Rennes	Examinateur
Ingénieur	CNES, Toulouse	Examinateur
Directeur de recherche CNRS	ICMPE, Thiais	Directeur de
		thèse
Maître de conférences	Univ. D'Evry Val	Co-directeur
	d'Essonne/ICMPE	de thèse
Ingénieur de recherche CNRS	ENSCP, Paris	Invité
	Directeur de recherche CNRS Directeur de recherche CNRS Professeur Directeur de recherche CNRS Ingénieur Directeur de recherche CNRS Maître de conférences Ingénieur de recherche CNRS	Directeur de recherche CNRSUPMC, ParisDirecteur de recherche CNRSUniv. Montpellier IIProfesseurUPEC/ICMPEDirecteur de recherche CNRSSCR, RennesIngénieurCNES, ToulouseDirecteur de recherche CNRSICMPE, ThiaisMaître de conférencesUniv. D'Evry Val d'Essonne/ICMPEIngénieur de recherche CNRSENSCP, Paris

Remerciements

Ce travail de recherche a été effectué au sein de l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris Est (UMR 7182) du CNRS de Thiais, dans le Groupe d'Electrochimie et de Spectroscopie des Matériaux. Je tiens à remercier Monsieur Hémery et Monsieur Latroche pour m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire.

Je suis très reconnaissant à Monsieur J.-C. Jumas, directeur de recherche au CNRS et Monsieur H. Groult, directeur de recherche au CNRS, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je remercie aussi Monsieur A. Michalowicz, professeur à l'université Paris-Est Créteil, Monsieur F. Tessier, directeur de recherche au CNRS et Monsieur P. Willmann, ingénieur au CNES, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie Monsieur J.-P. Pereira-Ramos, directeur de recherche au CNRS et Monsieur S. Bach, maître de conférences à l'Unversité d'Evry Val d'Essonne, qui ont dirigé ce travail. Je leur exprime ma très profonde reconnaissance pour leurs disponibilités et leurs précieux conseils tout au long de ce travail et de la rédaction.

Mes plus sincères remerciements vont à Monsieur N. Emery, chargé de recherche au CNRS, pour son aide continue, ces nombreux conseils et ces moments passés dans le même bureau au cours de ces trois années.

Merci à Monsieur J.-C. Badot, ingénieur de recherche au CNRS pour m'avoir initié à la spectroscopie diélectrique et pour nos nombreuses discussions. Ma reconnaissance va aussi à Monsieur O. Dubrunfaut, maître de conférences à l'Université Pierre et Marie Curie, pour son accueil à Supelec.

Je remercie également, O. Crosnier, maître de conférences, et T. Brousse, professeur à l'Université de Nantes grâce à qui l'étude DRX in operando de Li₇MnN₄ a été possible.

J'adresse également un grand merci à Monsieur S. Franger, maître de conférences à l'Université Paris-Sud pour ces conseils sur la spectroscopie d'impédance complexe.

Je tiens à adresser mes remerciements aux autres membres du GESMAT, Madame R. Baddour-Hadjean, Madame B. Laïk et Madame D. Muller pour la bonne ambiance au sein de l'équipe.

Pour terminer je remercie les stagiaires passés par le laboratoire au cours de ces trois années (Julian, Tina, Areski, Fabien, Leslie, Christelle, Nicolas, Mélanie...)

SOMMAIRE

Rem	nerciem	ents	3
SON	/MAIF	RE	5
Intro	oductio	n	9
Chaj	pitre I :	Généralités	15
1)	Les	accumulateurs Lithium-ion	16
	1-1)	Principe de fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion	17
	1-2)	Matériaux d'électrodes	18
	1-3)	L'électrode positive	19
	1-4)	L'électrolyte	
	1-5)	L'électrode négative	
2)	Cor	clusion	39
Chaj	pitre II	: Etude structurale et électrochimique des composés Li _{3-2x} Co _x N	47
1)	Ana	llyse Bibliographique	48
2)	Syn	thèse des nitrures cobalt lithiés	53
	2-1)	Conditions expérimentales	53
	2-2)	Etude structurale des nitrures de cobalt lithiés	56
3)	Etu	de des propriétés de transport électronique	61
	3-1)	Principe théorique	62
	3-2)	Modélisation de la permittivité complexe	65
	3-3)	Dispositif expérimental	67
	3-4)	Modèle du polaron	
	3-5)	Résultats expérimentaux	72
4)	Etu	de des propriétés électrochimiques de Li _{2,12} Co _{0,44} N	86
	4-1)	Etude de $Li_{2,12}Co_{0,44}N$ dans la fenêtre de potentiel $[0,02-2]$ V	87
	4-2)	Etude de $Li_{2,12}Co_{0,44}N$ dans la fenêtre de potentiel [0,02 – 1] Vi	90
5)	Etu	de de la réponse structurale de Li _{2,12} Co _{0,44} N en fonctionnement	
	5-1)	Analyse in-operando dans la fenêtre [0,02-1] V vs Li ⁺ /Li	
	5-2)	Analyse in-operando dans la fenêtre [0,02-1] V vs Li ⁺ /Li avec une étape	
	oxyda	tion supplémentaire	103
6)	Réa	ctivité à l'air	110
7)	Cor	clusion	118

Chap	pitre II	E: Etude structurale et électrochimique de Li ₇ MnN ₄
1)	Ana	lyse Bibliographique122
2)	Syn	thèse de Li ₇ MnN ₄ 128
	2-1)	Influence des paramètres de synthèse130
3)	Car	actérisation structurale et morphologique de Li7MnN4132
4)	Etu	de électrochimique de Li7MnN4135
	4-1)	Etude de Li_7MnN_4 dans la fenêtre de potentiel $[0,02-4]$ V vs Li^+/Li 138
	4-2)	Etude de Li_7MnN_4 dans la fenêtre de potentiel $[1,6-1]$ V vs Li^+/Li 140
	4-3)	Etude de Li_7MnN_4 dans la fenêtre de potentiel $[0,02 - 1,6]$ V 149
5)	Etu	de structurale de Li_7MnN_4 lors de la délithiation / lithiation électrochimique 15
	5-1)	Etude par diffraction des rayons X ex-situ
	5-2)	Etude structurale par diffraction des rayons X in-operando
6)	Etu	de de la réactivité à l'air de Li7MnN4167
7)	Opt	imisation des performances électrochimiques par mécanobroyage des particules
	172	
8)	Etu	de de la cinétique d'intercalation du lithium181
	8-1)	La spectroscopie d'impédance complexe181
	8-2)	Résultats
9)	Con	clusion
Chap	pitre IV	' : Etude structurale et électrochimique des composés Li_3FeN_2 , Li_6MoN_4 et
Li ₆ W	VN4	
1)	Ana	
2)	1 1110	lyse bibliographique
	Syn	lyse bibliographique
3)	Syn Etu	Ilyse bibliographique
3)	Syn Etu 3-1)	Ilyse bibliographique208thèse de Li3FeN2213de structurale et électrochimique de Li3FeN2219Etude de Li3FeN2 dans la fenêtre de potentiel [2,5-1] V vs Li ⁺ /Li219
3)	Syn Etue 3-1) 3-2)	lyse bibliographique208thèse de Li3FeN2213de structurale et électrochimique de Li3FeN2219Etude de Li3FeN2 dans la fenêtre de potentiel [2,5-1] V vs Li ⁺ /Li219Etude de Li3FeN2 dans la fenêtre de potentiel [1,7-0,8] V et étude structurale . 220
3)	Syn Etue 3-1) 3-2) 3-3)	lyse bibliographique 208 thèse de Li ₃ FeN ₂ 213 de structurale et électrochimique de Li ₃ FeN ₂ 213 Etude de Li ₃ FeN ₂ dans la fenêtre de potentiel [2,5-1] V vs Li ⁺ /Li 219 Etude de Li ₃ FeN ₂ dans la fenêtre de potentiel [1,7-0,8] V et étude structurale . 220 219 Etude de Li ₃ FeN ₂ dans la fenêtre de potentiel [1,7-0,8] V et étude structurale . 220 219 Etude de Li ₃ FeN ₂ dans la fenêtre de potentiel [1,7-0,8] V et étude structurale . 220 219 Etude de Li ₃ FeN ₂ dans la fenêtre de potentiel [1,7-0,8] V et étude structurale . 220 219
3)	Syn Etue 3-1) 3-2) 3-3) 0,8] V	lyse bibliographique208thèse de Li3FeN2213de structurale et électrochimique de Li3FeN2219Etude de Li3FeN2 dans la fenêtre de potentiel [2,5-1] V vs Li ⁺ /Li219Etude de Li3FeN2 dans la fenêtre de potentiel [1,7-0,8] V et étude structurale . 220Etude de Li3FeN2 dans la fenêtre de potentiel [1,7-0,8] V et étude structurale . 220Etude de Li3FeN2 dans les fenêtres de potentiel [1,7-0,8] V, [1,6-0,8] V et [1,45-227
3)	Syn Etue 3-1) 3-2) 3-3) 0,8] V 3-4)	lyse bibliographique208thèse de Li3FeN2213de structurale et électrochimique de Li3FeN2219Etude de Li3FeN2 dans la fenêtre de potentiel [2,5-1] V vs Li ⁺ /Li219Etude de Li3FeN2 dans la fenêtre de potentiel [1,7-0,8] V et étude structurale . 220Etude de Li3FeN2 dans la fenêtre de potentiel [1,7-0,8] V et étude structurale . 220Etude de Li3FeN2 dans les fenêtres de potentiel [1,7-0,8] V, [1,6-0,8] V et [1,45-227Etude de Li3FeN2 dans les fenêtres de potentiel [1,3-0,8] V et [1,3-1,1] V 229
3)	Syn Etue 3-1) 3-2) 3-3) 0,8] V 3-4) 3-5)	lyse bibliographique208thèse de Li3FeN2213de structurale et électrochimique de Li3FeN2219Etude de Li3FeN2 dans la fenêtre de potentiel [2,5-1] V vs Li ⁺ /Li219Etude de Li3FeN2 dans la fenêtre de potentiel [1,7-0,8] V et étude structurale . 220Etude de Li3FeN2 dans la fenêtre de potentiel [1,7-0,8] V et étude structurale . 220Etude de Li3FeN2 dans les fenêtres de potentiel [1,7-0,8] V, [1,6-0,8] V et [1,45-227Etude de Li3FeN2 dans les fenêtres de potentiel [1,3-0,8] V et [1,3-1,1] V 229Etude de Li3FeN2 dans les fenêtres de potentiel [1,27-1,7] et [1,27-1,6] V 230
3)	Syn Etue 3-1) 3-2) 3-3) 0,8] V 3-4) 3-5) Etue	lyse bibliographique208thèse de Li3FeN2213de structurale et électrochimique de Li3FeN2219Etude de Li3FeN2 dans la fenêtre de potentiel [2,5-1] V vs Li ⁺ /Li219Etude de Li3FeN2 dans la fenêtre de potentiel [1,7-0,8] V et étude structurale . 220Etude de Li3FeN2 dans les fenêtres de potentiel [1,7-0,8] V et étude structurale . 220Etude de Li3FeN2 dans les fenêtres de potentiel [1,7-0,8] V, [1,6-0,8] V et [1,45-227Etude de Li3FeN2 dans les fenêtres de potentiel [1,3-0,8] V et [1,3-1,1] V 229Etude de Li3FeN2 dans les fenêtres de potentiel [1,27-1,7] et [1,27-1,6] V 230de structurale et électrochimique de Li6MoN4 et Li6WN4
3)	Syn Etue 3-1) 3-2) 3-3) 0,8] V 3-4) 3-5) Etue 4-1)	lyse bibliographique208thèse de Li3FeN2213de structurale et électrochimique de Li3FeN2213Etude de Li3FeN2 dans la fenêtre de potentiel [2,5-1] V vs Li ⁺ /Li214Etude de Li3FeN2 dans la fenêtre de potentiel [1,7-0,8] V et étude structurale . 220Etude de Li3FeN2 dans les fenêtres de potentiel [1,7-0,8] V, [1,6-0,8] V et [1,45-227Etude de Li3FeN2 dans les fenêtres de potentiel [1,3-0,8] V et [1,3-1,1] V228Etude de Li3FeN2 dans les fenêtres de potentiel [1,27-1,7] et [1,27-1,6] V229Etude de Li3FeN2 dans les fenêtres de potentiel [1,27-1,7] et [1,27-1,6] V230le structurale et électrochimique de Li6MON4 et Li6WN4231Synthèse de Li6MON4 et Li6WN4231
3)	Syn Etue 3-1) 3-2) 3-3) 0,8] V 3-4) 3-5) Etue 4-1) 4-2)	lyse bibliographique208thèse de Li3FeN2213de structurale et électrochimique de Li3FeN2219Etude de Li3FeN2 dans la fenêtre de potentiel [2,5-1] V vs Li ⁺ /Li219Etude de Li3FeN2 dans la fenêtre de potentiel [1,7-0,8] V et étude structurale . 220Etude de Li3FeN2 dans les fenêtres de potentiel [1,7-0,8] V, [1,6-0,8] V et [1,45-227Etude de Li3FeN2 dans les fenêtres de potentiel [1,3-0,8] V et [1,3-1,1] V228Etude de Li3FeN2 dans les fenêtres de potentiel [1,27-1,7] et [1,27-1,6] V229Etude de Li3FeN2 dans les fenêtres de potentiel [1,27-1,7] et [1,27-1,6] V231Etude de Li6MON4 et Li6WN4231Etude électrochimique et structurale de Li6MON4231Etude électrochimique et structurale de Li6MON4

5) Conclusion	
Conclusion générale	
Annexe	
La spectroscopie diélectrique	
Principe théorique	
Modélisation des relaxations diélectriques	

Introduction

La consommation d'énergie dans le monde ne cesse de croître notamment par l'essor économique des pays émergents. Afin de limiter la demande en énergie fossile, des efforts importants sont réalisés pour adopter une plus grande part d'énergie renouvelable (solaire, éolien..) dans le bouquet énergétique de chaque pays. Ces nouvelles sources d'énergie nécessitent de part leur production intermittente l'intervention de systèmes de stockage et de restitution de cette énergie sur demande. Par conséquent le développement d'accumulateurs électrochimiques performants constitue dans cette vision un enjeu majeur. D'autre part, la réduction de la production de CO_2 dans le domaine du transport fait appel au développement de véhicules électriques ce qui constitue un enjeu supplémentaire pour les batteries. Enfin, la multiplication d'appareils portables maintenant indispensables à la vie de tous les jours (téléphones, ordinateurs, outils, capteurs cartes à puce etc..) a décuplé le besoin de disposer de sources d'énergie autonome toujours plus performantes.

Les accumulateurs Lithium-ion commercialisés pour la première fois par Sony en 1992 (batterie LiCoO₂-graphite) ont créé une véritable révolution, permettant une amélioration considérable des performances des accumulateurs électrochimiques en terme de densité d'énergie (100-200 Wh kg⁻¹ et 200-350 Wh L⁻¹) et de durée de vie par rapport à ceux déjà existant de type Nickel/Cadmium (Ni-Cd), Nickel/Hydrure métallique (Ni-MH) ou encore les accumulateurs au Plomb.

Les matériaux d'électrode positive pour accumulateurs Li-ion sont des phases lamellaires de la famille des oxydes LiCoO₂, où le métal de transition peut être en partie substitué par différents éléments (par exemple LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}) fonctionnant aux alentours de 4 V vs Li⁺/Li. Leur capacité se trouve limitée à environ 150-180 mAh g⁻¹. Des recherches importantes sont engagées à travers le monde pour synthétiser de nouveaux composés plus performants, plus stables en cyclage, et si possible compatibles avec l'environnement et attractifs d'un point de vue économique (Composés polyanioniques dérivés de LiFePO₄).

Si l'électrode négative de graphite a pu être une solution au problème de l'utilisation de lithium métal et permettre l'essor de la technologie Li-ion, celle-ci présente des limitations importantes en termes de capacité (372 mAh g⁻¹) et de puissance délivrée car elle n'est pas appropriée aux fortes densités de courant. Ces limitations, notamment faible densité de puissance peuvent induire des problèmes de sécurité importants notamment lorsque de gros

modules doivent être utilisés. Par conséquent une recherche active concerne le remplacement de la négative de graphite.

Des travaux considérables sont réalisés à travers le monde pour trouver des alternatives à ce matériau à commencer par de nombreux matériaux carbonés différents du graphite. Parmi les autres voies poursuivies, on peut citer certains alliages de lithium, Li-Sn Li-Sb préparés par réduction des oxydes correspondants, plus récemment les alliages Li-Si mis en jeu à partir de composites Si-C avec de bons résultats en capacité et cyclage (600 mAh g⁻¹, plusieurs centaines de cycles). Des électrodes nanoarchitecturées sont également étudiées avec des résultats encourageants (nanofils de silicium etc..). Enfin il faut souligner l'intérêt soulevé il y a très peu de temps par la possible utilisation d'oxydes de métaux de transition à valence basse comme FeO, CoO, NiO, Co₃O₄ et Cu₂O dont le principe de fonctionnement repose sur des réactions de conversion. Ceci engendre la formation de particules métalliques nanométriques et de Li₂O puis une reconstruction du réseau de l'oxyde lors de l'oxydation de la négative. Si on se focalise sur le schéma d'intercalation il est clair qu'à l'heure actuelle la meilleure électrode négative est celle constituée de Li₄Ti₅O₁₂ capable de fonctionner réversiblement à fort régime avec une capacité de 150-170 mAh g⁻¹ à 1,5V c'est-à-dire sans formation de couche passivante (SEI). De ce fait la sécurité du système est accrue car on est très loin du dépôt éventuel de lithium.

Une catégorie originale de matériaux est considérée avec intérêt du fait de leur potentiel de travail relativement bas et de leurs capacités spécifiques importantes. Il s'agit des pnictogénures (degré d'oxydation -3 de N, P, As, Sb) de métaux de transition. Les composés à base d'arsénic, du fait de leur toxicité, et les composés à base d'antimoines (de cobalt par exemple), du fait de leur forte masse molaire, ont été écartés. Les phosphures de métaux de transition ont par contre été récemment et plus longuement étudiés par plusieurs groupes. Ces matériaux sont par exemple MnP₄, FeP₂, CoP₃, Li_xTiP₄ et Cu₃P. Les mécanismes de fonctionnement sont très variés et font intervenir soit des processus d'intercalation, soit des déplacements du métal. Malgré des valeurs de capacités spécifiques initiales élevées, les capacités (200 mAh g⁻¹) obtenues en cyclage restent à améliorer.

Sur la base de travaux préliminaires encourageants publiés par des équipes japonaises entre 1994 et 1999, l'équipe d'accueil le GESMAT avec le CNES de Toulouse a initié l'étude systématique des composés lamellaires $Li_{3-x}M_xN$ (M = Co, Cu, Ni). Ces travaux qui ont fait l'objet de la thèse de J.-B. Ducros ont permis de souligner l'intérêt de ces matériaux avec des

résultats différents selon le cation métallique M. L'existence de nouveaux composés d'intercalation a été démontrée pour la première fois avec des capacités comprises entre 150 et 300 mAh g⁻¹ selon le taux de cobalt et le domaine de tension de cyclage. Le fait remarquable réside surtout sur l'absence totale de changements structuraux au cours de la réaction d'intercalation du fait de l'insertion réversible du lithium dans des lacunes disponibles dans les composés de départ. Cependant ces nitrures lithiés au cobalt et au cuivre souffrent d'une faible tenue aux forts régimes ce qui limite fortement la densité de puissance.

C'est pour tenter de répondre à ce critère de tenue en régime élevé que nous avons choisi de nous orienter vers d'autres composés nitrures tels que Li_3FeN_2 et Li_7MnN_4 qui semblent très intéressants du fait de leurs capacités comprises entre 150 et 250 mAh g⁻¹ et qui présentent cette fois une structure 3D.

Le travail présenté dans ce mémoire s'inscrit dans une approche de la compréhension des relations structure-propriétés électrochimiques des composés nitrures métalliques lithiés 2D dont le meilleur exemple est le composé lamellaire $Li_{3-2x}Co_xN$ avec x <0.5 et les composés de structure 3D Li_7MnN_4 , Li_3FeN_2 , Li_6MoN_4 et Li_6WN_4 . Le manuscrit est divisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une description des principales caractéristiques des accumulateurs lithium-ion et notamment des matériaux potentiellement utilisables comme électrode négative. Nous soulignerons l'intérêt des nitrures mixtes de lithium et de métal dans ce domaine.

Le chapitre deux sera consacré à l'élucidation des mécanismes de réaction dans $Li_{3-2x}Co_xN$ via une étude par diffraction des RX *in-operando* du composé le plus performant c'est-à-dire pour x = 0,44. D'autre part pour la première fois une contribution importante sera apportée sur les propriétés de transport électronique dans ces matériaux alors que seul le transport ionique avait été étudié auparavant. Cette étude sera réalisée par spectroscopie diélectrique. Enfin nous étudierons la réactivité chimique de ces matériaux vis-à-vis de l'air, ce qui est déterminant pour une application réelle.

Le chapitre 3 sera consacré à l'étude détaillée de la synthèse, de la structure et des propriétés électrochimiques de Li_7MnN_4 avec le souci d'expliquer très précisément son comportement électrochimique par l'examen approfondi de sa réponse structurale. Une optimisation de ses

performances sera effectuée par mécanosynthèse et sa réactivité vis-à-vis de l'air sera également étudiée.

Enfin le chapitre 4 permettra de passer en revue les potentialités offertes par la famille de composés 3D à base de Fe, Mo, W que sont les nitrures métalliques Li_3FeN_2 , Li_6MoN_4 Li_6WN_4 .

Chapitre I : Généralités

1) Les accumulateurs Lithium-ion

Les accumulateurs Lithium-ion commercialisés pour la première fois par Sony en 1992 (batterie LiCoO₂-graphite) ont créé une véritable révolution, permettant une amélioration considérable des performances des accumulateurs électrochimiques en terme de densité d'énergie et de durée de vie par rapport à ceux déjà existants de type Nickel/Cadmium (Ni-Cd), Nickel/Hydrure métallique (Ni-MH) ou encore les accumulateurs au Plomb.

On reporte sur la Figure 1 les différentes technologies d'accumulateurs existants en termes de densité d'énergie massique (Wh kg⁻¹) et de densité d'énergie volumique (Wh L⁻¹), dont celle au lithium-ion caractérisée par des valeurs de l'ordre de 100-200 Wh kg⁻¹ et 200-350 Wh L⁻¹ respectivement, soit deux à trois fois supérieures à celles des autres générations.



Figure 1: Comparaison des densités d'énergie pour différentes technologies d'accumulateurs.

La batterie Lithium-ion est donc désormais la technologie la plus employée pour les systèmes portables (elle représente 63% du chiffre d'affaire mondial du marché des accumulateurs) de par sa légèreté et sa flexibilité de mise en forme.

On va rappeler ci-dessous le principe de fonctionnement d'une batterie Lithium-ion avec ses différents constituants que sont l'électrode positive, l'électrode négative, sièges de l'insertion réversible du Li⁺, et l'électrolyte.

1-1) Principe de fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion

Le principe de fonctionnement d'un générateur électrochimique est basé sur la conversion d'une énergie chimique en énergie électrique au travers de deux réactions d'oxydoréduction s'opérant aux deux électrodes négative et positive. Dans une batterie Lithium ion, l'électrode positive et l'électrode négative sont des matériaux d'intercalation du lithium. Typiquement, il s'agit de carbone graphite à l'électrode négative et d'un oxyde lithié de cobalt LiCoO₂ à l'électrode positive. Le fonctionnement d'un accumulateur Lithium-ion [1,2] est illustré sur la Figure 2.



Figure 2 : Principe de fonctionnement de l'accumulateur Lithium-ion en décharge [1].

Au cours de la décharge (utilisation) (Figure 2), l'électrode négative va céder des électrons au circuit extérieur via une réaction d'oxydation électrochimique qui, outre le transfert d'électrons, s'accompagne de la désintercalation des ions lithium des plans graphitiques de la structure hôte selon la réaction électrochimique suivante :

$$Li_xC_6 \rightarrow C + x Li^+ + x e^-$$

A l'électrode positive, la réaction de réduction électrochimique suivante a lieu :

 $Li_{1-x}CoO_2 + x Li^+ + x e^- \longrightarrow LiCoO_2$

Pendant le processus de décharge, les ions Li⁺ sont donc produits à l'électrode négative, transportés par migration d'une électrode à l'autre à travers l'électrolyte conducteur ionique et consommés à l'électrode positive via une réaction d'insertion.

Au cours de la charge, un courant de sens opposé est imposé grâce à un générateur extérieur, et ce sont les phénomènes inverses qui ont lieu : oxydation à l'électrode positive (extraction de lithium) et réduction à l'électrode négative (insertion de lithium).

La caractéristique essentielle de ce système est son fonctionnement assuré par un transfert réversible du lithium ionique entre les deux électrodes positive et négative grâce à l'utilisation d'un électrolyte conducteur ionique, c'est le principe des batteries dites « rocking-chair » ou « lithium-ion ». L'équation globale correspondant à ce système est la suivante :

$Li_xC_{6+}Li_{1-x}CoO_2 \leftrightarrow LiCoO_2 + C$

L'énergie délivrée par une telle batterie correspond à la variation d'enthalpie libre ΔG de cette réaction. La tension de fonctionnement du système le plus répandu LiCoO_{2/}graphite avec un électrolyte organique est proche de 3,8 V.

1-2) Matériaux d'électrodes

Dans une batterie lithium-ion, le choix des matériaux d'électrode positive et négative est déterminant sur les caractéristiques de densité et d'énergie puissance. Les principaux critères définissant un bon matériau d'électrode sont :

-Une bonne réversibilité électrochimique.

-Une capacité massique et volumique élevée.

-Une conductivité mixte électronique et ionique.

-Une bonne durée de vie.

-Une bonne stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte.

Par ailleurs, pour être intégrés dans des systèmes commercialisables, les matériaux d'électrode doivent répondre au cahier des charges : faible coût, facile à mettre en œuvre industriellement et non toxique.

L'enjeu actuel est de disposer de matériaux d'électrodes performants en termes d'énergie et de densité de puissance. Cette quête permanente a stimulé une recherche centrée sur l'étude des changements structuraux induits par la réaction d'insertion et de désinsertion des ions lithium et dont la nature et l'amplitude conditionnent les performances électrochimiques.

1-3) L'électrode positive

Le choix du couple du matériau d'insertion de l'électrode positive et de l'électrode négative, déterminera le niveau de tension de la cellule. Sur la Figure 3, sont représentés en bleu et rouge, la plupart des matériaux d'électrodes positives utilisés, en fonction de leur tension et de leur capacité spécifique.



Figure 3 : Principaux matériaux d'intercalation dans les batteries au lithium et lithium-ion [2].

Comme le montre la même figure, ces matériaux peuvent être classés en deux catégories : Des composés dits « basse tension » non lithiés, comme TiS₂, V₆O₁₃, V₂O₅, LiV₃O₈ et MnO₂ [3], généralement utilisés pour les batteries au lithium (anode en Lithium métal) et dont les potentiels moyens (en V) par rapport au lithium sont respectivement de 2,1; 2,4 ; 2,8 ; 2,8 ; 3V, et des matériaux lithiés fonctionnant à plus « haute tension » (3,5-4,5V) comme LiCoO₂, LiNiO₂, LiMn₂O₄, LiFePO₄ et leurs formes substituées qui, couplés à l'utilisation d'une électrode négative en carbone, constituent des matériaux de choix pour les batteries lithiumion. Seules ces dernières ont acquis une maturité industrielle. La Figure 4 représente des cycles de charge-décharge de certains de ces matériaux et renseigne sur leur potentiel moyen de fonctionnement et sur les capacités (en mAh g^{-1}) atteintes.



Figure 4 : Evolution du potentiel en fonction de la capacité spécifique de certains matériaux d'électrodes positives, régime C/5, 20° [4].

Parmi ces matériaux, LiCoO₂ dont les propriétés réversibles d'insertion du lithium ont été mises en évidence pour la première fois par l'équipe de Goodenough [5], est jusqu'à aujourd'hui, le matériau d'électrode le plus répandu grâce à son importante commercialisation initiée par la firme Sony en 1991. LiCoO₂ possède une structure lamellaire 2D de type α-NaFeO₂, (succession de plans de Cobalt et de plans de lithium) [6]. Il présente de nombreux avantages car en plus de sa facilité de préparation, il conduit à des potentiels élevés entre 3 et 4,2 V (Figure 4) grâce au pouvoir très oxydant du couple Co^{4+}/Co^{3+} , et il possède une capacité spécifique élevée de l'ordre de 140 mAh g⁻¹ qui correspond à environ 0,5 lithium soit la moitié de sa capacité théorique (274 mAh g⁻¹). En effet, l'extraction du lithium au-delà de cette valeur provoque des pertes de capacités dues essentiellement à une série de changements structuraux qui déstabilisent la structure et à l'instabilité électrolytique à haut potentiel [7, 8]. Il est à noter que, depuis leur introduction en 1991, une amélioration des capacités a été rendue possible : les travaux pionniers de Cho et al [9,10,11] ont montré que des « coating » appropriés à base d'oxydes de métaux ou des phosphates à la surface des particules de LiCoO₂, ont permis d'atteindre une capacité de 170 mAh g⁻¹ entre 2,75 et 4,4V après 70 cycles. Ces « coating » ont conduit à la minimisation de la réactivité du Co⁴⁺ avec l'acide HF présent dans l'électrolyte et qui provient de la décomposition du sel LiPF₆. D'ailleurs le remplacement de ce dernier par LiBOB (Lithium bis (oxalato) borate : $LiB(C_2O_4)_2$) a augmenté la capacité à 180 mAh g⁻¹ à 4,5V [12].

Malgré ces progrès, l'utilisation de ce matériau est cependant contrainte par la toxicité et le coût élevé du cobalt, incompatibles avec des stratégies de production de masse.

LiNiO₂, de structure lamellaire également [13], apparaît comme un candidat intéressant car d'un coût et d'une toxicité moindre, permettant de disposer d'une capacité spécifique plus importante que LiCoO₂ (200 mAh g⁻¹) ainsi que d'un potentiel de travail inférieur. Néanmoins, ce matériau reste très difficile à synthétiser dans des proportions stœchiométriques ; la présence systématique d'une faible quantité d'ions Ni²⁺ (formé suite à la conversion de Ni³⁺ en 2z Ni²⁺ et (1-z) Ni³⁺ et perte de z Li⁺) sur le site du lithium conduit à la formulation réelle Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂ [14,15,16,17,18,19]. Cet écart à la stœchiométrie conduit à un désordre cationique qui influe sur les propriétés de transport du Li⁺ en bloquant sa diffusion et en provoquant une diminution des performances électrochimiques [16]. Des efforts se sont donc concentrés sur la synthèse afin d'obtenir un composé le plus proche de la stœchiométrie en minimisant la valeur de z [17,18]. Des travaux menés au laboratoire ont permis par exemple de synthétiser par voie solide un oxyde de Nickel « quasi-stœchiométrique » où z=0,008 et qui est capable d'assurer une capacité réversible de 140 mAh g⁻¹ pendant 40 cycles à C/10 [19].

Néanmoins, la succession de changements structuraux que subit Li_xNiO_2 au cours de la délithiation est aussi responsable de la dégradation des performances électrochimiques dans la mesure où des transitions hexagonale-monoclinique prennent place au sein de la structure au cours du fonctionnement électrochimique [20,21].

Afin de profiter de la capacité élevée de ce matériau et palier les problèmes qui lui sont propres, des phases $LiNi_{1-y}Co_yO_2$ ont été synthétisées et ont montré un bon compromis entre les phases $LiCoO_2$ et $LiNiO_2$. Cette substitution du Ni^{3+} par du Co^{3+} et qui conserve la structure lamellaire de l'oxyde, a pour but de stabiliser l'état d'oxydation du Nickel et de réduire ainsi la formation de Ni^{2+} . $LiNi_{0,8}Co_{0,2}O_2$ présente une capacité irréversible réduite grâce au faible désordre cationique entre Ni^{2+} et Li^+ , ainsi qu'une capacité attractive de 150 mAh g⁻¹ [22].

D'autres substitutions notamment avec Mg et Ti stabilisent la structure lamellaire et ont conduit à des oxydes type $\text{LiNi}_{1-x}\text{Ti}_{x/2}\text{Mg}_{x/2}\text{O}_2$ qui présentent une capacité de 180 mAh g⁻¹ [23].

Tout en restant dans la famille des lamellaires, l'oxyde LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ introduit pour la première fois par Ohzuku *et al* [24] est un matériau d'électrode d'avenir. Les propriétés électrochimiques remarquables se traduisent par une bonne tenue au régime qui permettent d'atteindre des capacités de 200 mAh g⁻¹ dans certaines conditions [25]. De plus cet oxyde possède des propriétés structurales intéressantes puisqu'il n'affiche que 1-2% de changement de volume dans la gamme 0<x<0,7 (dans Li_{1-x}Co_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂) [26], et il bénéficie aussi d'un faible degré de désordre cationique estimé à 1-6% au lieu de 8-10% pour des oxydes comme LiNi_{0,5}Mn_{0,5}O₂ [27].

Une autre famille d'oxydes lithiés, présentant cette fois une structure spinelle a fait l'objet de nombreux travaux. Cette famille est représentée typiquement par le composé LiMn₂O₄ initialement décrit par Thackeray *et al* [28]. Cet oxyde cumule les avantages d'un faible coût et d'une absence de toxicité. Sa tension moyenne est de 4,1 V (Figure 4). Ce matériau d'électrode peut aussi fonctionner à 3V mais ses performances sont médiocres dans ce domaine de potentiel [29]. Cependant, LiMn₂O₄ présente une capacité de l'ordre de 110-120 mAh g⁻¹, soit environ 70-80% de sa capacité théorique (148 mAh g⁻¹) et une mauvaise tenue en cyclage expliquée essentiellement par la dissolution du manganèse [30], problème largement accentué avec la température. Les substitutions partielles de Mn par d'autres métaux de transition pour former des composés du type LiMn_{2-x}M_xO₄ où M= Cr, Ni permettent de palier de façon efficace au problème de dissolution du manganèse et de disposer de candidats potentiels pour la nouvelle génération de matériaux cathodiques fonctionnant à 5V (LiNi_{0,4}Mn_{1,6}O₄ et LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄, Figure 4).

LiFePO₄ qui appartient à la famille des olivines, est un matériau extrêmement prometteur (au point d'être commercialisé récemment, entre autres par les sociétés Valence et A123) qui a fait l'objet d'une littérature abondante ces dix dernières années [31-43]. Cet intérêt tout particulier pour les matériaux de type phosphate est lié à leur stabilité structurale très importante, due à la forte covalence de la liaison P-O. Ce composé a une structure hexagonale compacte distordue de type 3D dans laquelle les octaèdres MO₆ (M=Fe, Li) et les tétraèdres PO₄ sont liés par des arêtes et des sommets. Cet empilement tridimensionnel délimite des

tunnels dans les directions [010] et [001] où se trouvent les ions lithiums dans les sites octaédriques [31]. (Figure 5)



Figure 5 : Vue en perspective de la structure olivine de LiFePO₄, en marron les octaèdres FeO₆, en vert les tétraèdres PO₄ et ions Li⁺ en bleu dans des tunnels parallèles à l'axe b.

Les phosphates de fer sont donc très intéressants du point de vue de la sécurité (émission de gaz limitée), mais également pour leur faible coût et leurs performances élevées (170 mAh g⁻¹, 80-110 Wh kg⁻¹), stables dans le temps et ce même à des régimes de cyclage élevés [32,33]. En outre, il s'agit d'un matériau peu cher, ayant une nocivité réduite, et stable thermiquement. En revanche, l'inconvénient majeur de LiFePO₄ est sa faible conductivité électronique ($\approx 10^{-9}$ S cm⁻¹ à température ambiante) et ionique, ce qui limite ses performances électrochimiques. Des améliorations de ces propriétés de transport ont été obtenues par un coating de carbone [34,35,36,37,38,39,40,41], ou par diminution de la taille des particules (jusqu'à quelques dizaines de nanomètres) [35, 42] ou encore par un dopage approprié [43]. Il reste néanmoins que la densité d'énergie disponible demeure inférieure à celles des oxydes lamellaires, notamment du fait d'un potentiel relativement « faible » de 3,45 V vs. Li⁺/Li (Figure 4).

1-4) L'électrolyte

L'électrolyte assure par migration le transport des ions lithium entre les pôles négatif et positif de la batterie. Il peut s'agir d'un liquide, d'un polymère ou d'un solide.

En général, un électrolyte doit être un bon conducteur ionique $(10^{-2} / 10^{-3} \text{ S cm}^{-1})$ à température ambiante) et un mauvais conducteur électronique $(10^{-10} \text{ S cm}^{-1})$ afin de limiter l'autodécharge de la batterie hors utilisation. Il doit aussi être stable électrochimiquement et thermiquement (-20 à 70°C) sur une large fenêtre de potentiel (0 à 4,5/5 V/Li⁺/Li) et de température, mais aussi être compatible avec les matériaux d'électrode d'où la nécessité qu'il ne soit pas aqueux en raison de la réactivité du lithium avec l'eau.

Les électrolytes liquides sont constitués d'un sel de lithium et d'un solvant aprotique car tout proton mobile est inévitablement réduit en hydrogène à bas potentiel, et dipolaire pour favoriser une bonne dissolution du sel de lithium et donc une meilleure conductivité de l'électrolyte. Ils affichent des conductivités de l'ordre de $10^{-2} / 10^{-3}$ S cm⁻¹ à température ambiante.

a) Les solvants : [1]

Après plusieurs années de recherche, le choix des alkylcarbonates s'est finalement imposé car c'est celui qui respecte le mieux le cahier des charges. Les solvants les plus employés sont des composés à forte constante diélectrique (ϵ_T > 30) comme par exemple le carbonate de propylène (PC) ou le carbonate d'éthylène (EC). Or une forte constante diélectrique liée à un moment dipolaire élevé (µ), engendre une forte viscosité (η) comme le montre le Tableau 1 qui rassemble les propriétés physico-chimiques de quelques solvants utilisés dans les batteries Li-ion.

Solvant	Structure	M (g.mol ⁻¹)	T _{fus} (°C)	T _{éb} (°C)	η (mPa.s)	٤ _r	μ (D)	ρ (g.cm ⁻³)
EC	°	88	36,4	248	1,90 (40 °C)	89,78	4,61	1,321
PC		102	- 48,8	242	2,53	64,92	4,81	1,200
DMC	~~ <u>~</u>	90	4,6	91	0,59 (20 °C)	3,107	0,76	1,063
DEC	$\sim 0^{\circ}$	118	- 74,3	126	0,75	2,805	0,96	0,969

C'est la raison pour laquelle ces solvants sont utilisés en mélange avec des co-solvants de plus faible viscosité afin d'améliorer la conductivité ionique de l'électrolyte par abaissement de viscosité globale. Parmi les co-solvants utilisés, on cite le carbonate de diméthyle (DMC) ou le carbonate de diéthyle (DEC)...

b) Le sel de lithium :

Le sel de lithium doit être stable et très soluble dans le solvant utilisé et ce sur une large plage de température. Il doit également avoir un poids moléculaire assez faible et ne pas être la cause de réactions indésirables avec des composants de la batterie. Enfin, il doit être non toxique et si possible bon marché.

On trouve de nombreux sels de lithium [1] tels que $LiPF_6$, $LiASF_6$, «LiTFSI» ou (bis(trifluorométhylsulfoyl amidure: $LiN(SO_2CF_3)_2$)), $LiBF_4$, $LiClO_4$, «LiBOB»(Lithium bis(oxalato) borate : $LiB(C_2O_4)_2$). Le Tableau 2 donne un aperçu sur les avantages et inconvénients de ces sels :

Sels de lithium	Avantages	Inconvénients
LiPF ₆	-Conductivité très élevée	-Très hygroscopique (formation
	-Excellente stabilité électrochimique	de HF en présence de trace d'eau)
	-Faible toxicité	-Prix élevé
		-Instabilité thermique
LiAsF ₆	-Conductivité élevée	-Toxique (non utilisé
	-Excellente stabilité	industriellement)
LiClO ₄	-Bon marché	-Dangereux et explosif (non
	-Conductivité moyenne	utilisé industriellement)
	-Excellente stabilité	
LiBF ₄	-Coût modéré	-Faible conductivité
LiTFSI	-Coût modéré	-Faible conductivité
	-Non toxique	-Eventuelle corrosion du
	-Excellente stabilité thermique	collecteur du courant en
		aluminium aux potentiels élevés
LiBOB	-Bonne stabilité thermique	-Coût élevé

 $LiPF_6$ est le sel le plus utilisé à l'échelle industrielle. Il offre par rapport aux autres sels un bon compromis entre conductivité ionique, stabilité et coût. La composition la plus utilisée est basée sur $LiPF_6$ dissous dans un mélange de carbonate d'éthylène (EC), carbonate de propylène (PC) et carbonate de diméthyl (DMC) connue sous la dénomination « LP30 ».

Les électrolytes type polymère [45], où le sel de lithium est incorporé cette fois dans des matrices polymères comme par exemple le Poly-Oxyde d'Ethylène (POE), constituent le deuxième type d'électrolyte pour batteries lithium ion. Un des atouts de ces électrolytes est leur flexibilité mais l'inconvénient majeur reste leur faible conductivité à température ambiante. Cette conductivité atteint seulement 10^{-4} S cm⁻¹ même à température élevée de 60-80 °C. Des progrès ont été réalisés et ont consisté à incorporer des nanoparticules de Al₂O₃ ou TiO₂ afin d'augmenter la conductivité. Cette dernière a pu atteindre une valeur de 10^{-4} S cm⁻¹ à seulement 30° C [46].

On trouve aussi des <u>électrolytes solides</u> utilisés particulièrement dans des microbatteries tout solide. Il s'agit de matériaux inorganiques comme des verres conducteurs à base d'oxyde ou de sulfures comme Li₂S-SiS₂, Li₂S-P₂S₅-SiS₂ [47] ou encore Li₂S-AlS₃-SiS₂ [48] qui ont une conductivité de l'ordre de 10^{-4} S cm⁻¹ à température ambiante.

La conductivité des verres oxydes est plus faible (10⁻⁶ S/cm) que leurs homologues à base de sulfures. Néanmoins ces faibles conductivités ne limiteront pas le transport du lithium du fait de faibles épaisseurs des couches minces de l'électrolyte [49].

A l'heure actuelle, l'électrolyte le plus utilisé dans les microbatteries au lithium est un phosphate de lithium nitruré appelé LIPON, de composition $Li_{2,9}PO_{3,3}N_{0,46}$, avec une conductivité ionique de 3.10^{-6} S cm⁻¹ [50].

1-5) L'électrode négative

Le premier concept d'accumulateur au lithium était fondé sur l'utilisation du lithium métal comme électrode négative. Un des avantages du lithium est sa faible masse molaire conduisant à une capacité massique théorique très élevée (3883 mAh g^{-1}), mais aussi son pouvoir fortement réducteur (E₀=-3,03V/ENH) qui couplé à une électrode positive, engendre une tension élevée (Figure 3). Cependant, le lithium présente des inconvénients majeurs qui

sont liés à sa réactivité dans la plupart des électrolytes à l'origine d'une rechargeabilité insuffisante. Dans certains cas ultimes, la formation de dendrites à sa surface peut mener à des courts circuits mettant en jeu la sécurité du système [45].

C'est en 1980 que le concept d'intercalation de l'électrode positive a été transposé à l'électrode négative, et l'utilisation du carbone graphitique comme matériau d'intercalation du lithium a ainsi été proposé pour la première fois par R.Yazami [51,52]. Le graphite, une des formes allotropiques du carbone, cristallise soit sous forme hexagonale qui est la phase thermodynamiquement la plus stable, soit sous forme rhomboédrique comme illustré sur la Figure 6.



Figure 6 : Structure hexagonale et rhomboédrique du graphite [44].

Le graphite est caractérisé par une structure ordonnée, qui est constituée, dans le cas d'une structure hexagonale, de couches de carbones (appelées plans de graphène) arrangées régulièrement selon l'axe (c). Dans chaque plan de graphène, les atomes de carbone occupent les sommets d'un hexagone régulier qui partage chaque coté avec un autre hexagone. La distance C-C dans les plans de graphène est de 1,41 Å et de 3,35 Å entre les plans de graphène [53]. Ces liaisons C-C sont covalentes et rigides dans le plan et plus fragiles entre les plans car de type Van der Waals. Une telle configuration permet une insertion réversible du Li⁺ entre les plans latéraux du graphène.

Lorsque le lithium s'insère dans le graphite, il s'intercale entre deux plans de graphène : la structure lamellaire du graphite reste intacte mais une variation du volume due à l'écartement des plans de carbone est observée (3,35 Å \leftrightarrow 3,71 Å) pour x dans Li_xC₆ variant de 0 à 1. La réaction d'insertion du lithium dans le graphite entraîne des transitions de phases liées aux formations de stades d'insertion successifs. La variation du potentiel avec le taux x de lithium inséré (Figure 7) traduit ces transitions par la présence 3 plateaux de potentiels qui correspondent à la formation de trois différentes stœchiométries LiC₃₆, LiC₁₈ et LiC₆ [54].

Le potentiel moyen de fonctionnement de l'électrode $\text{Li}_x \text{C}_6$ (0<x<1) est d'environ 150 m V vs Li^+/Li très proche de celui du lithium, et la capacité théorique atteinte lors de la réduction du graphite au stade final LiC_6 est égale à 372 mAh/g qui ne représente que 10% de la capacité atteinte par le lithium métal [55].



Figure 7 : Courbe de décharge-charge du graphite à C/100 [56].

Ces propriétés structurales et électrochimiques intéressantes ont constitué une véritable avancée dans le domaine des électrodes négatives permettant, en association avec une électrode positive lithiée, de commercialiser le système et de le rendre performant en terme de durée de vie et de sécurité. Cependant, un problème subsiste. Il s'agit de la formation d'une couche de passivation (SEI) [57,58] qui engendre une capacité irréversible lors des premiers cycles de la batterie et est à l'origine de la consommation d'une certaine quantité d'électrolyte et de lithium (seulement 350 mAh g⁻¹ de capacité réversible récupérée).

Dans le but d'augmenter la capacité et de minimiser les pertes irréversibles, les recherches se sont alors développées selon deux axes, le premier concerne l'amélioration des matériaux carbonés et le deuxième consiste à chercher de nouvelles alternatives à l'électrode de graphite.

Le développement par exemple de nouvelles formes du carbone comme les nanotubes de carbone [59] n'a pas abouti à des améliorations notables.

Des alliages de lithium comme LiAl ou LiSn [60,61,62] ont également été proposés mais les expansions volumiques (qui dépassent 200%) qui les caractérisent engendrent des pertes

considérables de capacités en cyclage. Des tentatives d'amélioration de capacité ont consisté à diminuer la taille des particules mais les gains n'étaient pas suffisants [63].

Par ailleurs des travaux récents, menés au laboratoire [64], ont permis à partir de nanofils de silicium d'éviter ces expansions volumiques et d'atteindre des capacités de près de 500 mAh g⁻¹ au bout de 50 cycles dans une fenêtre de potentiel inférieure $0.5V/Li^+/Li$.

Une autre approche initialement proposée par Thackeray *et al* [65] pour éviter ces expansions volumiques, consiste à sélectionner des alliages intermétalliques comme InSb, Cu₂Sb qui affichent une stabilité structurale vis-à-vis du lithium : pour le composé ternaire Li_xIn_{1-y}Sb (0<x<3 et 0<y<1) par exemple, on note 46% seulement d'expansion volumique. Ce type d'électrode délivre une capacité réversible entre 250 et 300 mAh g⁻¹, mais souffre d'une faible cyclabilité. Plus récemment, des travaux réalisés à l'institut proposent un composite nanométrique de formule « Ni_{0.14}Sn_{0.17}Si_{0.32}Al_{0.037}C_{0.346} » synthétisé à partir du précurseur intermétallique Ni_{3.4}Sn₄, et qui est capable d'atteindre une capacité de 920 mAh g⁻¹ au bout de 280 cycles [66].

Une alternative intéressante semble se dessiner avec l'utilisation d'électrodes composite C-Si permettant d'atteindre des capacités stables de l'ordre de 600 mAh g^{-1} [67]. Enfin, dans le domaine des microbatteries, de nombreux édifices nanostructurés à base de silicium ou de composites Si-C, avec des architectures plus ou moins originales, constituent des voies de recherche prometteuses permettant d'obtenir des performances variables, de 300 à 500 mAh g^{-1} selon le régime et le type d'électrode : nanofils, nanotubes, nanosphères [64,68].

Des oxydes lithiés type spinelle comme $Li_4Ti_5O_{12}$ [69,70,71,72] sont également des alternatives, mais leurs performances restent moins attractives que celles des carbones : 175 mAh g⁻¹ de capacité théorique (correspond à l'insertion de trois lithiums) pour une tension de 1,5V/Li⁺/Li, qui reste tout de même relativement élevée par rapport au graphite.

1-5-1 Les pnictogenures de métaux de transition

Les phosphures

Les phosphures font partie des matériaux étudiés les plus récemment en tant que composés d'insertion des ions lithium. Ce domaine est relativement peu exploré et assez mal connu. On peut citer les phosphures de métaux de transition tels que MnP₄ [73], CoP₃ [74,75], FeP₂ [76],

CuP₂ [77], Li₂CuP [78], InP [79] et Cu₃P [80,81,82]. Leur potentiel de travail se situe autour de 0,7 V vs Li⁺/Li. Des mécanismes différents entre le lithium et le phosphure ont été établis selon la phase étudiée. En ce qui concerne les phosphures comme MnP₄ et Cu₃P, la formation de phases ternaires de type Li-M-P est mise en évidence. Dans le cas de MnP₄, une transformation entre deux phases cristallines, Li₇MnP₄↔ MnP₄ a lieu [73]. Pour le composé Li₉TiP₄, la capacité spécifique initiale se situe aux alentours de 700 mAh g⁻¹ au cours du premier cycle, mais après 50 cycles, la capacité spécifique récupérée est inférieure à 50 mAh g⁻¹, quelles que soient les conditions de cyclage [83]. La place disponible dans la maille ne serait pas le paramètre déterminant du mécanisme d'insertion, qui serait plutôt contrôlé par l'aptitude des entités TiP₄ à « absorber » les variations de charges électroniques [83]. D'autres phénomènes ont pu être établis comme la destruction de la matrice de Co₃P au cours de l'insertion initiale des ions lithium suivie d'une réaction réversible entre le lithium et le phosphore dans une phase de cobalt nanométrique pour former Li₃P. Bien que ces types de composés présentent des capacités spécifiques élevées au cours de la première décharge (environ 1000-1500 mAh g⁻¹), la stabilité en cyclage est faible avec des capacités de l'ordre de 100-200 mAh g⁻¹ récupérées au bout d'une quinzaine de cycles. Pour le matériau Cu₃P, la capacité spécifique initiale peut atteindre jusqu'à 650 mAh g⁻¹ suivant les conditions de cyclage et de synthèse du matériau (Figure 8). D'un point de vue réactionnel, au cours de la première réduction du matériau il se forme successivement les phases Li_{0.64}Cu_{2.36}P, LiCu₂P et Li_2CuP pour obtenir un mélange Li_3P + Cu métal au final [83]. Cette réaction est en grande partie réversible, et des capacités spécifiques de 350 mAh g⁻¹ après 15 cycles ont pu être obtenues.



Figure 8 : Courbes galvanostatiques de (a) Li_xCu₃P et évolution de la capacité en fonction des cycles [82] (b) Li₉TiP₄ sur la fenêtre de potentiel [0 – 2] V vs Li⁺/Li [83].

La capacité des phosphures peut être augmentée grâce à un contre ion capable de former un alliage avec le lithium. C'est dans cet esprit que des études électrochimiques ont été entreprises sur Sn₄+ δ P₃ (0 $\leq \delta \leq$ 1) [84] et Zn₃P₂ [83,85]. La capacité spécifique initiale disponible pour le matériau Zn₃P₂ est de l'ordre de 400 mAh g⁻¹ mais la cyclabilité n'est pas satisfaisante [83]. Dans le cas de Sn₄+ δ P₃, au cours de la première décharge, il est visualisé la formation de Li_{4,4}Sn et de Li₃P et des capacités stables de l'ordre 400-600 mAh g⁻¹ peuvent alors être obtenues à l'issue d'une cinquantaine de cycles.

Les nitrures de lithium et métal de transition

Une autre piste relativement récente concerne l'étude des nitrures mixtes de lithium et de métal. Leur électroactivité a été mise en évidence pour la première fois en 1994 par Nishijima *et al* avec les matériaux Li₃FeN₂ [86] et Li₇MnN₄ [87]. Les capacités massiques maximales de ces matériaux valent respectivement 150 et 250 mAh g⁻¹ pour l'extraction réversible de 0,6 et 1,5 ions Li⁺ par mole de nitrure. Nishijima *et al* [88] puis Shodai *et al* [89] ont ensuite montré en 1996 l'intérêt des nitrures mixtes de lithium et de métal du type Li_{3-x}M_xN (M = Co, Cu, Ni). Le matériau le plus intéressant électrochimiquement semble être le nitrure mixte de lithium / cobalt, de type Li_{2,6}Co_{0,4}N. En effet, les capacités massiques indiquées sont très élevées, mais les valeurs citées varient de 480 à 900 mAh g⁻¹ selon les auteurs [88,89]. Lorsque le métal utilisé est du cuivre ou du nickel, les travaux sont rares et les capacités

spécifiques sont inférieures, mais intéressantes, surtout lorsque M = Cu. En particulier, le matériau $Li_{2,6}Cu_{0,4}N$ présente une capacité massique réversible comprise entre 460 et 650 mAh g⁻¹ suivant les auteurs [89,90] sur la fenêtre de potentiel 0,0 V - 1,4 V vs Li⁺/Li. Seul un nitrure mixte de lithium et de nickel semble digne d'intérêt avec une capacité massique limitée à 200 mAh g⁻¹ sur cette même fenêtre de potentiel [90].



Figure 9 : Potentiels de travail de Li₇MnN₄, Li₃FeN₂ et Li_{2,6}Co_{0,4}N comparé à divers oxydes de métaux de transition [91].

La Figure 9 montrent ces différents nitrures sont actifs à des potentiels autours de 1V vs Li⁺/Li, soit 2 à 3 V plus bas que les oxydes de métaux de transition, ce qui les rends attractifs comme matériaux d'électrode négative.

Il est notable que les structures des nitrures de lithium et métaux de transition peuvent être classifié en deux catégories. Pour un numéro atomique compris entre celui du Titane (Z = 22) et celui du Fer (Z = 26) la structure est dérivée du motif anti fluorite tandis que du Fer au cuivre (Z = 29) la structure est lamellaire hexagonal. Dans le cas du fer les deux types de structures sont possibles.


Figure 10 : Type de structure selon le métal de transition dans les nitrures de lithium et métaux de transition

Quel que soit le métal considéré, très peu d'études ont été consacrées à ces matériaux d'électrode négative. Nous livrons ici une synthèse des principales caractéristiques structurales et électrochimiques des systèmes à base de nitrures. Nous décrirons successivement les systèmes du fer (Li₃FeN₂) et du manganèse (Li₇MnN₄), puis les nitrures mixtes de lithium et de métal de type Li_{3-x}M_xN (M = Co, Cu, Ni).

Le système Li₃FeN₂

Très peu d'études ont été consacrées à l'étude électrochimique du matériau Li_3FeN_2 à cause de sa faible capacité limitée à 250 mAh g⁻¹ [86] sur le domaine de potentiel 0,0 – 1,6 V vs Li^+/Li . Ce bilan faradique correspond à l'oxydation de tout le Fe(III) en Fe(IV), et donc à l'extraction réversible de 1 lithium par mole de nitrure. La Figure 11 montre l'allure des courbes électrochimiques obtenues pour ce matériau en oxydation et en réduction. Comme on peut le voir, le potentiel moyen de travail de Li_3FeN_2 se situe aux alentours de 1,2 V vs Li^+/Li .



Figure 11 : Allure des courbes électrochimiques de Li₃FeN₂, d'après [86]. Les courbes pointillées ont été réalisées en OCV, les courbes en trait plein ont été réalisées à 150 mA cm⁻².

L'étude structurale du matériau en cours d'oxydation, sur le domaine de composition $0 \le x \le 1$ dans Li_{3-x}FeN₂ révèle un mécanisme complexe qui ferait intervenir 4 phases mais aucune étude étayée n'a été publiée à ce jour sur ce mécanisme de réponse structurale. Entre autre aucune donnée relative à son comportement en cyclage n'est disponible malgré l'intérêt potentiel de ce matériau.

Le système Li₇MnN₄

Electrochimiquement, Li_7MnN_4 est un matériau relativement intéressant selon quelques sources : la capacité maximale peut atteindre environ 250 mAh g⁻¹ [91,92] sur la fenêtre de potentiel [0,8 – 1,7] V vs Li⁺/Li. L'oxydation et la réduction consistent en un plateau de potentiel situé aux alentours de 1,2 V vs Li⁺/Li (Figure 12) avec des cyclages relativement stables sur une cinquantaine de cycles [91,93]. On a donc une extraction allant jusqu'à 1,8 lithium par mole de nitrure, correspondant à l'oxydation des ions Mn⁵⁺ en un mélange Mn⁶⁺/Mn⁷⁺.



Figure 12 : Allure des courbes d'oxydation et de réduction du matériau Li7MnN4, d'après [91].

En vue de stabiliser les cyclages électrochimiques de Li₇MnN₄, Cabana *et al.* [92,94] ont synthétisé en 2003 le premier oxynitrure de type $Li_{7,9}MnN_{3,2}O_{1,6}$. La structure anti-fluorite de type Li_2O – donc différente de la structure de Li_7MnN_4 – obtenue est plus stable chimiquement que le simple nitrure de manganèse Li_7MnN_4 . Effectivement, après une semaine complète à l'air libre, Li_7MnN_4 se dégrade considérablement, alors que ce n'est pas le cas pour $Li_{7,9}MnN_{3,2}O_{1,6}$.

Ce dernier ne se décompose qu'après plusieurs semaines hors boîte à gants [94]. Le comportement électrochimique de l'oxynitrure sur la fenêtre 0,0 V - 1,9 V vs Li⁺/Li est assez similaire à celui obtenu pour Li₇MnN₄, le plateau d'oxydation à 1,2 V vs Li⁺/Li est légèrement plus pentu pour l'oxynitrure. La stabilité en cyclage n'est cependant pas très différente.

Pour ce composé, les études préliminaires disponibles indiquent une forte potentialité sans toutefois le démontrer par une étude exhaustive.

Les matériaux $Li_{3-x}M_xN$ (M=Co,Cu,Ni)

Les nitrures mixtes de lithium et de métal obtenus dérivent tous de la structure α -Li₃N (Figure 13), quel que soit le métal M (Co, Cu, Ni) utilisé. Li₃N est connu pour être un bon conducteur des ions Li⁺. En effet, sa conductivité ionique est une des plus élevées à température ambiante, de l'ordre de 10⁻³ à 10⁻⁴ S cm⁻¹ [95].



Figure 13 : La structure hexagonale de α -Li₃N (groupe d'espace P6/mmm, Z=1). Les petites sphères représentent les ions Li+ et les grosses sphères représentent les anions N³⁻. a=b=3,648 Å et c=3,875 Å.

Les matériaux Li_{3-x}Co_xN

Dans la fenêtre de potentiel [0 - 1,4] V vs Li⁺/Li, Shodai *et al* [96] indiquent des performances fortement dépendantes du taux de cobalt dans le matériau.

Matériau	Capacité massique au 1 ^{er} cycle (mAh g ⁻¹)	Capacité massique après 20 cycles (mAh g ⁻¹)	Perte de capacité en 20 cycles (%)	
Li _{2,8} Co _{0,2} N	1075 / 1175	0		
Li _{2,7} Co _{0,3} N	910	750	- 17	
Li _{2,6} Co _{0,4} N	780	770	- 1	
Li _{2,55} Co _{0,45} N	715	735	+ 3	
Li _{2,4} Co _{0,6} N	550	425	- 22	

Tableau 3 : Capacités massiques obtenues après 20 cycles entre 0 V et 1,4 V vs Li⁺/Li sur les matériaux Li_{3-x}Co_xN d'après [96].

On voit donc l'intérêt ici des nitrures mixtes de lithium et de cobalt, qui permettent a priori d'atteindre des capacités massiques deux à trois fois plus élevées que celles obtenues sur le graphite (372 mAh g^{-1} théorique).

Pour le matériau $Li_{2,6}Co_{0,4}N$, seuls Shodai *et al* [96,97] indiquent un cyclage stable sur 50 cycles entre 0,0 V et 1,4 V vs Li⁺/Li (Figure 14). De façon contradictoire, les autres auteurs ayant étudié le comportement du matériau en cyclage [98,99,100,101] ne présentent jamais

plus de 10 à 20 cycles dans les mêmes conditions de cyclage. Par exemple, Sun *et al* [100] montrent une capacité qui chute d'environ 45% au bout de 20 cycles. Nous avons reporté l'évolution des bilans faradiques en cyclage d'après Shodai *et al* [97] et d'après Sun *et al* [100] sur la Figure 15.



Figure 14 : Courbes galvanostatiques du matériau Li_{2,6}Co_{0,4}N entre 0,0 V et 1,4 V vs Li⁺/Li, d'après [96]



Figure 15 : Capacité obtenues en cyclage sur le matériau Li_{2,6}Co_{0,4}N sur la fenêtre de potentiel [0 − 1,4] V vs Li⁺/Li d'après [97,100].

Les matériaux Li_{3-x}Cu_xN

Contrairement au nombre important de travaux qui ont pu être effectués sur le système $Li_{3-x}Co_xN$ (en particulier sur le matériau $Li_{2,6}Co_{0,4}N$), les nitrures mixtes de lithium et de cuivre n'ont été que très peu étudiés électrochimiquement. On retrouve donc les équipes de Shodai [96] et de Nishijima [99]. Dans le domaine [0,0 - 1,0] V vs Li⁺/Li, des bilans faradiques inférieurs à 0,2 F mol⁻¹ sont signalés [99] et aucune donnée en cyclage n'est disponible pour ce groupe de composés. Dans le domaine [0,0 - 1,4] V vs Li⁺/Li, seul le nitrure mixte de formule Li_{2,6}Cu_{0,4}N a fait l'objet d'une étude de rechargeabilité mais seule

une dizaine de cycles galvanostatiques est donnée, avec une fois de plus des données contradictoires puisque des capacités de 450 et 700 mAh g⁻¹ sont indiquées suivant les auteurs [96, 99].

Les matériaux Li_{3-x}Ni_xN

Les travaux consacrés aux études électrochimiques de cette famille de composés restent très limités. Nishijima *et al* [99] sont les seuls auteurs à décrire le comportement en première réduction en fonction du taux de nickel dans le matériau. La capacité spécifique est limitée à 145 mAh g⁻¹ pour le composé $Li_{2,6}Ni_{0,4}N$ qui présente les meilleures performances dans le domaine de potentiel [0 – 1] V vs Li⁺/Li. Sur cette fenêtre de potentiel, aucune étude en cyclage n'a été présentée dans la littérature pour les matériaux de type $Li_{3-x}Ni_xN$.

Quant à la fenêtre de potentiel plus étendue, comprise entre 0 V et 1,4 V vs Li⁺/Li, seul un nombre très restreint de cycles (sept) est présenté, avec une capacité maximale limitée à 220 mAh g⁻¹ pour Li_{2,5}Ni_{0,5}N [99] et à 180 mAh g⁻¹ pour Li_{2,6}Ni_{0,4}N [96]. La capacité massique pour le système Li-Ni-N semble donc largement moins importante que pour les systèmes Li-Cu-N et Li-Co-N [96,99].

L'équipe d'accueil avait décidé il y a 5 ans d'approfondir les potentialités de cette famille de composés [102]. Cette étude avait permit de montrer que le traitement thermique à 700°C pendant 8h sous flux d'azote d'un mélange de Li₃N et d'un métal (M = Co,Cu,Ni) conduisait de manière reproductible à des nitrures mixtes ayant une structure lamellaire dérivée de celle de α -Li₃N. Dans le cas du nickel et du cobalt des phases lacunaires de formules Li_{3-2x}M_xN où le métal est au degré d'oxydation +2 et avec 0 < x ≤ 0,44 pour le cobalt et 0 < x ≤ 0,6 pour le nickel. Dans le cas du cuivre le matériau est non lacunaire, de formule Li_{3-x}Cu_xN et le cuivre au degré d'oxydation +1 avec 0 < x ≤ 0,41.

D'un point de vue électrochimique, deux systèmes ont été observés selon le domaine de potentiel considéré.

Le degré d'oxydation +2 des ions nickel et cobalt donne lieu à des matériaux d'intercalation où le lithium s'insère réversiblement dans les lacunes. Le potentiel moyen de ces matériau est de 0,4-0,5 V vs Li⁺/Li avec des capacités spécifiques stables de 150 et 180mAh g⁻¹ pour Li_{1,89}Ni_{0,57}N et Li_{2,23}Co_{0,39}N dans le fenêtre de potentiel [0 - 1] V vs Li⁺/Li. Dans ces conditions les composés à base de cuivre ne présentent aucunes propriétés électrochimiques. Une autre possibilité consiste à augmenter la borne supérieure de la fenêtre de potentiel. Dans ce cas lors de l'oxydation, une étape sous la forme d'un plateau se produit vers 1,1V vs Li⁺/Li pour les matériaux Li-Co-N et vers 1,4 V vs Li⁺/Li pour les systèmes Li-Cu-N et Li-Ni-N. Un bilan faradique élevé est alors obtenu, ne pouvant s'expliquer que l'intervention des ions N³⁻. La structure du matériau est alors détruite et le comportement électrochimique consiste en une évolution continue du potentiel avec le bilan faradique que ce soit en oxydation ou en réduction. Des entités de types Métal-Azote pourraient être capable d'absorber la variation du nombre d'électron et assurer une certaine réversibilité. Dans la fenêtre de potentiel [0 - 2] V vs Li⁺/Li les bilans obtenus étaient de 1,4 F mol⁻¹ pour Li_{2,35}Co_{0,33}N, 1,2 F mol⁻¹ pour Li_{1,80}Ni_{0,60}N et 2,0 F mol⁻¹ pour Li_{2,61}Cu_{0,39}N. Cependant les capacités chutent rapidement avec des pertes supérieures à 20% sur les 20 premiers cycles. Dans le cas des composés au cuivre et au nickel, la formation de nitrures de métal a été mise en évidence au bout de 100 cycles.

En limitant la borne supérieure de la fenêtre de potentiel il est possible d'améliorer la tenue en cyclage de ces matériaux. Par exemple sur le composé $Li_{2,23}Co_{0,39}N$ pour des tensions d'arrêt de 1,4V, 1,2V et 1,1V des capacités stables de 320mAh g⁻¹ sont obtenues.

2) Conclusion

Les nitrures lamellaires ont fait l'objet du plus grand nombre d'études et malgré les résultats déjà obtenus dans l'équipe GESMAT des questions subsistent. Pour les composés lamellaires Li-Co-N le mécanisme structural mis en jeu lors du fonctionnement du matériau n'est pas élucidé que ce soit dans la fenêtre [0 - 1] ou [0 - 1,1] V vs Li⁺/Li. A ce titre il convient aussi de confirmer et démontrer l'existence de la capacité de 310 mAh g⁻¹ obtenu dans la fenêtre [0 - 1,1] V vs Li⁺/Li. D'un point de vue fondamental, la détermination des compositions chimiques n'est pas aisée et doit être affinée par rapport à la simple détermination du rapport Li/Co utilisé lors des études de J.-B. Ducros [102]. Enfin si des données avaient pu être obtenues sur la cinétique du transport des ions lithium notamment par spectroscopie d'impédance complexe, aucune étude n'avait été consacrée aux propriétés de transport électronique dans ces nitrures lithiés de cobalt.

Dans le chapitre 2 nous développerons une étude du système Li-Co-N en tentant de répondre aux questions soulignées précédemment.

Le chapitre 3 visera à exploiter les chiffres prometteurs de capacités de Li₇MnN₄. Il sera consacré à l'étude des potentialités électrochimiques de Li₇MnN₄, nitrure de structure cubique dérivée de la structure anti-fluorite. Il s'agira d'élaborer de façon fiable ce nitrure, de décrire complètement son comportement électrochimique en lien avec sa réponse structurale, d'optimiser ses performances en cyclage et d'aborder la question de sa réactivité chimique afin de préciser les conditions de son application réelle.

Le dernier chapitre de la thèse portera sur le composé Li_3FeN_2 de structure également dérivée de la structure anti-fluorite pour lequel on peut espérer des performances intéressantes avec la mise en jeu originale du couple Fe³⁺/Fe⁴⁺.

- [1] K. Xu, Chem. Rev. 104 (2004) 4303
- [2] J. M.Tarascon, M. Armand, Nature 414 (2001) 359
- [3] M. S. Whittingham, Chem. Rev. 104 (2004) 4271
- [4] S. Patoux, L. Daniel, C. Bourbon, H. Lignier, C. Pagano, F. Le Cras, S. Jouanneau, S.
- Martinet, J. Power Sources 189 (2009) 344
- [5] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* 15 (1980)783
- [6] J. N. Reimers, J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc.139 (1992) 2091
- [7] T. Ohzuku, A. Ueda, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 2972
- [8] G. G. Amatucci, J. M. Tarascon, L. C. Klein, J. Electrochem. 143 (1996) 1114
- [9] J. Cho, Y.J. Kim, B. Park, Chem. Mater. 12 (2000) 3788
- [10] J. Cho, Y. J. Kim, B. Park, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) A1110
- [11] J. Cho, G. Kim, Electrochem. Solid State Lett. 2 (1999) 253
- [12] Z. Chen, J. R. Dahn, Electrochim. Acta 49 (2004) 1079
- [13] J. R. Dahn, U. Vonsacken, C. A. Michal, Solid State Ionics 44 (1990) 87
- [14] W. Li, J. N. Reimers, J. R. Dahn, Solid State Ionics 67(1993) 123
- [15] R. Kanno, H. Kubo, Y. Kawamoto, T. Kamiyama, F. Izumi, Y. Takeda, M. Takano, J.

Solid State Chem. 110(1994) 216

- [16] T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 1862
- [17] A. Rougier, P. Gravereau, C. Delmas, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 1168
- [18] W. Li, J. N. Reimers, J. R. Dahn, Phys. Rev. B 46 (1992) 3236
- [19] V. Bianchi, S. Bach, C. Belhomme, J. Farcy, J. P. Pereira-Ramos, D. Caurant, N. Baffier,
- P. Willmann, Electrochim. Acta 46 (2001) 999
- [20] W. Li, J. N. Reimers, J. R. Dahn, Solid State Ionics 67 (1993) 123
- [21] J. Fan, P. S. Fedkiw, J. Power Sources 72 (1998) 165
- [22] I. Saadoune, C. Delmas, Solid State Ionics 53-56 (1992) 370
- [23] Yuan Gao, Yakovleva, M. V., Ebner, W. B. Electrochem. Solid State Lett. 1(1998)117
- [24] T. Ohzuku, Y. Makimura, Chem. Lett. (2001) 744
- [25] N. Yabuuchi, T. Ohzuku, J. Power Sources 119 (2003) 171
- [26] J. M. Kim, H. T. Chung, Electrochim. Acta 49(2004) 937
- [27] B. L. Ellis, K. T. Lee, L. F. Nazar, Chem. Mater. 22 (2010)691

- [28] M.M. Thackeray, W. I. F. David, P.G. Bruce, J.B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* 18 (1983) 461
- [29] R. Koksbang, J. Barker, H. Shi, M. Y. Saidi, Solid State Ionics 84 (1996) 1
- [30] Dong H. Jang, Young J. Shin, Seung M. Oh, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 2204
- [31] A. K. Padhi, K. S. Nanjun daswany, J. B. Goodenough, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 1188
- [32] M. Koltypin, D. Aurbach, L. Nazar, B. Ellis, *Electrochem. Solid- State Lett.* 10 (2007) A40
- [33] D. D. MacNeil, Z. H. Lu, Z. H. Chen, J. R. Dahn, J. Power Sources 108 (2002) 8
- [34] C. Delacourt, C. Wurm, L. Laffont, J. B. Leriche, C. Masquelier, Solid State Ionics 177(2006) 333
- [35] A. Yamada, S. C. Chung, K. Hinokuma, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) A224
- [36] N. Ravet, Y. Chouinard, J. F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier, M. Armand, *J.Power Sources* 97-8 Special Iss. SI (2001) 503
- [37] S. L. Bewlay, K. Konstantinov, G. X. Wang, S. X. Dou, H. K. Liu, *Mat. Lett.* 58 (2004) 1788
- [38] H. Huang, S. -C. Yin, L. F. Nazar, Electrochem. Solid-State Lett. 4 (2001) A170
- [39] A. Ait Salah, A. Mauger, K. Zaghib, J. B. Goodenough, N. Ravet, M. Gauthier, F.
- Gendron, C. M. Julien, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) A1692
- [40] K. Dokko, S. Koizumi, K. Kanamura, Chem. Lett., 35 (2006) 338
- [41] C. Benoit, C. Bourbon, P. Berthet, S. Franger, J. Phys. Chem. Solids 67 (2006) 1265
- [42] S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, H. Rouault, J. Power Sources 119 (2003) 252
- [43] S. Y. Chung, J. T. Bloking, Y. M. Chiang, Nat. Mater. 1 (2002) 123
- [44] Thèse de Jennifer Jones, Université de Tours, 2010
- [45] M. Armand, Solid State Ionics 69 (1994) 309
- [46] F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi, B. Scrosati, Nature 394(1998) 456
- [47] M. Tatsumisago, Solid State Ionics 175 (2004) 13
- [48] A. Hayashi, T. Fukuda, H.Marimoto, T. Minanu, M.Matsumisago, J. Mater. Science 39 (2004) 5125
- [49] Thèse G. Huertas, Université de Bordeaux, 2006
- [50] J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, *Solid State Ionics* 647 (1992) 53
- [51] R. Yazami, Ph. Touzain, J. Power Sources 9 (1983) 365

- [52] R. Yazami, D. Guerard, J. Power Sources 43 (1993) 39
- [53] R. Yazami, J. Power Sources 97-98 (2001) 33
- [54] D. Fauteux, R. Koksbang, J. Appl. Electrochem. 23 (1993) 1
- [55] M. Wakihara, Mater. Sci. Eng. R33 (2001) 109.
- [56] R. Yazami, Y. Reynier, J. Power Sources 153 (2006) 312
- [57] R. Kostecki, F. McLarnon, J. Power Sources 550 (2003) 119
- [58] L. J. Hardwick, M. Marcinek, L. Beer, J. B. Kerr, R. Kostecki, J. Electrochem. Soc. 155 (2008) A442
- [59] Z.Yang, H.-Q. Wu, B. Simard, Electrochem. Commun.4 (2002) 474
- [60] Y. Hamon, Y. Brousse, F. Jousse, P. Topart, P. Buvat, D.M. Schleich, *J. Power Sources* 96 (2001) 185.
- [61] R.A. Huggins, J. Power Sources 81 (1999) 165.
- [62] L. Rom, M. Wachtler, I. Papst, M. Schmied, J.O. Besenhard, F. Hofer, M. Winter, *Solid State Ionics* 143 (2001) 329.
- [63] M. Winter, J. O. Besenhard, *Electrochem. Acta* 45 (1999) 31
- [64] B. Laik, D. Ung, A. Caillard, C. S. Cojucaru, D. Pribat, J. P. Pereira-Ramos, J. Solid State Electrochem.14 (2010) 1835
- [65] K. D. Kepler, J. T. Vaughey, M. M. Thackeray, *Electrochem. Solid State Lett.* 2 (1999)307
- [66] Z. Edfouf, F. Cuevas, M. Latroche, C. Georges, C. Jordy, T. Hezeque, G. Caillon, J. C. Jumas, M. T. Sougrati, *J. Power Sources* 196 (2011) 4762
- [67] A.M. Wilson, J. N. Reimers, E. W. Fuller, J. R. Dahn, Solid State Ionics 74 (1994) 249
- [68] A. Gohier, B. Laïk, J. P. Pereira-Ramos, C. S. Cojocaru, P. Tran Van, *J. Power Sources* 203 (2012) 135
- [69] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, J. Electrochem.Soc.142 (1995) 1431
- [70] S. Panero, P. Reale, F. Ronci, V. R. Albertini, B. Scrosati, *Solid State Ionics* 6 (2000)461
- [71] E. Ferg, R. J. Gummow, A. de Kock, M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 147
- [72] E. Rossen, J. N Reimers, J. R. Dahn, Solid State Ionics 62 (1993)53
- [73] : D.C.S. Souza, V. Pralong, A.J. Jacobson et L.F. Nazar, *Science* 296, 2002, p. 2012.
- [74] V. Pralong, D.C.S. Souza, K.T. Leung et L.F. Nazar, *Electrochem. Commun.* 4, 2002, p. 516.

[75] R. Alcantara, J.L. Tirado, J.C. Jumas, L. Monconduit et J. Olivier-Fourcade, *J. Power Sources* 109, 2002, p. 308.

[76] D.C. CSilva, O. Crosnier, G. Ouvrard, J. Greedan, A. Safa-Sefat et L.F. Nazar, *Electrochem. Solid State* Lett. 6, 2003, p. A162.

[77] K. Wang, J. Yang, J. Xie, B. Wang et Z. Wen, *Electrochem. Commun.* 5, 2003, p. 480.

[78] O. Crosnier, C. Mounsey, P. Subramanya Herle, N. Taylor et L.F. Nazar, *Chem. Mater*.15, 2003, p. 4890.

[79] M.V.V.M. Satya Kishore et U.V. Varadaraju, J. Power Sources 156, 2006, p. 594.

[80] O. Crosnier et L.F. Nazar, Electrochem. Solid State Lett. 7, 2004, p. A187.

[81] H. Pfeiffer, F. Tancret, M.P. Bichat, L. Monconduit, F. Favier et T. Brousse,

Electrochem. Commun. 6, 2004, p. 263.

[82] B. Mauvernay, M-L. Doublet, L. Monconduit, J. of Physics and Chemistry of Solids,

- Volume 67, Issues 5-6, May-June 2006, Pages 1252-1257
- [83] M.P. Bichat, Thèse de doctorat, 2005, univ. Montpellier II.
- [84] Y. Kim, S. Lee, C.K. Lee et H. Sohn, J. Power Sources 141, 2005, p. 163.
- [85] M.V.V.M. Satya Kishore et U.V. Varadaraju, J. Power Sources 144, 2005, p. 204.
- [86] M. Nishijima, Y. Takeda, N. Imanishi et O. Yamamoto, *J. Solid State Chem.* 113, 1994, p. 205.
- [87] M. Nishijima, N. Tadokoro, Y. Takeda, N. Imanishi et O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.* 141, 1994, p. 2966.

[88] M. Nishijima, T. Kagohashi, M. Imanishi, Y. Takeda, O. Yamamoto et S. Kondo, *Solid State Ionics* 83, 1996, p. 107.

[89] T. Shodai, S. Okada, S. I. Tobishima et J. I. Yamaki, *Solid State Ionics* 86-88, 1996, p. 785.

[90] M. Nishijima, T. Kagohashi, Y. Takeda, M. Imanishi et O. Yamamoto, *J. Power Sources* 68, 1997, p. 510.

[91] S. Suzuki, T. Shodai, Solid State Ionics 116, 1999, p. 1.

[92] J. Cabana, N. Dupré, C. P. Grey, G. Subías, M. T. Caldés, A. M. Marie et M. R. Palacín, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (11), 2005, p. A2246.

- [93] J. Cabana, N. Dupré, C. P. Grey, G. Subías, M. T. Caldés, A. M. Marie et M. R. Palacín, J. Electrochem. Soc., 152 (11), 2005, p. A2246.
- [94] : J. Cabana, G. Rousse, A. Fuertes et M. R. Palacín, J. Mater. Chem., 13, 2003, p. 2402.
- [95] B.A. Boukamp et R.A. Huggins, Mater. Res. Bull. 13, 1978, p. 23.

[96] T. Shodai, S. Okada, S. I. Tobishima et J. I. Yamaki, *Solid State Ionics* 86-88, 1996, p. 785.

[97] : T. Shodai, S. Okada, S. Tobishima et J. Yamaki, J. Power Sources 68, 1997, p. 515.

[98] M. Nishijima, T. Kagohashi, M. Imanishi, Y. Takeda, O. Yamamoto et S. Kondo, *Solid State Ionics* 83, 1996, p. 107.

[99] M. Nishijima, T. Kagohashi, Y. Takeda, M. Imanishi et O. Yamamoto, J. Power Sources 68, 1997, p. 510.

[100] H. Sun, X. He, J. Li, J. Ren, C. Y. Jiang et C. Wan, *Solid State Ionics* 177, 2006, p. 1331.

[101] Y. M. Kang, S. C. Park, Y. S. Kang, P. S. Lee, J. Y. Lee, *Solid State Ionics* 156, 2003, p. 263.

[102] Thèse de J.-B. Ducros, Université Paris XII, 2006

Chapitre II : Etude structurale et électrochimique des composés Li_{3-2x}Co_xN

1) Analyse Bibliographique

La synthèse de ces matériaux correspondant à la formule $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ est connue depuis les travaux de Sachsze *et al* [1] en 1949 à partir d'un mélange de poudre de nitrure de lithium Li_3N et de Cobalt. La synthèse peut s'effectuer sous flux d'azote [2,3,4] ou azote hydrogéné $N_2 + 1\%H_2$ [5]. En effet Nishijima *et al* [6] utilise les deux types de flux de façon indifférenciée. Les températures de synthèse varient de 500 à 800°C selon les auteurs pour des durées de 8h à 12h. Ducros [7] a précisé les conditions de synthèse : une température de 700°C pendant 8h permet d'obtenir le matériau avec une meilleure cristallinité qu'à 500°C. D'autre part, l'utilisation de l'azote pur comme gaz vecteur est préconisée alors que les synthèses sous flux de $N_2 + 1\%H_2$ mènent à la formation d'hydrure LiNH₂ ou Li₂NH.

Les matériaux synthétisés conservent la symétrie hexagonale du précurseur Li₃N. La structure lamellaire de Li₃N est donc conservée : elle est constituée de couches hexagonales Li₂N⁻ séparées par des plans d'ions lithium Li⁺ (Figure 1). Les positions de Wyckoff sont données dans le Tableau 4. La formule développée de Li₃N peut être écrite :

 $(Li^{+})_{1b}(Li^{+}_{2})_{2c}(N^{3-})_{1a}$



Figure 1 : Structure de Li₃N, groupe d'espace P6/mmm, paramètre de maille a = 3,66(1)Å et c = 3,87(1)Å [8]

Ion	Position de	Х	У	Z	Rayons ioniques (pm)
	Wyckoff				
Li ⁺ (1)	1b	0	0	1/2	68
Li ⁺ (2)	2c	2/3	1/3	0	68
N ³⁻	1a	0	0	0	171

Tableau 4 : Position de Wyckoff et coordonnées réduites des différents ions dans la structure α-Li₃N de symétrie hexagonale, groupe d'espace P6/mmm, Z=1.

La limite de solubilité du cobalt dans le nitrure de lithium est estimée pour un rapport molaire maximal initial de $\frac{n_{Co}}{n_{Li,N}}$ proche de 0,5 [1,6,8]. Par simulation des diffractogrammes de rayons

X, Nishijima *et al* [6] et Ducros *et al* [8] ont montré que les ions cobalt remplaçaient les ions Li^+ dans les sites 1b de l'espace interfeuillets, c'est-à-dire entre les plans de Li_2N^- . Gordon *et al* [9] ont montré qu'un important nombre de lacunes était en position 2c. Ces travaux suggèrent donc que dans matériaux les ions cobalt sont au degré d'oxydation +2 avec pour formule :

$$Li_{3-2x}[]_x Co_x N$$

Ou écrit de façon plus développée en prenant en compte la position de chaque ion dans la structure :

$$(Li_{1-x})_{1b}(Li_{2-x})_{2c}([]_x)_{2c}(Co_x)_{1b}(N)_{1a}\,d'après[8].$$

Sachsze *et al* [1], Nishijima *et al* [6] et Ducros *et al* [8] ont montré que les paramètres de maille évoluaient avec le taux de cobalt dans le matériau. Lorsque le taux de cobalt augmente, le paramètre de maille *a*, soit la distance entre 2 atomes d'azote du même plan, augmente de 3,65 Å à 3,74 Å et le paramètre de maille *c*, distance interfeuillets, diminue de 3,87 Å à 3,64 Å. Ducros *et al* suggèrent que l'augmentation du nombre d'ions cobalt dans le plan interfeuillets augmente la charge moyenne du plan, ainsi les forces d'attraction électrostatiques entre les plans de Li⁺/Co²⁺ et les plans Li₂N⁻ augmentent ce qui conduit à une diminution du paramètre de maille *c*. Du fait de la présence de cobalt au degré d'oxydation +2 qui entraine la création de lacunes dans les plans Li₂N⁻, les ions N³⁻ situés dans le même plan vont se repousser ce qui explique l'augmentation du paramètre de maille *a*.

Nishijima *et al* [6,10] ont montré que ces matériaux étaient électrochimiquement actifs en réduisant ces composés dans la fenêtre de potentiel 0,02-1V vs Li⁺/Li. Les capacités obtenues variaient avec le taux de cobalt dans le matériau. De façon plus précise et systématique

Ducros *et al* [8] ont montré que la quantité de lithium insérée dans le matériau était quasi proportionnelle au taux de cobalt avec des valeurs proches de ce taux (Figure 2). D'autre part lors de la réduction, le volume de la maille ne varie que de l'ordre de 1%. Ceci suggère que l'insertion du lithium se fait dans les lacunes induites par la présence de cobalt au degré d'oxydation +2 dans la structure. Pour le matériau $Li_{2,23}Co_{0,39}N$, une capacité stable de 180 mAh g⁻¹ (0,35 F mol⁻¹) est obtenue et la structure conserve une bonne cristallinité après 10 cycles.



Figure 2 : Courbe de décharge-charge de Li_{3-2x}Co_xN à C/20 dans la fenêtre de potentiel 0,02-1V vs Li⁺/Li et évolution du bilan faradique en fonction du taux de cobalt dans le matériau d'après [8]

Il est possible d'augmenter de façon importante la capacité en étendant la fenêtre de potentiel utilisée au domaine 0,02-1,4V vs Li⁺/Li [2,3,4,6,11,12] (Figure 3). La courbe présente alors un long plateau vers 1-1,1V vs Li⁺/Li uniquement lors de la première charge et des capacités importantes de l'ordre de 760 mAh g⁻¹, c'est à dire largement supérieures à la capacité

théorique du graphite (372 mAh g⁻¹), sont alors obtenues. La structure est alors complètement détruite lors de la première charge. Une intervention des ions N^{3-} dans le processus d'oxydation est alors très probable, expliquant à la fois le bilan et l'effondrement de la structure.



Figure 3 : Courbes galvanostatiques de Li_{2,6}Co_{0,4}N entre 0 et 1,4V vs Li⁺/Li [12]

Cependant, dans cette fenêtre de potentiel, seul Shodai *et al* [11] indiquent avoir obtenu des capacités stables pour les compositions $Li_{2,55}Co_{0,45}N$ et $Li_{2,6}Co_{0,4}N$. Pour d'autres compositions des pertes de l'ordre de 20% sur 20 cycles sont obtenues. D'autres auteurs ayant travaillé dans cette fenêtre de potentiel ne montrent que quelques cycles ou ont observé une décroissance importante de la capacité [5, 7].

Afin de limiter la chute de capacité, Shodai *et al* [11] et Ducros [7] ont oxydé le matériau de façon limité (0,36 F mol⁻¹ pour Li_{2,6}Co_{0,4}N [11] et 0,39 F mol⁻¹ pour le matériau Li_{2,23}Co_{0,39}N [7]) puis le matériau est cyclé dans la fenêtre de potentiel [0,02 - 1,1] ou [0 - 1] V vs Li⁺/Li. Les capacités obtenues sont alors respectivement de 310 mAh g⁻¹ et 335 mAh g⁻¹, soit nettement supérieure à celles obtenues lorsque le matériau n'est pas préalablement oxydé (165 à 180 mAh g⁻¹) tout en gardant une excellente stabilité. Il est donc probable que lors de la première charge les ions cobalt +2 soient oxydés au degré d'oxydation +3. Ce qui permet de mettre en jeu les degrés d'oxydation +1 à +3 des ions cobalt et de quasiment doubler les capacités par rapport au système Co²⁺/Co¹⁺.

Conclusion

La littérature souligne bien l'intérêt des composés de la famille $Li_{3-2x}Co_xN$ dont les données structurales et électrochimiques les plus récentes ont été rapportés dans les travaux de Ducros [7]. Pour le composé le plus performant $Li_{2,61}Co_{0,39}N$, des valeurs de capacités de 180 mAh g⁻¹ ou 310 mAh g⁻¹ sont atteintes dans les fenêtres de potentiel [0,02-1] V et [0,02-1,1] V vs Li^+/Li respectivement.

Cependant les données structurales des matériaux en fonctionnement font défaut et les mécanismes de réactions de décharge-charge également. Enfin, si quelques données précieuses sur le transport ionique des ions Li^+ figurent dans la thèse de Ducros, aucunes données sur les propriétés de transport électronique ne sont disponibles. Cependant la substitution progressive des ions Li^+ par des ions Co^{2+} dans la série $Li_{3-2x}Co_xN$ permet de passer d'un conducteur purement ionique à un conducteur mixte, ce qui confère des propriétés de matériau d'électrode.

Au vu de ces résultats, nous avons porté notre attention sur l'élucidation des mécanismes de réaction *via* l'étude par diffraction des rayons X *in operando* du composé le plus performant (avec un taux de cobalt proche de 0,4 Co par mole de nitrure).

Auparavant, nous montrerons que la détermination des formules chimiques des composés synthétisés dans la série $Li_{3-2x}Co_xN$ est un problème délicat et peut être affinée grâce à une évaluation de la quantité de Li_2O présente *via* des affinements de Rietveld des données RX.

Les propriétés de transport électronique seront ensuite étudiées par spectroscopie diélectrique sur plusieurs compositions.

Enfin, nous tenterons de répondre à la question de la réactivité chimique de ces nitrures vis-àvis de l'air, problème crucial à prendre en compte pour une application future.

2) Synthèse des nitrures cobalt lithiés

Les nitrures de lithium et de cobalt sont synthétisés à partir d'un mélange de poudre de nitrure de lithium Li₃N (Li₃N, Alpha Aesar 99,4%, -60 mesh soit <250µm) et de cobalt (Alpha Aesar 99,8%, 1,6µm). Les poudres sont mélangées dans un mortier en agate. Le mélange des poudres se fait selon la proportion molaire initiale $R = \frac{n_{Co}}{n_{Li_3N}}$ allant de 0 à 0,5.

Les quantités pesées étant déterminées par les formules suivantes :

$$m_{Li_{3}N} = \frac{m_{_{tot}}}{M_{_{Li_{3}N}} + xM_{_{Co}}} * M_{_{Li_{3}N}} \text{ et } m_{_{Co}} = \frac{m_{_{tot}}}{M_{_{Li_{3}N}} + xM_{_{Co}}} * M_{_{Co}}$$

2-1) Conditions expérimentales

Une fois le mélange fait, environ 1g de matière est pressé sous forme de pastille à l'aide d'un moule de 13 mm de diamètre et d'une presse manuelle sous une pression de 5 tonnes par cm². La pastille est alors transférée dans un creuset en alumine à l'intérieur d'un réacteur tubulaire en acier inox. Un autre creuset rempli de mousse de titane (alpha Aesar, 3-19mm, 99,95%) est aussi placé dans le réacteur afin de piéger au mieux les éventuelles traces d'oxygène et d'humidité présentes dans le gaz. Le réacteur fermé hermétiquement est sorti de la boite à gants et le traitement thermique s'effectue à l'aide d'un four tubulaire programmable, le réacteur étant balayé de façon continue par un flux régulier d'azote (0,1 L min⁻¹) (Figure 4).



Figure 4 : Dispositif utilisé pour le traitement thermique

Un système de purge permet d'éliminer l'air présent dans les tuyaux avant d'introduire l'azote dans le réacteur. Le choix de l'azote comme vecteur suit les recommandations de Ducros [7] de même pour la température de palier du traitement thermique de 700°C. Le four est rapidement chauffé jusqu'à 650°C à 5°C min⁻¹, température proche de celle visée. Puis une deuxième montée en température plus lente (1°C min⁻¹) permet d'atteindre la température sélectionnée, 700°C, qui sera maintenue pendant 7 heures. Le refroidissement suit l'inertie du four (Figure 5).



Figure 5 : Evolution de la température lors d'une synthèse à 700°C pendant 8h

Apres refroidissement, le réacteur est finalement réintroduit en boite à gants, la pastille est broyée dans un mortier en agate afin d'obtenir une poudre.

Lors du traitement thermique une partie du lithium s'est évaporé. D'après Ducros *et al* [8], la synthèse suit la réaction suivante :

$$Li_3N + R Co \xrightarrow{N_2} Li_{3-2x}Co_xN$$
 avec $x \le R$

Les analyses par diffraction des rayons X sont réalisées à l'aide d'un porte échantillon étanche (BRUKER réf.A100B33) constitué d'un socle sur lequel vient se visser un dôme plastique. L'échantillon est ainsi en permanence à l'abri de l'air. Le plastique du dôme du porte échantillon est visible sur les diffractogrammes sous la forme d'une large bosse amorphe dans le domaine angulaire 10-30°. Les acquisitions ont été faites en utilisant un diffractomètre

Panalytical XPert Pro équipé d'un détecteur X'Celerator et une longueur d'onde au cobalt $(\lambda_{K\alpha} = 1,789 \text{ Å})$ sur le domaine angulaire 20 20 à 90° par pas de 0,016° pendant 150 s pour des temps complets d'une heure et demi.

Commercialement, Li₃N est vendu comme un mélange de 2 phases, α -Li₃N et β -Li₃N. α -Li₃N est la forme allotropique stable dans les conditions normales de température et de pression. β -Li₃N est une phase haute pression formée sous des pressions supérieures à 1 GPa, cette phase est métastable à température et pression ambiante. A des pressions supérieures à 10 GPa, il existe une autre forme allotropique γ -Li₃N. La structure lamellaire hexagonale de α -Li₃N est montrée sur la Figure 2, les positions atomiques sont données dans le Tableau 4. Le diffractogramme de rayons X de la poudre commerciale est présenté sur la Figure 6. Les phases α -Li₃N et β -Li₃N a quasiment disparu, seuls les pics *100* et *101* sont visibles avec une très faible intensité. La phase β -Li₃N se transforme donc bien en α -Li₃N lors du traitement thermique. Les paramètres de maille de α -Li₃N sont a = 3,66(1) Å et c = 3,87(1) Å, en accord avec les valeurs de la littérature [1]. Par contre une phase indésirable est détectée : Li₂O (pics à 39 et 66°). Cette impureté est produite par réaction de Li₃N avec des traces d'humidité et/ou



Figure 6 : Diffractogrammes de rayons X de Li₃N commercial et traité à 700°C sous flux d'azote.

2-2) Etude structurale des nitrures de cobalt lithiés

La Figure 7 montre les diffractogrammes de rayons X pour différentes compositions $R = \frac{n_{Co}}{n_{Li_3N}}$ de départ et leur comparaison avec celui de Li₃N. Quelque soit le taux de cobalt

dans le mélange, la plupart des pics de diffraction du réseau lamellaire de base α -Li₃N sont conservés avec de légers changements sur leur position ou leur intensité : la symétrie hexagonale et le groupe d'espace P6/mmm sont donc conservés pour toutes les compositions. Pour des compositions de départ de 0,05 ; 0,1 et 0,2 nous retrouvons les raies de diffraction 001, 100, 002, 110, 102, 200 et 112. Avec l'augmentation du taux de cobalt, l'intensité de la raie 001 vers 26° diminue progressivement jusqu'à sa disparition complète pour les compositions R \geq 0,35. D'autre part, avec l'augmentation de la proportion de cobalt dans le mélange, les raies de diffraction 001, 002, 101, 102 et 112 se déplacent vers les grands angles tandis que les raies 100, 110 et 200 se déplacent vers les petits angles. On a donc une diminution du paramètre de maille *c* et une augmentation du paramètre de maille *a* lorsque R augmente. On note aussi la présence systématique de l'impureté Li₂O avec un pic de diffraction à 39°.



Figure 7 : Diffractogrammes de rayons X des nitrures de cobalt et de lithium synthétisés à 700°C pendant 8h sous flux d'azote pour différents mélanges initiaux.

Dans la littérature, les compositions des nitrures de lithium cobalt sont généralement prises par convenance comme étant de type $Li_{3-R}Co_RN$. Seul Ducros *et al* [8] ont procédé à des dosages élémentaires sur une gamme de composition allant de R = 0,1 à 0,6 sans toutefois pouvoir tenir compte de la présence de l'impureté systématique Li_2O . Nous avons donc tenté de déterminer les formules chimiques des échantillons en combinant des affinements par la méthode de Rietveld et des analyses élémentaires par spectroscopie d'absorption atomique. Les affinements permettent d'évaluer la proportion de Li_2O contenue dans l'échantillon et les dosages élémentaires de préciser la quantité de cobalt et de lithium dans les échantillons. Les échantillons sont dispersés dans une petite quantité de carbonate de propylène puis dissous dans de l'acide sulfurique à 1 mol L^{-1} , afin d'éviter des réactions violentes.

Les positions atomiques utilisées pour les affinements sont présentées dans le Tableau 1. La Figure 8 présente la structure des composés de type $Li_{3-2x}Co_xN$: la structure est constituée de couche ABAB, où les couches A sont les plans Li^+/N et les plans B Li^+/Co^{2+} . Les lacunes assurant l'électroneutralité de la maille étant probablement en position 2c dans le plan Li^+/N .

Ion	Position de	Х	У	Z	Taux d'occupation	Rayons ionique
	Wyckoff				(%)	(pm)
N ³⁻	1a	0	0	0	1	171
Li ⁺ (2)	2c	2/3	1/3	0	1-x/2	76
Li ⁺ (1)	1b	0	0	1/2	1-x	76
$Co^{2+}(1)$	1b	0	0	1/2	Х	75

Tableau 1 : Positions de	e Wyckoff occupées	s par les ions constituants les	composés Li _{2 2} .Co.,N d'ar	orès [7]
	,	pur les louis constituints les		



Figure 8 : Structure des nitrures de lithium et de cobalt d'après [7]

A titre d'exemple le résultat d'un affinement est montré sur la Figure 9, les croix qui correspondent au modèle utilisé (Tableau 1), sont superposées au diffractogramme expérimental. La ligne des différences particulièrement plate indique un bon accord entre le modèle et le diffractogramme expérimental. Un encart montre que le pic de Li_2O à 39° est aussi pris en compte.



Chapitre II : Etude structurale et électrochimique des composés Li_{3-2x}Co_xN

Figure 9 : Affinement par la méthode Rietveld sur le produit d'une synthèse avec un mélange initial R = 0,5.

Le Tableau 2 indique les formules déterminées par affinement de Rietveld et dont le taux de cobalt a été vérifié par analyse élémentaire pour une série d'échantillon avec divers rapports initiaux R. Ces compositions ne diffèrent que de quelques pourcent de celles proposées par Ducros *et al* [8].

R	Formule	%massique Li ₂ O	χ^2	wRp (%)	Rp (%)
0,05	Li _{2,89} Co _{0,05} N, 0,034Li ₂ O	2,74	2,79	2,12	1,36
0,1	Li _{2,79} Co _{0,10} N, 0,052Li ₂ O	3,87	1,33	2,38	1,71
0,2	Li _{2,64} Co _{0,18} N, 0,037Li ₂ O	2,57	0,88	2,75	2,14
0,35	Li _{2,33} Co _{0,33} N, 0,085Li ₂ O	4,92	1,09	1,92	1,42
0,5	Li _{2,12} Co _{0,44} N, 0,08Li ₂ O	4,2	2,38	4,07	2,66

 Tableau 2 : Formules chimiques moyennes des nitrures de lithium et de cobalt pour plusieurs mélanges initiaux.

Li₂O étant présent en proportion assez faible dans nos échantillons et essentiellement constitué d'éléments légers, nous avons vérifié la validité de l'utilisation d'affinements

Rietveld par la méthode des ajouts dosés. Pour cela, plusieurs mélanges $Li_{3-2x}Co_xN / Li_2O$ commercial ont été effectué et la quantité de Li_2O a été estimée par des affinements par la méthode de Rietveld. La précision du taux de Li_2O dans l'échantillon est estimée à 10% près. Il est notable que pour un même R initial, le taux de Li_2O varié de 3 à 5% massique d'une synthèse à l'autre.

La Figure 10 montre l'évolution des paramètres de maille pour les synthèses du Tableau 2 et d'autres synthèses dont la composition a uniquement été déterminée par des affinements Rietveld. Selon la composition, on observe une diminution de *c* et une augmentation de *a* lorsque le taux de cobalt augmente. Ces variations sont linéaires et suivent une loi de Vegard comme attendu pour une solution solide. Les compositions et valeurs de paramètre de maille sont proches de celle de la littérature. Ducros *et al* [8] suggèrent que ces évolutions sont dues à la variation de charge de l'inter feuillet où sont positionnés les ions cobalt : lorsque le taux de cobalt augmente, la charge électrostatique de l'inter feuillet augmente, ainsi l'interaction entre les plans Li_2N^- et les plans de $\text{Co}^{2+}/\text{Li}^+$ augmente, les rapprochant et diminuant le paramètre de maille *c*. L'augmentation du paramètre de maille *a* s'expliquant par la formation de lacunes dans les plans Li_2N^- : la répulsion entre les ions N^{3-} du plan augmente et *a* augmente. Il est notable que bien que les ions Co^{2+} et Li^+ aient des rayons ioniques similaires, leur électronégativité est différente. Ainsi on peut calculer le caractère ionique de la liaison Métal-Azote par la formule de Pauling :

 $\% I_{AB} = 100(1 - e^{\frac{-(\Delta \chi_{AB})^2}{4}})$ Avec $\Delta \chi_{AB}$ la différence d'électronégativité entre les atomes A et B Les électronégativités de Pauling étant : $\chi_{Li} = 0.98$; $\chi_{Co} = 1.88$ et $\chi_{N} = 3.04$

La liaison Li-N est majoritairement ionique avec un caractère ionique de 65,4% tandis que la liaison Co-N présente un caractère ionique de 28,6% : la liaison entre les plans est renforcée ce qui contribue à diminuer *c*.



Figure 10 : Evolution du paramètre de maille *a* et *c* en fonction du taux de cobalt dans les nitrures de lithium et de cobalt.



Figure 11 : Cliché MEB d'une poudre de Li_{2,12}Co_{0,44}N

La Figure 11 présente des clichés MEB d'une poudre de $Li_{2,12}Co_{0,44}N$: les particules ont des tailles de 5 à 30 µm avec une morphologie dense.

3) Etude des propriétés de transport électronique

Pour rendre compte du transport de charge dans un matériau, la spectroscopie diélectrique est une technique de choix. Elle permet de mesurer les propriétés diélectriques d'un matériau en fonction de la fréquence. La permittivité et la conductivité sont mesurées pour des fréquences allant de quelques Hz à quelques GHz grâce à des analyseurs de réseaux et d'impédances. Sous l'influence d'un champ électrique, il y aura des fluctuations de densité de charges dans le matériau dues à des transferts de charges (ions et/ou électrons) et à des rotations de dipôles (molécules polaires, groupements polaires). Ces fluctuations se traduisent par des relaxations diélectriques pour des fréquences inférieures à 100 GHz et à des résonnances à partir de l'Infrarouge. La spectroscopie diélectrique (de quelques Hz à quelques GHz) nous permet d'observer le matériau à différentes échelles : depuis l'échantillon dans sa globalité jusqu'aux phénomènes à l'échelle interatomique. L'intérêt des hautes fréquences (c'est-à-dire supérieures à 10^6 Hz) réside tout particulièrement dans la possibilité d'observer les mouvements ioniques ou électroniques les plus rapides. Li₃N est particulièrement connu pour ses excellentes propriétés de conductivité ionique [13,14]. Les nitrures de type Li_{3-2x}Co_xN conservant la structure de Li₃N, des propriétés remarquables de conduction ionique sont attendues. D'autre part l'introduction du cobalt dans la structure est favorable à l'apparition de propriétés de conduction électronique. En effet il suffirait qu'une petite population d'ions Co⁺ existe parmi les ions Co²⁺ pour que des transferts électroniques, ou plus exactement des mouvements de polarons, à travers le matériau soient possibles. La spectroscopie diélectrique devient donc une technique appropriée pour l'étude de ces matériaux.

3-1) Principe théorique

Des explications détaillées sur cette technique sont données en annexe, les grands principes résumés sont présentés ici.

L'application d'une perturbation sous la forme d'un champ électrique à un matériau conducteur non magnétique entraîne en réponse la formation d'une densité de courant et/ou d'une polarisation. La polarisation est proportionnelle au champ électrique qui la crée :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} = \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) \vec{E}$$

 $\stackrel{\nu}{E} Polarisation \qquad \chi Susceptibilité électrique du milieu \qquad \epsilon Permittivité relative du milieu \\ \stackrel{\nu}{E} Champ électrique \qquad \qquad \epsilon_0 Permittivité du vide$

Les phénomènes de polarisation vont être dépendant des variations temporelles du champ électrique. Dans le cas d'un matériau non magnétique et d'un régime harmonique (ou sinusoïdal) nous pouvons définir les paramètres suivants en fonction de la pulsation (ω) ou de la fréquence (f = $\omega/2\pi$) :

- La permittivité $\mathcal{E}(\omega) = \mathcal{E}'(\omega) - i\mathcal{E}''(\omega)$ dont la partie imaginaire représente les pertes diélectriques

- La conductivité $\sigma(\omega) = \sigma'(\omega) - i\sigma''(\omega)$

Chaque phénomène étant associé à une échelle de taille différente, leur relaxation ou leur résonance va être associée à des fréquences caractéristiques nettement séparées les unes des autres. En allant des basses vers les hautes fréquences, quatre phénomènes de polarisation sont généralement observés dans l'ordre suivant (Figure 12) : les polarisations interfaciale, orientationnelle, ionique et électronique.



Figure 12 : Evolution de la permittivité réelle et de la permittivité imaginaire (« pertes diélectriques ») en fonction de la fréquence.

Aux plus basses fréquences, la polarisation est liée à l'existence d'interfaces dans le matériau. Ces interfaces désignant les joints de grains ou encore l'interface entre l'échantillon et les électrodes en contact avec la surface de l'échantillon qui permettent de réaliser la mesure. La polarisation d'orientation concerne les mouvements locaux d'espèces chargées (ions, polarons) ou la réorientation de dipôles (molécules polaires dans un liquide...). Les fréquences de ces phénomènes de relaxation se situent dans le domaine des radiofréquences et des micro-ondes et correspondent au temps mis par les charges ou les dipôles pour retrouver un état d'équilibre.

La polarisation ionique résulte des oscillations du réseau correspondant aux phonons optiques : ce phénomène donne lieu à des résonances dans l'infrarouge.

La polarisation électronique est observée lorsque le nuage électronique d'un atome est déformé ou lors de transitions électroniques interbandes dans les semi-conducteurs. Ce phénomène résonnant s'observe dans le domaine UV-Visible.

A chaque phénomène est associée une fréquence caractéristique selon la taille de l'objet considéré (échantillon, agglomérats, grains) et l'échelle à laquelle on l'observe. Plus un objet est petit, plus sa fréquence caractéristique se situe aux hautes fréquences (Figure 13).



Figure 13 : Fréquences caractéristiques des différents phénomènes de polarisation selon leur taille.

Par ailleurs, plus la mobilité des charges ou des dipôles est élevée, plus sa fréquence caractéristique se situe aux hautes fréquences.

3-2) Modélisation de la permittivité complexe

De façon simple, les phénomènes sont modélisables en utilisant la loi de Debye. Pour chaque phénomène de relaxation on a :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_h + \frac{\varepsilon_b - \varepsilon_h}{1 + (i\omega\tau)}$$

où τ est temps de relaxation et $v_r = (2\pi\tau)^{-1}$ la fréquence de relaxation. ε_b et ε_h sont les valeurs limites de la permittivité pour $\omega \tau \ll 1$ et $\omega \tau \gg 1$ respectivement. La différence entre ces deux valeurs $\Delta \varepsilon = (\varepsilon_b - \varepsilon_h)$ correspond à l'intensité de la relaxation.

Plus généralement, des écarts à l'idéalité sont constatés expérimentalement à cause de l'inhomogénéité du système étudié. Dans ce cas pour un même mécanisme, on observera une distribution de temps (ou de fréquences) de relaxation centrée sur τ (ou v_r) au lieu d'un temps de relaxation unique. La relation de Cole-Cole tient compte de ces écarts :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_h + \frac{\varepsilon_b - \varepsilon_h}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}$$

Quand $\alpha = 0$, on a la relation de Debye pour laquelle il n'y a qu'un temps de relaxation.

La relation de Cole-Cole se représente dans un diagramme de Nyquist par un demi-cercle coupant l'axe des abscisses en ε_h et ε_b , le centre du cercle étant situé en dessous de l'axe des

abscisses au point $\left[\frac{\varepsilon_h + \varepsilon_b}{2}; -\frac{\Delta\varepsilon}{2} \tan\left((1-\alpha)\frac{\pi}{2}\right)\right]$. Au sommet du cercle, la valeur de la

fréquence de relaxation est : $v_r = \frac{\omega_0}{2\pi}$.



Figure 14 : Représentation d'une relaxation dipolaire de permittivité complexe en utilisant la loi de Cole-Cole.

La polarisation de l'échantillon étant représenté par un vecteur, les différents types de polarisations contribuent sous la forme d'une somme vectorielle :

$$\vec{F} = \vec{F}_{int} + \vec{F}_{dip} + \vec{F}_{ion} + \vec{F}_{\ell lec}$$

Les fréquences caractéristiques des polarisations électroniques et ioniques sont trop élevées pour être observables dans la gamme de fréquence utilisée. Ces deux contributions sont alors regroupées pour définir la permittivité hautes fréquences ε_{HF} ou permittivité du réseau ε_{lat} . Dans le cas d'un matériau conducteur, sa conductivité statique σ_{dc} devient une contribution supplémentaire. La permittivité complexe $\varepsilon(\omega)$ d'un conducteur est donc définie par :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{lat} + \sum_{j} \chi_{dip_{j}}(\omega) + \sum_{j} \chi_{int_{j}}(\omega) + \frac{\sigma_{dc}}{i\omega\varepsilon_{0}}$$

Le diagramme de permittivité complexe expérimental est donc l'image de la somme des différentes contributions. Afin d'isoler chaque contribution, nous soustrayons chaque phénomène en commencent par les basses fréquences. Après avoir soustrait toutes les contributions, il ne reste que la permittivité haute fréquence ε_{HF} . Après décomposition du diagramme, la précision sur les différentes contributions est de l'ordre de 10%.



Figure 15 : Diagramme de permittivité complexe d'un matériau conducteur.

Il est possible de modélisé de façon similaire la conductivité et la résistivité complexe.

3-3) Dispositif expérimental

L'expérience consiste à étudier l'interaction d'une onde électromagnétique avec un échantillon. L'onde, de fréquence compriseentre 40 Hz et 10 GHz, émise par un analyseur de réseau ou d'impédance est guidée par un câble coaxial jusqu'à l'échantillon. L'échantillon est une pastille de 3 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur constituée de poudre compactée dont les 2 faces ont été recouvertes de laque d'argent en veillant à ne créer aucun contact métallique entre les faces. Nous avons utilisé un montage dit en réflexion c'est à dire que la pastille est placé au bout d'une ligne coaxiale terminée par un coupe circuit (Figure 16). L'échantillon étant placé devant un plan de réflexion (le court circuit), l'onde va être en partie absorbée par l'échantillon puis réfléchie. Ce sont les caractéristiques de cette onde réfléchie (amplitude, déphasage) qui vont nous renseigner sur les propriétés diélectriques de l'échantillon.



Figure 16 : Porte échantillon pour un montage en réflexion avec une pastille de 3mm de diamètre.

L'interaction entre l'onde et le matériau est définie par un coefficient de réflexion $\Gamma(\omega)$. Avant d'étudier l'échantillon, le coefficient de réflexion du montage dans le plan de référence de phase P est déterminé lors de la calibration faite à l'aide des 3 charges suivantes :

- Circuit ouvert avec $\Gamma(\omega) = 1$
- Court circuit $\Gamma(\omega) = -1$
- Charge adaptée de 50 Ω avec $\Gamma(\omega) = 0$

L'impédance au plan P est calculée à partir de la relation suivante :

$$Z_{P}(\omega) = Z_{0} \frac{1 + \Gamma(\omega)}{1 - \Gamma(\omega)}$$

Afin de couvrir une large bande de fréquences, nous avons utilisé trois appareils (Figure 17) :

- Un analyseur d'impédance Agilent 4294 dans le domaine des basses fréquences de 40 Hz à 110MHz (200 points de mesure) ;

- Un analyseur d'impédance Agilent 4291 dans le domaine des moyennes fréquences de 1
 MHz à 1,8 GHz (200 points de mesure) ;

- Un analyseur de réseaux Agilent PNA E8364B dans le domaine des hautes fréquences de 10
 MHz à 10 GHz (200 points de mesure).


Figure 17 : Montage expérimental avec les 3 analyseurs et le système de refroidissement de l'échantillon.

Afin d'effectuer les mesures les échantillons sont brièvement exposés à l'air. Dès que la pastille est mise en place, une mesure (durée d'une mesure de l'ordre de la minute) est effectuée, puis l'échantillon est refroidi sous flux d'azote sec, obtenu par l'évaporation d'azote liquide, jusqu'à -70° C. Les mesures sont réalisées lors du réchauffement de l'échantillon en diminuant le flux d'azote. Lors du retour à température ambiante, une mesure est réalisée et est comparée avec la mesure initiale. L'évolution de la permittivité réelle et de la conductivité en fonction de la fréquence dans le cas de α -Li₃N est présentée dans la Figure 18. On constate que les 2 mesures ne sont pas superposées aux basses fréquences, cette différence indique une évolution de l'état de surface du matériau ou des interfaces : le flux de gaz étant pratiquement coupé lors de la remontée en température de 0°C à l'ambiante, il est probable que le matériau commence à réagir en surface. Les données hautes fréquences (> 10MHz pour la permittivité réelle et la conductivité) qui sont à peu près superposées, indiquent que le cœur des grains n'a pas subi de modification lors des expériences. Cela justifie donc le fait que les phénomènes de relaxations ayant lieu à l'intérieur des grains sont situés à des fréquences supérieures à 10 MHz.



Figure 18 : Evolution (a) de la permittivité réelle et (b) de la conductivité en fonction de la fréquence : 1^{ere} mesure à température ambiante et dernière mesure après retour à la température ambiante de α -Li₃N.

3-4) Modèle du polaron

Généralement, la conductivité dans les solides est décrite par un simple déplacement d'électrons ou de trous à travers le réseau. Cette approche est inadéquate dans les solides ioniques ou les semi conducteurs polaires à cause des interactions coulombiennes entre les électrons et le réseau. Landau [15] posa la base de la théorie des polarons : une charge comme un électron dans un solide va interagir avec son environnement : un électron va attirer les cations et repousser les anions. La position des ions va alors s'ajuster et une polarisation se forme, centré sur l'électron. L'ensemble formé par l'électron et la polarisation est un polaron.



Figure 19 : Représentation schématique d'un polaron : l'électron attire les cations et repousse les anions.

Le polaron est donc une quasi particule de charge q = -e et de spin $S = \frac{1}{2}$. Il existe deux types de polarons selon la taille de la polarisation : lorsque la taille de la polarisation est inférieure à la distance entre deux sites c'est un petit polaron, autrement c'est un grand polaron. Pour les deux types de polarons, la conductivité est :

$$\sigma = ne\mu = \frac{ne^2 D^*}{kT}$$

e charge des espèces mobiles, *n* concentrations des porteurs de charges, μ mobilité des porteurs de charges, *D** coefficient d'autodiffusion du porteur de charge.

La conduction des petits polarons suit deux régimes : thermiquement activé à haute température (T > T_t) et conduction de bande (effet tunnel) à basse température (T < T_t). La température de transition T_t est située entre $hv_{ph}/4$ et $hv_{ph}/2$ avec v_{ph} la fréquence des phonons LO (Longitudinaux Optiques).

A haute température la conductivité a pour expression :

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_{\sigma}}{kT}\right) P_1(T)$$

 $P_I(T)$ facteur d'adiabadicité et E_{σ} énergie d'activation de la conductivité. A est le facteur préexponentiel proportionnel à n et v_p fréquence de saut exprimée par la relation suivante :

$$v_p = v_{ph} \exp\left(-\frac{E_{\varepsilon}}{kt}\right) P_1(T)$$

 E_{ε} énergie d'activation de la permittivité et v_{ph} fréquence des phonons LO.

La valeur $2E_{\varepsilon}$ est l'énergie de liaison du petit polaron au réseau. Dans la théorie des petits polarons, la distinction est faite entre les sauts adiabatiques (P₁(T) = 1) et les sauts non-adiabatiques (P₁(T) < 1).

Lorsqu'un petit polaron est piégé par une lacune ou un cation l'expression de la conductivité à haute température devient :

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_{\varepsilon} + E_n}{kT}\right) P_1(T)$$

 $2E_n$ est l'énergie d'interaction cation (ou lacune) – électron.

L'énergie d'activation de la conductivité est donc la somme de E_{ε} et E_n . Le nombre de charges mobiles n suit la loi d'Arrhenius :

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)$$

Avec n_0 le nombre total de charges.

A basse température, l'expression de la conductivité est :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)$$

 σ_0 étant le facteur pré exponentiel

Dans le cas des grands polarons, à cause du faible couplage de l'électron avec le réseau, le polaron se comporte comme une quasi-particule libre et suit donc un régime de conduction de bande.

3-5) Résultats expérimentaux

Les mesures ont été effectuées sur les différents compositions : α -Li₃N, Li_{2,9}Co_{0,05}N, Li_{2,8}Co_{0,1}N, Li_{2,64}Co_{0,18}N et Li_{2,12}Co_{0,44}N. Des différences de comportements ont pu être observées pour chaque composition.

3-5-1 α-Li₃N

La conductivité de l'échantillon est déterminée par la conductivité complexe (Figure 20), elle est estimée à 1,37.10⁻⁴ S m⁻¹. La conductivité du grain est estimée à 0,1 S m⁻¹. La différence entre la conductivité de l'échantillon et des grains provient de l'existence des joints de grains.



Figure 20 : Diagramme de conductivité complexe de Li₃N à température ambiante.

La Figure 21 présente l'évolution de $log(\sigma T)$, pour la conductivité de l'échantillon et du grain, en fonction de l'inverse de la température. En considérant une loi d'Arrhenius comme modèle de dépendance thermique de la conductivité nous obtenons des énergies d'activation de 0,22eV pour l'échantillon et 0,19V pour le grain. L'énergie d'activation de l'échantillon étant légèrement supérieure à celle du grain à cause des joints des grains.



 $\label{eq:Figure 21} Figure \ 21: Evolution \ de \ la \ conductivité \ de \ l'échantillon \ (-) \ et \ du \ grain \ (--) \ en \ fonction \ de \ l'inverse \ de \ la \ température, \ log(\sigma T) \ vs \ 1/T.$

La permittivité de α -Li₃N est étudiée par soustraction des différentes contributions, les unes après les autres. La Figure 22 représente les différentes étapes de décomposition du spectre diélectrique dans des diagrammes de type Cole-Cole.

Quatre relaxations ont été mises en évidence. En suivant la corrélation entre les fréquences de relaxation et leurs tailles nous pouvons attribuer le domaine P1 à la polarisation interfaciale Li₃N/Ag. Les interfaces sont normalement modélisées par une droite verticale. La pente de la droite résulte de la présence d'une interface conducteur ionique-métal (électrode quasibloquante), elle peut aussi indiquer la présence de rugosités à l'interface. La relaxation P2 est attribuée à la polarisation des grains avec une fréquence de relaxation basse (4 MHz), le demi cercle présente un profil particulièrement aplati ce qui se traduit par une valeur $\alpha = 0,4$ dans la relation de Cole-Cole : cet effet est dû à une distribution importante de la taille des grains. Les relaxations P3 et P4 respectivement à 50 MHz et 600 MHz correspondent donc à des déplacements par sauts des ions lithium. Dans la littérature, 2 types de mouvements du lithium ont été mis en évidence. Des mesures de conductivité sur des monocristaux [16] ont montré que la conductivité perpendiculaire à l'axe c de la maille (conductivité intraplanaire 2D $\sigma_{\perp c}$ = 1,2.10⁻³ S cm⁻¹) était supérieure à la conductivité selon l'axe c (conductivité interplanaire 1D $\sigma_{l/c}$ = 1,2.10⁻⁵ S cm⁻¹). La relaxation P3, de plus basse fréquence correspond



donc à la conduction la plus lente c'est à dire aux mouvements des ions lithium entre les plans tandis que P4 correspond aux mouvements plus rapides à l'intérieur des plans).

Figure 22 Décomposition du signal obtenu en permittivité complexe dans le plan de Nyquist (+ expérimental, — modélisation) à température ambiante pour α-Li₃N

- (a) spectre expérimental et modèle pour la relaxation P1,
- (b) spectre expérimental après soustraction de P1 modèle pour la relaxation P2
- (c) spectre expérimental après soustraction de P2 modèle pour la relaxation P3
- (d) spectre expérimental après soustraction de P3 modèle pour la relaxation P4

D'après Sarnthein *et al* [17] et Li *et al* [18] les mouvements intraplanaires se déroulent, grâce à la présence de lacunes, dans les plans Li_2N^- de la structure Li_3N tandis que les mouvements interplanaires sont des déplacements d'ions Li^+ d'un plan Li_2N^- vers un autre plan Li_2N^- .

En considérant que la conduction est très majoritairement due aux mouvements intraplanaires, le nombre de charges en mouvement est calculé par la formule suivante :

$$N = \frac{6kT\sigma}{e^2 d^2 2\pi v_{\perp c}}$$

N le nombre de charges mobiles, σ conductivité du grain, e charge de l'électron, $v_{\perp c}$ fréquence des mouvements de lithium intraplanaires, d distance de saut (2,16Å)

Il y a donc N = $5,52.10^{26}$ charges mobiles par m³.

Sachant que la population d'ions Li⁺ dans les plans Li_2N^- est de 4,52.10²⁸ ions par m³. Nous pouvons en déduire qu'il y a environ 1 à 2% de lacunes dans les sites 2c du lithium ce qui

correspond à la quantité de lacunes dans les plans Li_2N^- dû aux défauts cristallins et à la présence d'hydrogène estimé par Schultz *et al* [19].

Les fréquences des contributions et la conductivité du grain sont résumées dans le Tableau 3.

Les fréquences des différentes contributions suivent la loi d'Arrhénius, une énergie d'activation de 0,19eV est trouvée pour les mouvements intraplanaires des ions lithium et 0,28eV pour les mouvements interplanaires (Figure 23).



Figure 23 : Evolution de fréquence des mouvements du lithium interplan (//c)et et intraplan (\perp c) en fonction de l'inverse de la température, log(σ T) vs 1/T.

	Grains	Saut o	Conductivité du grain	
	$v_g(Hz)$	$ u_{l/c} (Hz) $ $ E_{l/c} (eV) $ $ u_{0/c} (Hz) $ Interplan	$ u_{\perp c} (Hz) $ $ E_{\perp c} (eV) $ $ u_{0\perp c} (Hz) $ Intraplan	$ \begin{array}{c} \sigma_{i}(Sm^{-1}) \\ E_{i}(eV) \end{array} \end{array} $
Li ₃ N	4,0x10 ⁶	$5,0x10^{7}$ 0.28 4.1 x10 ¹²	$\begin{array}{r} 6,0x10^8 \\ 0,19 \\ 0,9x10^{12} \end{array}$	0,1 0,19

Tableau 3 : Résumé des valeurs de fréquences, conductivité et énergie d'activation de α-Li₃N.

3-5-2 Li_{2,9}Co_{0,05}N et Li_{2,8}Co_{0,1}N

La Figure 24 présente la décomposition du signal pour $Li_{2,9}Co_{0,05}N$. Cinq contributions dont quatre polarisations sont mises en évidence. Nous retrouvons donc les interfaces en P1. Les fréquences des phénomènes P2 à P4 sont à des fréquences similaires aux contributions identifiées dans Li₃N, , la polarisation des grains en P2 (à 1,8MHz), les mouvements d'ions Li⁺ interplanaires en P3 (20MHz) et les mouvements d'ions Li⁺ intraplanaires en P4 (600MHz). Une nouvelle contribution est mise en évidence à 3GHz, cette valeur de haute fréquence nous indique qu'il s'agit d'un phénomène de plus petite taille ou plus rapide que les contributions déjà identifiées. Cette contribution étant apparue dès l'ajout d'ions cobalt Co²⁺ dans la structure, il s'agit de mouvement d'électrons ou plus précisément de polarons. La conductivité des grains, de 0,2 S m⁻¹, est légèrement supérieure à celle de Li₃N (0,1 S m⁻¹) : la création de lacunes dans les plans azotés en est certainement responsable. Cette valeur reste cependant proche de celle de la conductivité de Li₃N. Les mouvements de polarons sont donc très locaux et les électrons ne peuvent pas traverser entièrement l'échantillon. Le fait que des mouvements de polarons soit possible indique qu'une petite partie des ions cobalt sont au degré d'oxydation +1. Ces matériaux seraient donc de formule :

 $Li_{3-2x+y}Co^{2+}_{x-y}Co^{+}_{y}N$ avec x >> y

La qualité du signal obtenu pour la composition $Li_{2,8}Co_{0,1}N$ n'a pas permis de faire une analyse fine du matériau : seule la valeur de la conductivité de 0,20 S m⁻¹ à température ambiante a pu être extraite.



Figure 24 Décomposition du signal obtenu en permittivité complexe dans le plan de Nyquist (+ expérimental, — modélisation) à température ambiante pour Li_{2,9}Co_{0,05}N

- (a) spectre expérimental et modèle pour la relaxation P1,
- (b) spectre expérimental après soustraction de P1 modèle pour la relaxation P2,
- (c) spectre expérimental après soustraction de P2 modèle pour la relaxation P3,
- (d) spectre expérimental après soustraction de P3 modèle pour la relaxation P4,
- (e) spectre expérimental après soustraction de P4 modèle pour la relaxation P5.

Les fréquences des contributions suivants une loi d'Arrhénius, nous trouvons une énergie d'activation de 0,19eV pour les mouvements d'ions lithum intraplanaires comme pour Li₃N. L'énergie d'activation des polarons est de 0,18eV (Tableau 4).

	Grains	Saut de lithium		Saut de polaron	Conductivité du grain
	$\nu_g(Hz)$	$v_{//c}$ (Hz) $E_{//c}$ (eV) $v_{0//c}$ (Hz) Interplan	$v_{\perp c}$ (Hz) $E_{\perp c}$ (eV) $v_{0\perp c}$ (Hz) Intraplan	$ \begin{array}{l} \nu_{e} \left(Hz \right) \\ E_{e} \left(eV \right) \\ \nu_{0e} \left(Hz \right) \end{array} $	$ \begin{array}{c} \sigma_i \ (S \ m^{-1}) \\ E_i \ (eV) \end{array} $
Li _{2,9} Co _{0,05} N	$2,0x10^{6}$	$2,0x10^7$	$6,0x10^8$	$3,0x10^9$	0,2
		0.31 $6.0x10^{12}$	0,19 $0.9x10^{12}$	0.18 $3.0x10^{12}$	0,19

 $Li_{2,8}Co_{0,1}N$: $\sigma_i = 0.20 \text{ Sm}^{-1}$ à température ambiante

Tableau 4 : Résumé des valeurs de fréquences, conductivité et énergie d'activation de Li_{2,9}Co_{0,05}N.

3-5-3 Li_{2,64}Co_{0,18}N

La conductivité des grains de $Li_{2,64}Co_{0,18}N$ est de 2,9 S m⁻¹ soit une valeur de conductivité 10 fois supérieure aux valeurs de Li_3N et $Li_{2,9}Co_{0,05}N$. Le principal mécanisme de conduction a donc changé : il y a un passage d'une conduction ionique à une conduction électronique (percolation électronique).

La décomposition du spectre diélectrique est présentée sur la Figure 26. Six contributions dont cinq relaxations sont mises en évidence. Nous retrouvons donc en premier la contribution P1 des interfaces matériau/Ag. La deuxième contribution n'avait jusqu'ici pas été observée. Cette contribution peut être liée à la brusque augmentation de la conductivité par rapport à Li₃N et Li_{2,9}Co_{0,05}N. A l'interface entre un semi-conducteur (le nitrure) et un métal (électrode d'argent) se forme une barrière Schottky (Figure 25): une zone de déplétion électronique se forme sur quelques distances interatomiques et la surface du semi conducteur est donc chargée positivement.





Les contributions suivantes P3 à P4 sont à des fréquences similaires aux contributions identifiées dans $Li_{2,9}Co_{0,05}N$: la polarisation des grains en P3 (à 3MHz), les mouvements d'ions Li^+ interplanaires en P4 (70MHz), les mouvements d'ions Li^+ intraplanaires en P5 (500MHz) et les sauts de polarons en P6 (3,7 GHz).



Figure 26 : Décomposition du signal obtenu en permittivité complexe dans le plan de Nyquist (+ expérimental, — modélisation) à température ambiante pour Li_{2,64}Co_{0,18}N

(a) spectre expérimental et modèle pour la relaxation P1,

- (b) spectre expérimental après soustraction de P1 modèle pour la relaxation P2 et P3,
- (c) spectre expérimental après soustraction de P2 et P3 modèle pour la relaxation P4,
- (d) spectre expérimental après soustraction de P4 modèle pour la relaxation P5,
- (e) spectre expérimental après soustraction de P5 modèle pour la relaxation P6.

Les valeurs de conductivité et les fréquences des contributions sont résumées dans le Tableau 5. L'énergie d'activation du mouvement des ions lithium intraplanaires est de 0,2eV et celle des polarons est de 0,18eV.

	Grains	Saut de lithium		Saut de polaron	Conductivité du grain
	v _g (Hz)	$ \begin{array}{l} \nu_{//c} (Hz) \\ E_{//c} (eV) \\ \nu_{0//c} (Hz) \\ Interplan \end{array} $	$v_{\perp c}$ (Hz) $E_{\perp c}$ (eV) $v_{0\perp c}$ (Hz) Intraplan	$ \begin{array}{l} \nu_{e} \left(Hz \right) \\ E_{e} \left(eV \right) \\ \nu_{0e} \left(Hz \right) \end{array} $	$ \begin{aligned} \sigma_{e} (S m^{-1}) \\ E_{e} (eV) \end{aligned} $
Li _{2,64} Co _{0,18} N	$3,0x10^{6}$	$7,0x10^7$	$5,0x10^8$	$3,7x10^9$	2,9
		0.28	0.20	0,18	0,19
		4.7×10^{12}	1.1×10^{12}	$3,7x10^{12}$	

Tableau 5 : Résumé des valeurs de fréquences, conductivité et énergie d'activation de Li_{2,64}Co_{0,18}N.

3-5-4 Li_{2,12}Co_{0,44}N

La conductivité de $Li_{2,12}Co_{0,44}N$ est de 3 S m⁻¹, valeur proche de celle de $Li_{2,64}Co_{0,18}N$. La conductivité étant limitée par le nombre de Co⁺¹ présent dans le matériau, on peut penser que le nombre de Co⁺¹ n'a pas évolué entre les deux compositions.

La décomposition du spectre en diagramme Cole-Cole est présentée sur la Figure 27. Seulement cinq contributions sont identifiées : interface en P1, barrière Schottky en P2, grain en P3 (6MHz), mouvement du lithium intraplanaire (388MHz) et mouvement de polarons en P5 (4,5 GHz). Il manque donc les mouvements de lithium interplanaires : les positions atomiques 1b de l'interfeuillet étant occupé par une quantité importante d'ions Co²⁺ à cette composition, la charge de l'interfeuillet est largement plus positive que dans les compositions moins riches en lithium. L'interfeuillet Li⁺/Co²⁺ agit donc comme une barrière empêchant les mouvements d'ions Li⁺ entre les plans azotés.



Figure 27 : Décomposition du signal obtenu en permittivité complexe dans le plan de Nyquist (+ expérimental, — modélisation) à température ambiante pour Li_{2,12}Co_{0,44}N

(a) spectre expérimental et modèle pour la relaxation P1,

- (b) spectre expérimental après soustraction de P1 modèle pour la relaxation P2 et P3,
- (c) spectre expérimental après soustraction de P2 et P3 modèle pour la relaxation P4,
- (d) spectre expérimental après soustraction de P4 modèle pour la relaxation P5.

Le Tableau 6 résume les fréquences des différentes contributions et la conductivité. Les énergies sont proches de celles déterminées précédemment : 0,21eV pour les mouvements d'ion intraplanaires et 0,18eV pour les mouvements de polarons.

	Grains	Saut de lithium		Saut de polaron	Conductivité du grain
	ν_{g} (Hz)	$v_{l/c}$ (Hz) $E_{l/c}$ (eV) $v_{0l/c}$ (Hz) Interplan	$v_{\perp c}$ (Hz) $E_{\perp c}$ (eV) $v_{0\perp c}$ (Hz) Intraplan	$ \begin{array}{l} \nu_{e} \left(Hz \right) \\ E_{e} \left(eV \right) \\ \nu_{0e} \left(Hz \right) \end{array} $	$ \begin{aligned} \sigma_{e} (S m^{-1}) \\ E_{e} (eV) \end{aligned} $
Li _{2,12} Co _{0,44} N	6,0x10 ⁶		$\begin{array}{r} 3,8x10^{8} \\ 0,21 \\ 1,2x10^{12} \end{array}$	4,5 x10 ⁹ 0,18 4,6x10 ¹²	3 0,19

Tableau 6 : Résumé des valeurs fréquences, conductivité et énergie d'activation de Li_{2,12}Co_{0,44}N.

3-5-5 Conclusion

L'ensemble des données mesurées est regroupé dans le Tableau 7. Le mécanisme de conduction principalement ionique pour Li_3N et $Li_{2,9}Co_{0,05}N$ change pour devenir électronique pour les compositions $Li_{2,64}Co_{0,18}N$ et $Li_{2,12}Co_{0,44}N$ (Figure 28). L'énergie d'activation des mouvements d'ion Li^+ reste constante pour toutes les compositions. L'énergie d'activation des polarons est plus faible que celle des ions Li^+ , ce qui est logique les polarons étant plus mobiles.

La Figure 28 montre clairement que selon la composition nous avons deux types de conductivité. La conductivité est ionique ($\sigma_i = 0,1 \text{ Sm}^{-1} a 0,2 \text{ Sm}^{-1}$) pour les compositions à faible taux de cobalt (Li₃N à Li_{2,8}Co_{0,1}N). Pour des compositions plus riches en cobalt comme Li_{2,64}Co_{0,18}N et Li_{2,12}Co_{0,44}N la conductivité est principalement électronique ($\sigma_i = 3 \text{ Sm}^{-1}$). Il y a donc percolation électronique. Les mouvements de polarons sont possibles par la présence d'une petite population d'ions Co⁺¹ parmi les ions Co²⁺.

Chapitre II : Etu	ide structurale et é	lectrochimique d	les composés	Li _{3-2x} Co _x N
-------------------	----------------------	------------------	--------------	--------------------------------------

	Grains	Saut de lithium		Saut de	Conductivité	
				polaron	du grain	
				1		,
	v_{g} (Hz)	$v_{l/c}$ (Hz)	$v_{\perp c}$ (Hz)	v_{e} (Hz)	$\sigma_i (S m^{-1})$	$\sigma_{\rm e}({\rm S~m}^{-1})$
		E _{//c} (eV)	$E_{\perp c}$ (eV)	$E_{e}(eV)$	E _i (eV)	$\mathbf{E}_{\mathbf{a}}(\mathbf{a}\mathbf{V})$
		$v_{0//c}$ (Hz)	$v_{0\perp c}$ (Hz)	v_{0e} (Hz)		$\mathbf{E}_{e}(\mathbf{ev})$
		Interplan	Intraplan			
Li ₃ N	$4,0x10^{6}$	$5,0x10^7$	$6,0x10^8$		0,1	
		0.28	0,19		0,19	
		$4.1 \mathrm{x10^{12}}$	$0,9x10^{12}$			
Li _{2,9} Co _{0,05} N	$2,0x10^{6}$	$2,0x10^7$	$6,0x10^8$	$3,0x10^9$	0,2	
		0.31	0,19	0.18	0,19	
		$6,0x10^{12}$	$0,9x10^{12}$	$3,0x10^{12}$		
Li _{2,64} Co _{0,18} N	$3,0x10^{6}$	$7,0x10^7$	$5,0x10^8$	$3,7x10^9$		2,9
		0.28	0.20	0,18		0.10
		$4,7x10^{12}$	$1,1x10^{12}$	$3,7x10^{12}$		0,19
Li _{2,12} Co _{0,44} N	$6,0x10^{6}$		$3,8x10^8$	$4,5 \times 10^9$		3
			0,21	0,18		0.10
			$1,2 \times 10^{12}$	$4,6x10^{12}$		0,19

 $Li_{2,8}Co_{0,1}N$: $\sigma_i = 0.20 \text{ Sm}^{-1}$ à température ambiante





Figure 28 : Conductivité du grain en fonction du taux de cobalt dans l'échantillon.



Figure 29 : Evolution de la fréquence (a) des mouvements du lithium intraplanaire (b) des électrons en fonction de l'inverse de la température.

Le Tableau 7 et la Figure 29 permettent de voir que les différents mouvements de charges ont une énergie d'activation indépendante de la composition de l'échantillon.

L'énergie d'activation en fonction de la fréquence pour chaque relaxation est présentée sur la Figure 30. Nous observons donc une dépendance linéaire qui permet de déterminer le facteur pré-exponentiel moyen $v_0 = 2,12.10^{12}$ Hz, cette fréquence correspond à des vibrations du réseau (phonon). Les différents mouvements de charges sont conditionnés par les vibrations du réseau ce qui s'explique par les interactions existantes entre le réseau et les charges : les ions Li⁺ font parti du réseau et les polarons sont une déformation locale du réseau.



Figure 30 : Energie d'activation en fonction de la fréquence de relaxation à 293K, détermination du facteur pré-exponentiel $v_0=2,12 \ 10^{12}$ Hz

4) Etude des propriétés électrochimiques de Li_{2,12}Co_{0,44}N

Des études précédentes [7,8] ont montré que les capacités spécifiques les plus importantes étaient obtenues pour des compositions riches en cobalt, nous avons donc concentré cette étude sur la composition $Li_{2,12}Co_{0,44}N$. Selon la fenêtre de potentiel choisie, différents comportements ont pu être observés.

Les études électrochimiques ont été menées en cellules à deux électrodes de type pile bouton (CR 2025). L'électrolyte est une solution à 1 mol L⁻¹ de LiPF₆ dans un mélange d'éthylène carbonate (EC), diethyl carbonate (DEC) et de diméthyl carbonate (DMC) en proportion volumique 1:1:1. Un disque de lithium est utilisé comme électrode de référence et électrode négative. L'électrode de travail est une électrode composite sous forme de « latex ». Le latex est composé du matériau étudié, de noir d'acétylène qui sert à améliorer la conduction électronique et de Téflon (polytétrafluoroéthylène, PTFE), liant polymère qui sert à améliorer la tenue mécanique de l'électrode. Les proportions du latex sont 70% massique de matière active, 22% de noir d'acétylène et 8% de PTFE. Le latex est pressé sur une grille en cuivre (14 mm de diamètre, 0,2 mm d'épaisseur) qui sert de collecteur de courant. Les régimes donnés C/y correspondent à l'application d'un courant constant permettant d'atteindre un bilan faradique de 1 F mol⁻¹ en y heures.

La Figure 31 présente les diffractogrammes de rayons X de la poudre de $Li_{2,12}Co_{0,44}N$ et d'une électrode (latex pressé sur une grille de cuivre). On voit que lors de la fabrication du latex les raies *100* et *200* se sont décalées vers les grands angles et que la raie *102* s'est décalée vers les petits angles. De telles évolutions sont visibles sur les diffractogrammes, présentés par Takeda *et al* [2] dans le cas d'un nitrure de cobalt-lithium oxydé par une solution iodé I₂-CH₃CN. Le matériau a donc subi une légère oxydation. Les paramètres de mailles sont alors a = c = 3,704 Å contre a = 3,73 Å et c = 3,65 Å pour le matériau initial. L'évolution de ces paramètres de mailles n'est pas compatible avec celle vue lors de la substitution des ions Li⁺ par les ions Co²+ lors de la synthèse (Figure 10). Ces variations respectivement de 0,7 et 1,5% indiquent certainement une modification du squelette azoté avec un départ d'une petite quantité d'azote (et d'ions Li⁺ pour compenser les charges) conduisant à un composé du type :

$$Li_{2,12-3z}Co_{0,44}N_{1-z}$$
 avec z petit.



Figure 31 : Diffractogrammes de rayons X de la poudre et de l'électrode de Li_{2,12}Co_{0,44}N.

4-1) Etude de Li_{2,12}Co_{0,44}N dans la fenêtre de potentiel [0,02 – 2] V

La Figure 32a montre les courbes galvanostatiques de $Li_{2,12}Co_{0,44}N$ dans la fenêtre [0,02 - 2] V à un régime de C/20. Le matériau est d'abord réduit jusqu'à 0,02V en une étape pour un bilan faradique de 0,57 F mol⁻¹ qui comprend l'insertion du lithium dans les lacunes et la formation de la SEI en une étape centrée autour de 0,5 V vs Li⁺/Li. Lors de la première oxydation le matériau s'oxyde tout d'abord sur 0,42 F mol⁻¹ lors d'une étape centrée sur 0,6 V vs Li⁺/Li. L'oxydation se poursuit par une étape sous forme de plateau à 1V, ce plateau représente une capacité importante de l'ordre de ~800 mAh g⁻¹ (~1,5 F mol⁻¹). Au deuxième cycle, l'allure du cycle a drastiquement changée, la réduction se fait en 2 étapes à 0,35 et 0,15V vs Li⁺/Li avec des bilans respectifs de 1,54 et 0,54 F mol⁻¹, la capacité complète de la réduction est alors de 1000 mA h g⁻¹. La deuxième oxydation se fait aussi en 2 étapes autour de 0,8 et 1,2 V vs Li⁺/Li, nous avons donc une différence de potentiel entre décharge et charge de l'ordre de 500 mV malgré un régime lent de C/20. En dépit de ces changements

d'allures importants entre le cycle 1 et 2, la capacité spécifique de 1000 mA h g⁻¹ est conservée lors du cycle 2. Un tel bilan en oxydation ne peut pas s'expliquer uniquement par l'oxydation des ions cobalt, il y a donc certainement une participation des ions N^{3-} au processus de charge.

Cependant lors des 20 premiers cycles 25% de la capacité est perdue et à nouveau 25% entre les cycles 20 et 100. On perd donc la moitié de la capacité sur 100 cycles (Figure 32b) et il ne semble pas y avoir de stabilisation. Cette baisse de capacité est comparable à celle observée par Sun *et al* [5] et Ducros [7].



Figure 32 : a) Courbes galvanostatiques de $Li_{2,12}Co_{0,44}N$ à régime C/20 dans la fenêtre de potentiel [0,02 - 2] V vs Li⁺/Li b) Evolution du bilan faradique et de la capacité spécifique en fonction du nombre de cycle.

La Figure 33 montre les diffractogrammes de rayons X du matériau avant cyclage et après 100 cycles dans la fenêtre 0,02-2V vs Li⁺/Li. La structure initiale du matériau a visiblement été complètement détruite lors du cyclage, seules les raies de diffraction associées à la grille de cuivre sont intenses, le pic de diffraction de Li₂O à 39° est aussi visible, à 32,5° un reste du pic *100* du nitrure est visible. Ce qui correspond bien aux observations [3,4,6,7,10,11,12] qui

ont montré que lors de la première oxydation le plateau à 1V correspondait à la destruction de la structure du matériau. Lorsque les ions N^{3-} sont oxydés la structure est irrémédiablement détruite.



Figure 33 : Diffractogrammes de rayons X du latex comportant Li_{2,12}Co_{0,44}N pressé sur une grille de cuivre, au départ et après 100 cycles à C/20 entre 0,02 et 2V vs Li⁺/Li.

4-2) Etude de Li_{2,12}Co_{0,44}N dans la fenêtre de potentiel [0,02 – 1] Vi

4-2-1 Fenêtre [0,02-1] V stricte

Afin de limiter la perte de capacité nous avons réduit la fenêtre de potentiel pour éviter l'amorphisation se produisant à 1V vs Li⁺/Li. La Figure 34a montre l'allure des courbes galvanostatiques de $Li_{2,12}Co_{0,44}N$ dans la fenêtre [0,02 - 1] V à un régime de C/20. Le matériau est d'abord réduit jusqu'à 0,02V pour un bilan faradique de 0,62 F mol⁻¹ qui comprend l'insertion du lithium dans les lacunes et la formation de la SEI en une étape centrée autour de 0,5 V vs Li⁺/Li. La première oxydation se fait aussi en une étape centrée sur

0,7 V vs Li⁺/Li pour un bilan de 0,39 F mol⁻¹. Au deuxième cycle on retrouve les étapes vues au premier cycle mais sans la capacité supplémentaire de la SEI, le bilan faradique en réduction est alors de 0,39 F mol⁻¹ (200 mA h g⁻¹) : cette capacité est bien réversible. Au cours de la réduction le Co²⁺ est donc probablement réduit en Co⁺. Ducros *et al* [8] proposent que l'insertion des ions Li⁺ se déroule dans les lacunes 2c (dans le plan azoté) selon la réaction suivante :

$$Li_{2,12}Co^{2+}_{0,44}[]_{0,44}N + zLi^{+} + ze^{-} \Leftrightarrow Li_{2,12+z} Co^{2+}_{0,44-z}Co^{+}_{z}[]_{0,44-z}N$$

De plus lors des cycles suivants (Figure 34), l'allure du signal reste inchangée et la capacité est parfaitement stable sur 100 cycles avec une différence de potentiel entre de la réduction et l'oxydation limitée à 90 mV.



Figure 34 : a) Courbes galvanostatiques de Li_{2,12}Co_{0,44}N à régime C/20 dans la fenêtre de potentiel 0,02-0,98V vs Li⁺/Li b) Evolution du bilan faradique et de la capacité spécifique en fonction du nombre de cycles.



Figure 35 : a) Courbes galvanostatiques de Li_{2,12}Co_{0,44}N à régime C/10, C/5, C/2 et C dans la fenêtre de potentiel 0,02-0,98V vs Li⁺/Li b) Evolution du bilan faradique et de la capacité spécifique en fonction du nombre de cycle pour les différents régimes.

La Figure 35 montre l'allure des cycles typiques pour différents régimes de C/10 à C. Le bilan faradique de 0,36 F mol⁻¹ (178 mAh g⁻¹) à régime C/10 diminue lorsque le régime augmente : 0,34 F mol⁻¹ (164 mAh g⁻¹) à C/5, 0,28 F mol⁻¹ (138 mAh g⁻¹) à C/2 et 0,17 F mol⁻¹ (81 mAh g⁻¹). Ces valeurs sont légèrement supérieures à celles de Ducros *et al* [8] à faibles régimes (C/10) et nettement supérieures pour les régimes plus élevées, sans doute à cause des technologies différentes utilisées (pile bouton au lieu de cellule Swagelok). Les capacités obtenues sont stables à C/5 malgré l'utilisation de plus fort courant pendant quelques cycles. L'hystérésis de potentiel entre charge et décharge augmente fortement selon le régime utilisé : 90 mV à C/10, 120 mV à C/5, 210 mV à C/2 et 380 mV à régime C.



Figure 36 : Diffractogrammes de rayons X du latex comportant $Li_{2,12}Co_{0,44}N$ pressé sur une grille de cuivre, au départ et après 50 cycles à différents régimes et après 100 cycles à C/20 entre 0,02 et 0,98V vs Li^+/Li .

La Figure 36 présente les diffactogrammes de rayons X avant cyclage et après les cycles présentés précédemment. Que se soit après 50 cycles à différents régimes ou 100 cycles à C/20, on retrouve tous les pics de diffraction initiaux avec des intensités similaires. De même les paramètres de mailles a et c restent constant avec des valeurs de 3,704Å. Ces résultats

indiquent que la structure du matériau n'a pas été affectée par l'insertion/désintertion du lithium lors de cyclage relativement long ou sous des densités de courants importantes.

4-2-2 Domaine de potentiel [0,02-1] V Li⁺/Li avec une étape d'oxydation supplémentaire

Ducros [7] et Shodai *et al* [11] ont montré qu'il était possible d'augmenter la capacité du matériau et de garder la stabilité aux cours des cycles par une oxydation partielle du plateau à 1V tout en gardant la fenêtre de potentiel limité (0,02-1,1V vs Li⁺/Li [7] et 0-1V vs Li⁺/Li [11]). L'idée est de mettre en jeu un degré d'oxydation supplémentaire du cobalt en oxydant les ions Co^{2+} en Co^{3+} . Ce qui permet au final de mettre en jeu les degrés d'oxydation des ions cobalt de +1 à +3 et de doubler théoriquement la capacité par rapport à l'utilisation stricte de la fenêtre de potentiel [0,02-1] V vs Li⁺/Li.

Au régime C/10, nous avons pu montrer que le bilan faradique était de 0,35 F mol⁻¹ pour le composé $Li_{2,12}Co_{0,44}N$ entre 0,02 et 1 V vs Li^+/Li . Nous avons donc réduit le matériau puis oxydé sur le double de cette valeur puis conservé la fenêtre de [0,02 - 1] V vs Li^+/Li aux cycles suivants.

La Figure 37a montre les cycles galvanostatiques dans la fenêtre de potentiel [0,02 - 1] V. Au cours du premier cycle le matériau est réduit et la SEI formée. Lors de la première oxydation la moitié du bilan correspond à la désinsertion du lithium inséré pendant la réduction, l'autre moitié à l'oxydation des ions Co²⁺ en Co³⁺ au niveau du plateau à 1V. Aux cycles suivants, pour éviter le phénomène d'oxydation situé à 1V vs Li⁺/Li la fenêtre de potentiel est limité entre 0,02 et 1V vs Li⁺/Li. Au deuxième cycle, on observe une capacité importante de 0,75 F mol⁻¹ (375 mA h g⁻¹), il est possible que la SEI continue de se former lors du cycle 2 vu que l'oxydation n'est pas complètement réversible. La réduction se produit en deux étapes : une étape entre 1 et 0,4 V vs Li⁺/Li et une autre étape entre 0,4 V et 0,02 V vs Li⁺/Li. L'oxydation se produit en une seule étape vers 0,7 V vs Li⁺/Li. La capacité se stabilise rapidement à 0,65 F mol⁻¹ (315 mA h g⁻¹) puis décroît très lentement dans les cycles suivants avec une hystérésis de 215 mV. La perte de capacité après 100 cycles est de l'ordre de 8% (Figure 37b). Au final l'étape supplémentaire d'oxydation permet d'accroître significativement la capacité

spécifique de 200 à 300 mAh g⁻¹ avec une durée de vie satisfaisante.



Figure 37 : a) Courbes galvanostatiques de Li_{2,12}Co_{0,44}N à régime C/20 dans la fenêtre de potentiel [0,02-0,98] V vs Li⁺/Li, la première oxydation vaut 0,7 F mol⁻¹

b) Evolution du bilan faradique en fonction du nombre de cycle

La Figure 38 présente les diffractogrammes de rayons X du matériau avant et après 100 cycles. Après cyclage, les raies de diffractions du matériau d'origine sont toujours présentes aux mêmes angles indiquant qu'il n'y pas eu de variation des paramètres de maille. Au final le réseau du matériau hôte semble intact si l'on excepte une simple baisse d'intensité des raies.



Figure 38 : Diffractogrammes de rayons X du latex comportant Li_{2,12}Co_{0,44}N pressé sur une grille de cuivre, au départ et après 100 cycles à C/20 dans la fenêtre [0,02 – 0,98] V vs Li⁺/Li.

5) Etude de la réponse structurale de Li_{2,12}Co_{0,44}N en fonctionnement

Nous avons pu voir qu'après de nombreux cycles dans la fenêtre de potentiel [0,02-1] V, la cristallinité du matériau était conservée. L'évolution structurale de la maille lors de l'insertion-désinsertion du lithium dans les nitrures de lithium cobalt est particulièrement méconnue : seul Ducros *et al* [8] indique que le volume de la maille varie de l'ordre de seulement 1%.

Afin d'étudier les variations structurales intervenant au cours des cycles, une cellule électrochimique permettant d'enregistrer des diffractogrammes de rayons X du matériau en cours de fonctionnement a été développée au GESMAT.

Cette cellule DRX *in operando* est composée d'une partie « négative » et d'une partie « positive ». Le capot supérieur (partie positive, Figure 39a) dispose d'un creux dans lequel vient se loger une fenêtre de béryllium transparente aux rayons X et les joints assurant l'étanchéité de la cellule, l'électrode étudiée est en contact direct avec la fenêtre de béryllium qui sert également de collecteur de courant de l'électrode positive. Le capot supérieur et la partie inférieure sont serrés par des vis métalliques, l'isolation électrique étant assurée par la présence de manchons en PTFE au niveau du capot inférieur (Figure 39b). Des séparateurs de type papier Whatmann imbibés d'électrolyte sont placés entre les électrodes.



Figure 39 : a) Face intérieure du capot supérieur b) Face extérieure du capot inférieur c) Vue de dessus de la cellule sans les vis d) Vue latérale de la cellule sans les vis.

5-1) Analyse in operando dans la fenêtre [0,02-1] V vs Li⁺/Li

Les diffractogrammes ont été acquis via la séquence suivante : 10 minutes d'acquisition – 10 minutes de pause, le régime utilisé est C/20 en commençant par la réduction. Le bilan faradique progresse donc de seulement 0,0083 F mol⁻¹ entre le début et la fin de l'acquisition

d'un diffractogramme. Du fait de la formation de SEI lors du premier cycle, les acquisitions RX ont été faites seulement à partir du deuxième cycle. La Figure 40 montre les cycles 2 et 3 pendant lesquels ont été enregistrés les diffractogrammes de rayons X. Le bilan faradique du deuxième cycle est de 0,38 F mol⁻¹, et de 0,36 F mol⁻¹ au troisième cycle, ce qui est proche de ceux observés en pile bouton. Les signatures obtenues avec cette cellule sont donc représentatives du comportement électrochimique du matériau.



Figure 40 : Cycle 2 et 3 de Li_{2,12}Co_{0,44}N en utilisant la cellule RX *in situ*.

L'ensemble des diffractogrammes est présenté sur la Figure 41. En plus des raies de diffraction du matériau, on note les pics de la grille de cuivre (51 et 59°) et ceux de la fenêtre en béryllium (54 ; 60° et 62,5°).



Figure 41 : Ensemble des diffractogrammes de rayons X collectés lors des cycles 2 et 3.

Pour une meilleure visibilité de l'évolution des pics de diffraction, la Figure 42 montre un zoom des domaines angulaires $30-46^{\circ}$ (pics *100* et *101*) et 66-70° (pics *200* et *102*).

Lors de la réduction les pics 100 et 200 se déplacent progressivement vers les petits angles ce qui traduit une augmentation continue du paramètre de maille a. Dans le même temps, la raie 101 reste relativement fixe, tandis que la raie 102 se déplace vers les grands angles. Ces raies étant dépendantes à la fois des paramètres de maille a et c, on en déduit que c se contracte progressivement, ce qui est confirmé par le déplacement de la raie 002 vers les grands angles (Figure 41).



Figure 42 : Zoom des diffractogrammes de rayons X des domaines angulaires 30-46° et 66-70°.

La Figure 43a montre l'évolution des paramètres de maille *a* et *c* plus en détail. Le paramètre de maille *a* augmente et *c* décroît de façon continue sur les 2/3 de la réaction (0,25 F mol⁻¹), ensuite *a* se stabilise à 3,746 Å et *c* à 3,666 Å. A l'oxydation, les paramètres de mailles *a* et *c* restent stables durant 0,1 F mol⁻¹ avant de décroître pour *a* et augmenter pour *c* en suivant la même pente que lors de la réduction et ainsi retrouver leurs valeurs initiales en fin cycle. Il est notable que les changements d'évolution des paramètres de mailles (évolution linéaire et stabilité) se traduisent bien par des changements de pente sur la courbe galvanostatique : une

pente plus importante est observée en fin de réduction (bilan faradique > 0,25 F mol⁻¹) lorsque les paramètres de maille sont stables. L'amplitude de variation maximale des paramètres de maille *a* et *c* ne dépasse pas 1%. Les variations des paramètres de mailles sont nettement moins importantes que celles induites lors de la substitution des ions Li⁺ par les ions Co²⁺ lors de synthèse : *a* augmentait alors de 1,6% et *c* diminuait de 5,7%. Lors de l'oxydation, le volume de la maille augmente de 43,98 Å³ à 43,60 Å³ soit une variation de volume de 1,5%. Une évolution similaire est observée au cycle suivant, preuve de l'excellente réversibilité du processus. Cette faible variation de volume est similaire à celle observé par Ducros *et al* [8] et explique que le matériau conserve une excellente cristallinité et stabilité de la capacité après de nombreux cycles.



Figure 43 : a) Evolution des paramètres de mailles a et c lors des cycles 2 et 3 b) Evolution du volume de la maille.

L'hypothèse la plus naturelle pour expliquer le comportement de solution solide sur la majorité de la réaction est de considérer que l'insertion des ions Li⁺ se produit dans les lacunes 2c dans les plans azotés.

Pour la partie où les paramètres de mailles sont stables, nous pouvons penser que c'est relié à l'insertion dans les lacunes créées lors de l'oxydation chimique observée sur la Figure 31 : un départ d'azote et des ions Li⁺ associés afin de garder l'équilibre des charges peut être à l'origine de lacunes. Si ces lacunes sont crées en position 1b (interfeuillet Li/Co) alors l'insertion des ions Li⁺ dans ces lacunes à la réduction est envisageable. D'une part l'insertion d'ions Li⁺ dans un plan déjà chargé positivement va se faire plus difficilement et donc à un potentiel plus bas ce qui correspond à la pente plus importante de la courbe galvanostatique en fin de réduction. D'autre part avec l'insertion des ions Li⁺ dans les lacunes 1b (et la réduction des ions Co²⁺ en Co⁺), le plan Li/Co garde une charge constante. Les interactions entre les plans restent les mêmes ce qui conduit à la stabilité des paramètres de mailles observés. Compte tenu du bilan faradique de 0,1 F mol⁻¹ de cette étape, nous pouvons donc penser que nous avons Li_{2,12-3z}Co_{0,44}N_{1-z} avec z $\approx 0,033$.

Nous proposons, pour la première étape, donc la réaction suivante :

$$(Li_{0,46})_{1b}(Li_{1,56})_{2c}(Co^{2+}_{0,44})_{1b}([]_{0,1})_{1b}([]_{0,44})_{2c}N_{0,96} + xLi^{+} + xe^{-} \rightarrow$$

$$(\text{Li}_{1,46})_{1b}(\text{Li}_{0,56+x})_{2c}(\text{Co}^{2+}_{0,44-x})_{1b}(\text{Co}^{+}_{x})_{1b}([]_{0,1})_{1b}([]_{0,44-x})_{2c}\text{N avec } x \le 0,25$$

Et pour la deuxième étape :

$$(Li_{0,46})_{1b}(Li_{1,56+x})_{2c}(Co^{2+}_{0,44-x})_{1b}(Co^{+}_{x})_{1b}([]_{0,1})_{1b}([]_{0,44-x})_{2c}N+yLi^{+}+ye^{-} \rightarrow (Li_{0,46+y})_{1b}(Li_{1,56+x})_{2c}(Co^{2+}_{0,44-x}\cdot y)_{1b}(Co^{+}_{x+y})_{1b}([]_{0,1-y})_{1b}([]_{0,44-x})_{2c}N \text{ avec } y \le 0,1$$

5-2) Analyse in operando dans la fenêtre [0,02-1] V vs Li⁺/Li avec une étape oxydation supplémentaire

Le matériau restant cristallisé lors de l'insertion/désinsertion du lithium, nous avons étudié l'évolution structurale par diffraction *in-operando* de la même façon que précédemment. L'oxydation partielle du plateau à 1 V vs Li⁺/Li jouant vraisemblablement un rôle important, nous avons commencé par oxyder le matériau sur 0,35 F mol⁻¹ puis cyclé dans la fenêtre de potentiel 0,02-0,98 V vs Li⁺/Li. Sur la Figure 44, on voit que le bilan faradique de la deuxième oxydation est de 0,62 F mol⁻¹, valeur conservée aux cycles suivants et égale aux valeurs observées précédemment en pile bouton.



Figure 44 : Courbes galvanostatiques de Li_{2,12}Co_{0,44}N à régime C/20 dans la fenêtre de potentiel [0,02 - 0,98] V vs Li⁺/Li, la première oxydation vaut 0,35 F mol⁻¹ en utilisant la cellule RX *in situ*.

L'ensemble des diffractogrammes de rayons X est présenté sur la Figure 45. En plus des raies de diffractions du matériau, on note les pics de la grille de cuivre (51 et 59°) et ceux de la fenêtre en béryllium (54 ; 60° et 62,5°).

L'oxydation préalable jouant un rôle primordial, nous la présenterons en premier puis viendront la description des 2 cycles suivants.




2.



5-2-1 L'oxydation préalable

Figure 46 : Zoom des diffractogrammes de rayons X enregistrés lors de la première oxydation sur les domaines angulaires 30-45° et 66-70°.

La Figure 46 présente les diffractogrammes enregistrés lors de la première oxydation. La position des différents pics du matériau reste constante : il n'y a donc pas de variation des paramètres de maille. L'évolution de l'aire des raies de diffraction *100* et *101* pendant l'oxydation est montrée sur la Figure 47 : l'intensité de la raie *100* diminue linéairement avec l'avancée de l'oxydation (perte d'intensité d'environ 30% après 7h (0,35 F mol⁻¹). Une baisse est aussi observée pour la raie *101* bien que les données soient particulièrement dispersées. Il y a donc bien des changements structuraux induits par l'extraction des ions Li⁺.



Figure 47 : Evolution de l'aire des pics 100 et 101 lors de la première oxydation.

L'extraction électrochimique peut engendrer des lacunes soit en site 1b (plan Li/Co) soit en 2c (plan de l'azote). Des simulations sont présentées sur la Figure 48, où l'on a créé 0,35 lacunes dans le composé $Li_{2,12}Co_{0,44}N$ en position 1b ou en 2c. Lorsque les lacunes sont créés en 2c la simulation indique une augmentation de 2% de la raie *100* et une diminution de 15% de la raie *101*. Si les lacunes sont créées en 1b, la simulation indique une baisse notable de l'intensité des raies : 14% pour la raie *100* et 25% pour la raie *101*. Les résultats de cette simulation permettent de proposer une extraction préférentielle des ions Li⁺ des sites 1b. D'autre part dans ce cas lorsqu'un lithium est arraché au plan, un cobalt 2+ s'oxyde en 3+. De ce fait la charge globale du plan Li/Co reste constante, et les interactions électrostatiques entre les plans également. Ce mécanisme devrait se traduire par une stabilité des paramètres de maille lors de l'extraction du lithium, en accord avec ce qui est observé sur la Figure 46. Il y a donc extraction des ions Li⁺ depuis les sites 1b du plan Li/Co selon la réaction :

$$(\text{Li}_{0,56})_{1b} (\text{Li}_{1,56})_{2c} (\text{Co}^{2+}_{0,44})_{1b} ([]_{0,44})_{2c} \text{N} \rightarrow$$
$$(\text{Li}_{0,56-y})_{1b} (\text{Li}_{1,56})_{2c} (\text{Co}^{2+}_{0,44-y})_{1b} (\text{Co}^{3+}_{y})_{1b} ([]_{0,44})_{2c} ([]_{y})_{1b} \text{N} + y \text{Li}^{+} + y \text{e}^{-} \text{ avec } y \leq 0,35$$



Figure 48 : Simulation de l'intensité des raies de diffraction 100 et 101 lorsque 0,35 lacunes sont crées dans Li_{2,12}Co_{0,44}N en position 2c ou 1b.

5-2-2 Cycles 1 et 2 après l'oxydation préalable

L'évolution des paramètres de maille *a* et *c* est représentée pour les cycles 1 et 2 sur la Figure 49. Dans un premier temps lors de la réduction, les raies *100*, *110* et *200* se déplacent vers les petites angles donc *a* va croître tandis que les raies *002* et *102* se déplacent vers les grands angles : *c* se contracte. Dans un second temps, toujours lors de la réduction, les paramètres de mailles *a* et *c* se stabilisent jusqu'à la fin de la réduction avec a = 3,751 Å et c = 3,665 Å. Lors de l'oxydation, on observe une seule évolution : *a* diminue et *c* augmente.

Un phénomène particulier et reproductible dans l'évolution du paramètre de maille c est visible : une légère augmentation puis diminution au début de la réduction, et inversement à la fin de l'oxydation.



Figure 49 : Evolution des paramètres de mailles a et c lors des cycles décrit sur la Figure 44

La réduction se déroule en deux étapes, de façon similaire aux évolutions observées dans la fenêtre [0,02-1] V. Ainsi dans un premier temps *a* va augmenter jusqu'à la valeur a = 3,751 Å et *c* diminuer jusqu'à c = 3,665 Å sur 0,25 F mol⁻¹ au cycle 2. Ce qui suggère que le même mécanisme est à l'œuvre dans les deux cas : nous avons donc dans un premier temps un remplissage préférentiel des lacunes 2c situées dans les plans azotés :

$$(Li_{0,21})_{1b} (Li_{1,56})_{2c} (Co_{0,44})_{1b} ([]_{0,44})_{2c} ([]_{0,35})_{1b} N + xLi^{+} + xe^{-}$$
$$\rightarrow (Li_{0,21})_{1b} (Li_{1,56+x})_{2c} (Co_{0,44})_{1b} ([]_{0,44-x})_{2c} ([]_{0,35})_{1b} N \text{ avec } x \le 0,25$$

Dans un deuxième temps, les paramètres de maille a et c restent stables sur 0,35 F mol⁻¹. Logiquement, cela correspond à l'insertion du lithium dans les lacunes en sites 1b (dans l'inter feuillet Li/Co). De façon similaire à la première extraction du lithium, lors de l'insertion des ions Li⁺ dans les lacunes du plan Li/Co (sites 1b), la charge du plan reste constante du fait de la réduction des ions Co²⁺ en ions Co¹⁺. Les interactions électrostatiques entre les plans restent les mêmes, ce qui se traduit par une stabilité des paramètres de maille. La réaction est la suivante :

$$(\text{Li}_{0,21})_{1b}(\text{Li}_{1,56+x})_{2c}(\text{Co}_{0,44})_{1b}([]_{0,44-x})_{2c}([]_{0,35})_{1b}\text{N}+z\text{Li}^{+}+z\text{e}^{-}$$
$$\rightarrow(\text{Li}_{0,21+z})_{1b}(\text{Li}_{1,56+x})_{2c}(\text{Co}_{0,44})_{1b}([]_{0,44-x})_{2c}([]_{0,35-z})_{1b}\text{N} \text{ avec } z \leq 0,35$$

Lors de l'oxydation, dans le cas où une oxydation préalable a eu lieu, on observe une seule évolution : a diminue et c augmente jusqu'à retrouver la même valeur initiale de 3,70 Å. La création des lacunes se produit donc de façon indistincte.

6) Réactivité à l'air

L'étude de la réactivité chimique de ces matériaux prometteurs est un élément crucial pour une application potentielle. En effet, ces matériaux sont réputés pour être réactif à l'air mais aucune donnée détaillée n'existe. Nous avons donc étudié par diffraction des rayons X la réactivité d'un nitrure de lithium cobalt à l'air en fonction du temps. Le matériau a été exposé à l'air ambiant sur un porte échantillon pour diffraction des rayons X. Des diffractogrammes ont été enregistrés toutes les heures pour une durée d'acquisition de 5 min dans le domaine angulaire 20-60° pendant les 26 premières heures d'exposition à l'air. Ensuite des diffractogrammes supplémentaires ont été enregistrés après 32h d'exposition et 3 semaines avec des temps d'acquisition d'une heure.

La Figure 50a représente une sélection de diffratogrammes de rayons X du matériau dans le domaine angulaire 20-60° pour des temps d'exposition à l'air de 0, 2, 5, 10, 15 et 26h. L'intensité des pics de $Li_{2,12}Co_{0,44}N$ décroît significativement pendant les 5 premières heures. La perte d'intensité des raies de diffraction *100*, *101*, *110* est accompagnée par un léger décalage des pics, signifiant un léger changement de la taille de la maille élémentaire. Les raies *100*, *101* et *110* se déplacent vers les grands angles tandis que la raie 002 se déplace vers les petits angles. Le paramètre *a* décroît de 3,725 à 3,686Å après 2 heures. En même temps le paramètre de maille *c* augmente de 3,675 à 3,716Å. Ces variations ne correspondent pas à une variation du taux de cobalt et pourraient refléter une perte d'azote : une forte odeur associé à NH₃ est notable lors des premières heures d'exposition à l'air. De telles évolutions sont

visibles sur les diffractogrammes, présentés par Takeda *et al* [2], de nitrure de cobalt-lithium oxydé par une solution iodé I₂-CH₃CN.

Après 2 heures d'exposition à l'air, le premier produit de dégradation est LiOH avec des pics à 23,8, 38 et 41,8° (fiche JCPDS 01-085-1064). La formation de LiOH est une indication claire de l'affinité du nitrure avec l'humidité. Parallèlement on peut remarquer que la raie de diffraction attribuée à Li₂O à 39,2° reste constante, Li₂O ne joue aucun rôle dans le processus de dégradation du nitrure. La quantité de LiOH croît rapidement et atteint un maximum vers 5 h d'exposition puis décroît au bénéfice de Li₂CO₃. Le carbonate de lithium est identifié par les raies de diffractions à 24,8 ; 35,7 ; 37,1 ; 39,8 ; 43,2 et 46,3 (fiche JCPDS 00-022-1141).

La Figure 50b illustre l'évolution des diffractogrammes de rayons X dans le domaine angulaire $35-45^{\circ}$ pour les 26 premières heures d'exposition. On observe aisément l'augmentation continue de la quantité de Li₂CO₃ au dépend de LiOH et la décroissance brutale de la raie de diffraction 101 de Li_{2,12}Co_{0,44}N. Après 26h d'exposition à l'air aucune espèce comprenant le cobalt n'a été identifié.



Figure 50 : (a) Diffractogrammes de rayons X de Li_{2,12}Co_{0,44}N exposé à l'air 0, 2, 5, 10, 15 et 26h
(b) évolution des diffratogrammes de rayons X en fonction du temps entre dans le domaine angulaire 20 35 à 45°.



Figure 51 : Diffractogrammes de rayons X de Li_{2,12}Co_{0,44}N après une exposition à l'air de 32h et 3 semaines.

Pour des temps plus long (32h et 3 semaines) des changements sont visibles sur la Figure 51. Après 32h d'exposition on identifie l'apparition de $Co(OH)_2$ (raies de diffraction à 21,9 et 44,3°; fiche JCPDS 00-030-0443) pour la première fois. Ces deux pics sont peu intenses et larges, indiquant une faible cristallinité de l'hydroxyde de cobalt. Après 3 semaines on observe une importante augmentation de la quantité de $Co(OH)_2$ et de sa cristallinité. Après 3 semaines, les raies 100 et 101 de $Li_{2,12}Co_{0,44}N$ ont quasi complètement disparu au bénéfice de LiOH, Li_2CO_3 et $Co(OH)_2$.



Figure 52 : Image MEB de la poudre de Li_{2,13}Co_{0,43}N (a) initial (b) exposé à l'air 60h (c) exposé à l'air 3 semaines.

Les images MEB sur la Figure 52 montrent la morphologie des grains avant exposition à l'air et après 60h et 3 semaines d'exposition. Après 60h, la morphologie dense (Figure 52a) des particules change au profit d'une morphologie plus poreuse constitué de petites plaquettes de taille $\approx 0,5\mu$ m ayant des bords acérés (Figure 52b). Cette porosité contribue probablement à l'avancement de la dégradation du matériau. Après 3 semaines (Figure 52c) on retrouve le même genre de morphologie en plaquette mais avec des bordures plus lisses ce qui correspond à la destruction quasi complète du matériau initial. Nous avons pu montrer que le nitrure mixte de lithium et de cobalt était particulièrement réactif avec l'humidité, la réaction peut donc s'écrire :

$$Li_{3-2x}Co_xN, Li_2O + 3H_2O \rightarrow (3-2x) LiOH + xCo(OH)_2 + NH_3\uparrow + Li_2O$$

Parallèlement, LiOH réagit avec le dioxyde de carbone ambiant pour menant à la formation de Li_2CO_3 :

2 LiOH +CO₂
$$\rightarrow$$
 Li₂CO₃ + H₂O

Cette étape étant certainement favorable à la propagation de la dégradation : de l'eau étant produite lors de cette réaction, la réaction de dégradation peut continuer.

Après un jour d'exposition à l'air, le nitrure de lithium cobalt est toujours présent, certainement du à la présence de grosses particules : la réaction de dégradation est limité par la diffusion de l'humidité jusqu'au cœur des grains. Une réaction similaire a pu être mise en évidence dans le cas d'un nitrure binaire AlN [20] où la dégradation du nitrure produit de l'ammoniac gazeux et de l'hydroxyde d'aluminium.

L'importante réactivité de nitrure de lithium cobalt avec l'humidité est aussi mise en évidence en conservant $Li_{2,12}Co_{0,44}N$ dans un dessiccateur dont l'atmosphère d'air est desséché par du gel de silice. La Figure 53 montre les diffractogrammes de $Li_{2,12}Co_{0,44}N$ conservé sous argon, 3 semaines dans l'atmosphère sèche du dessiccateur et 3 semaines à l'air ambiant. Le diffractogramme montre que l'échantillon est très peu affecté par l'exposition à l'atmosphère sèche : seule une petite quantité de LiOH et de Li_2O est détecté. De plus la morphologie des particules de $Li_{2,12}Co_{0,44}N$ a été conservé.



Figure 53 : Comparaison des diffractogrammes de rayons X de Li_{2,12}Co_{0,44}N, initial, exposé 3 semaines dans la l'atmosphère sèche d'un dessiccateur et exposé 3 semaines à l'air ambiant,
 Image MEB de l'échantillon exposé dans l'air sec.



Figure 54 : Courbes galvanostatiques de Li_{2,12}Co_{0,44}N en fonction du temps d'exposition à l'air ambiant (Régime C/10, cycle 2 dans la fenêtre de potentiel 0,02-1V vs Li⁺/Li).

La Figure 54 montre l'allure des courbes galvanostatiques dans la fenêtre de potentiel 0,02-1V vs Li⁺/Li à C/10 au cycle 2 (le bilan au cycle 1 étant modifié par la formation de SEI). Le matériau initial montre une étape principale lors de la décharge situé autour de 0,55V vs Li⁺/Li qui correspond à l'insertion de 0,35 lithium par formule chimique. Le processus de charge se déroule autour de 0,7V vs Li⁺/Li avec une excellente réversibilité. Après quelques heures d'exposition, l'allure des courbes galvanostatiques et le bilan faradique sont peu affectés, en bon accord avec les diffractogrammes de rayons X : seule une petite quantité du nitrure a réagi avec l'humidité. Pour un temps plus long de 15h, le potentiel lors de la décharge diminue, cependant la réversibilité est tout de même conservée. A 32h, le comportement électrochimique change drastiquement avec un bilan faradique faible de 0,2 Li inséré, ce qui correspond bien à la destruction du matériau initial et l'apparition de Co(OH)₂. Après 3 semaines, le matériau est quasi électrochimiquement inactif en bon accord avec la destruction du matériau observé par diffraction des rayons X. Il apparait donc que l'exposition pendant quelques heures à l'air du nitrure de cobalt et de lithium n'affecte pas le comportement électrochimique du matériau.

7) Conclusion

Nous avons montré que le traitement thermique à 700°C sous azote pendant 8 heures conduisait de manière reproductible à des composés de types $Li_{3-2x}Co_xN$. La détermination précise des compositions a été possible en tenant compte grâce à un affinement Rietveld des données DRX de la présence systématique de la phase Li_2O dans des rapports massiques variables allant de 2 à 5 %.

Une étude par spectroscopie diélectrique a mis en évidence un transport électronique dans ces matériaux en fonction du taux de cobalt avec une transition d'une conductivité ionique à une conductivité électronique. Le seuil de percolation des électrons est situé pour 0,1 < x < 0,18. Cette conduction électronique suppose l'existence d'une petite population d'ions Co⁺ parmi les ions Co²⁺.

La démonstration de l'extension de la capacité spécifique de 180 à 300 mAh g⁻¹ a été apportée en mettant en jeu les degrés d'oxydation 3, 2 et 1 des ions cobalt dans $Li_{2,12}Co_{0.44}N$ contre seulement les 2 degrés d'oxydation 2 et 1 pour la capacité de 180 mAh g⁻¹. La sélection de ces couples redox différents est pilotée par l'oxydation partielle du matériau au delà de 1V pour la plus grande capacité. Dans les deux cas une excellente stabilité au cours des cycles a été observée sur une centaine de cycles. Une étude par diffraction des rayons X *in-operando* a mis en évidence que la variation de volume n'est que de 1,5% entre charge et décharge, ce qui explique l'absence de fatigue structurale. Ces résultats suggèrent un mécanisme d'insertion plus complexe que prévu mettant en jeu deux types de sites.

Pour la première fois, la réactivité à l'air de ces composés a été étudié : le matériau est décomposé rapidement en NH_3 , LiOH et $Co(OH)_2$. Une conservation dans de l'air sec a permit de mettre en évidence que ces matériaux étaient sensibles à l'humidité et non à l'oxygène.

- [3] Y-M. Kang, S-C. Park, Y-S. Kang, P. S. Lee, J-Y. Lee, *Solid State ionics* 156 (2003) 263-273
- [4] T.Y. Kim, M.G. Kim, J.M. Lee, T. Kang, H-J. Sohn, *Electrochemical and Solid State Letters*, 5 (5) A103-A106 (2002)
- [5] H. Sun, X. He, J. Li, J. Ren, C.Y. Jiang, C. Wan, Solid State ionics 177 (2006) 1331-1334

[6] M. Nishijima, T. Kagohashi, M. Imanishi, Y. Takeda, O. Yamamoto, S. Kondo, *Solid State Ionics* 83 (1996) 107-111

[7] J.B. Ducros, Thèse de l'université Paris 12, Val de Marne, 2006

[8] J.B. Ducros, S. Bach, J.P. Pereira-Ramos, P. Willmann, *Journal of Power Sources* 175 (2008) 517-525

[9] A.G. Gordon, R.I. Smith, C. Wilson, Z. Stoevaa et D.H. Gregory, Chem.Comm.,

[10] M. Nishijima, T. Kagohashi, Y. Takeda, M. Imanishi, O. Yamamoto, *Journal of power Sources* 68 (1997) 510-514

[11] T. Shodai, S. Okada, S. Tobishima, J. Yamaki, Solid State Ionics (1996) 785-789

[12] T. Shodai, S. Okada, S. Tobishima, J. Yamaki, *Journal of Power Sources* 68 (1997) 515-518

- [13] Boukamp B.A et Huggins R.A., Phys. Lett. A58 231 (1976)
- [14] Von Alpen U., Rabenau A. et Talat G.H., Appl. Phys. Lett. 30, 621 (1977)
- 15 Landau LD, Phys. Z. Sowjetunion, (1933). 3: 644-645
- 16 Von Alpen U, Journal of Solid State Chemistry 29, 379-392 (1979)
- 17 J. Sarnthein, K. Swartz et P.E. Blöchl, Phys. Rev. B: Condens. Matter, 1996, 53, 9084

18 W. Li, G. Wu, C. Moysés Araujo, R.H. Scheicher, A. Blomqvist, R. Ahuja, Z. Xiong, Y.

Feng et P. Chen, Energy Environ. Sci., 2010, 3, 1524-1530

- 19 H. Schulz et K.H. Thiemann, Acta Cryst. (1979) A35, 309-314
- [20] J. Li, M. Nakamura, T. Shirai, K. Matsumaru, C. Ishizaki, K. Ishizaki, J. Am. Ceram.

Soc. 89 [3] 937-943 (2006)

^[1] V. W. Sachsze, R. Juza, Z. Anorg ; Chem. 259, 1949, p. 278, Univ. Heidelberg, Germany

^[2] Y. Takeda, M. Nishijima, M. Yamahata, K. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto, *Solid State Ionics* 130 (2000) 61-69

Chapitre III : Etude structurale et électrochimique de Li₇MnN₄

1) Analyse Bibliographique

Le composé Li₇MnN₄ est connu depuis les travaux de Juza *et al* [1] en 1959 portant essentiellement sur la synthèse de nitrures métalliques de composition variée. Depuis seules quelques équipes ont tenté de synthétiser Li₇MnN₄ dans le but d'en étudier les propriétés électrochimiques comme matériau d'électrode de batteries au lithium. Plusieurs méthodes de synthèse ont été proposées, toutes utilisent un mélange de poudre de Li₃N chauffé avec une espèce au manganèse sous une atmosphère d'azote N₂. Nishijima *et al* [2] utilisent un mélange de poudres de Li₃N et Mn₄N avec un ratio légèrement excédentaire en lithium Li/Mn de 7,25, qu'ils traitent à 625°C pendant 12 heures sous flux d'azote hydrogéné (1%H₂-99%N₂). Puisque une partie du Li₃N s'évapore pendant la réaction, un excès de Li₃N est donc nécessaire pour éviter la présence de Mn₄N non réagi. Cabana *et al* [3] ont synthétisé Li₇MnN₄ dans des conditions proches en utilisant un mélange de Mn₄N et Mn₂N (Mn_xN avec x =3,1) comme source de manganèse. Par ailleurs il est également possible d'utiliser la réaction directe du manganèse métal sur le Li₃N à 700°C pendant 8 heures pour obtenir Li₇MnN₄ pur d'après Suzuki *et al* [4] et Niewa *et al* [5].

La structure a été décrite par Juza *et al* [1] et Nishijima *et al* [2] : Li_7MnN_4 cristallise dans une structure cubique dérivée de l'antifluorite, de groupe d'espace P-43n et de paramètre de maille a = 9,54 Å, par la suite elle a été confirmée par Cabana *et al* [3] et Niewa *et al* [5].



Figure 1 : Structure cubique de Li₇MnN₄ de paramètre de maille *a*=9,54 Å, les tétraèdres MnN₄ sont représentés sur la figure [2].

Atome	Position	Х	У	Z
Li1	6b	0	0.5	0.5
Li2	6d	0.25	0	0.5
Li3	8e	0.2368(15)	0.2368(15)	0.2368(15)
Li4	24i	0.2568(14)	0.2155(12)	0.0140(20)
Li5	12f	0.2511(24)	0	0
Mn1	6с	0.5	0	0.25
Mn2	2a	0	0	0
N1	24i	0.3644(3)	0.3737(4)	0.1074(6)
N2	8e	0.1095(5)	0.1095(5)	0.1095(5)

Le lithium et le manganèse occupent les sites tétraédriques formés par l'empilement des atomes d'azote. Les positions atomiques sont données dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Positions atomiques dans Li₇MnN₄ selon Nishijima et *al* [2].

Le matériau n'est pas lacunaire. Nishijima *et al* [2] ont montré qu'il était possible d'extraire 1,25 Li⁺ par formule chimique. Une capacité réversible de 210 mAh g⁻¹ sur 10 cycles est rapportée. Toutefois ces résultats ont été obtenus dans une fenêtre de potentiel [0,9-1,5] V vs Li⁺/Li et en restreignant volontairement l'oxydation à 1,25 Li⁺ extrait par formule au maximum. L'oxydation a lieu en un plateau de potentiel aux alentours de 1,2 V vs Li⁺/Li (Figure 2), valeur relativement basse par rapport aux oxydes de manganèse existant. Une faible polarisation est observée, puisque la réduction se déroule sur un plateau de potentiel situé vers 1 V vs Li⁺/Li. Le degré d'oxydation du manganèse est +5 dans le composé Li₇MnN₄. Par conséquent, en charge il y a extraction du lithium avec oxydation du Mn⁵⁺ en Mn⁶⁺ puis Mn⁷⁺selon la réaction :

$$\text{Li}_7\text{MnN}_4 \stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} \text{Li}_{7-x}\text{MnN}_4 + x \text{ Li}^+ + x \text{ e}^- \text{ avec } 0 \le x \le 1,25$$



Figure 2 : Courbes de charge et de décharge de Li₇MnN₄ selon Nishijima *et al* [2].

Les résultats préliminaires de Suzuki *et al* [4] qui ont obtenu une capacité maximale extrêmement stable de 300 mAh g⁻¹ (1,8 Li⁺ par formule chimique) sur une vingtaine de cycles dans une fenêtre de potentiel élargie 0,8-1,7 V vs Li⁺/Li soulignent les potentialités de ce matériau d'électrode. Les auteurs notent un gain de capacité à la première décharge attribué à l'insertion de Li⁺ dans le noir d'acétylène qui sert de conducteur électronique bien que le noir d'acétylène ne soit pas connu pour donner des capacités significatives dans cette fenêtre de potentiel. Cabana *et al* [6,7] ont récemment étendu la fenêtre de potentiel jusqu'à 0V, des capacités réversibles importantes de l'ordre de 250 mAh g⁻¹ (soit 1,5 Li⁺ extrait) sont alors obtenues à un régime C ou 300 mA h g⁻¹ à des régimes plus lents. Dans ce cas, il faut envisager que les ions Mn⁵⁺ puisse être réduits à un degré inférieur. Cependant les capacités ne sont pas stables avec des pertes d'au moins 10% sur 50 cycles, ce qui constitue une performance médiocre.

D'un point de vue structural, au cours de la désinsertion du lithium, Nishijima *et al* [2] ont montré par diffraction des rayons X *ex-situ* que la phase cubique initiale nommé α , de paramètre a = 9,54 Å, disparaissait au profit d'une phase β conservant la symétrie cubique mais de paramètre de maille inférieur a = 9,46 Å jusqu'à l'extraction de 0,625 Li⁺ par formule. Pour des taux de lithium extrait supérieurs, le paramètre de maille de la phase β cubique diminue progressivement (Figure 3), ce qui correspond à un comportement de solution solide. Quand Li₇MnN₄ est oxydé au-delà de 1,6V vs Li⁺/Li, la limite de réversibilité est atteinte et la structure du matériau commence à se dégrader.



Figure 3. Paramètre de maille de Li_{7-x}MnN₄ selon Nishijima *et al* [2].

Ce comportement structural avec une zone biphasée suivie d'une grande zone de solution solide est en contradiction avec la forme des courbes galvanostatiques reportées par Nishijima *et al* [2] (Figure 2) : les courbes montrent un plateau unique et aucun changement de pente n'est observé vers 0,625 Li⁺ extrait. De plus les courbes galvanostatiques (Figure 4) et PITT publiés par Cabana *et al* [7] mettent difficilement en évidence l'existence de deux plateaux en décharge au lieu d'un unique plateau ce qui est également contradictoire avec l'évolution des phases décrites par Nishijima *et al* [2] : un plateau serait attendu dans la zone biphasée (domaine 0 < x < 0,625, dans Li_{7-x}MnN₄) et une pente dans le domaine x > 0,625 pour le comportement de solution solide.



Figure 4 : Cycle galvanostatique de Li_xMnN₄ selon Cabana et al [7].

Par diffraction des neutrons, Cabana et al [7] confirment l'existence d'un domaine biphasé en début d'oxydation (domaine 6,37<x<7) mais les données de diffraction des neutrons sont incomplètes pour le reste de l'oxydation. Par diffraction des rayons X in-situ, Cabana et al [8] confirment l'existence d'un domaine biphasé au début de l'oxydation suivi d'un domaine de solution solide pour x > 0,6 mais les données de diffraction des rayons X *in-situ* ayant été acquises en utilisant la longueur d'onde du Cobalt, sont particulièrement bruitées à cause des phénomènes de fluorescence du manganèse ce qui rend difficile l'observation de l'évolution des phases en présence. Nishijima et al [2] ont tenté de déterminer les sites actifs du lithium lors de la désinsertion en utilisant un affinement des diffractogrammes de rayons X par la méthode de Rietveld sur la composition Li_{6.375}MnN₄. Le facteur R le plus petit a été trouvé pour la désinsertion du lithium Li1 (site 6b), mais sa valeur reste cependant élevée (R_{wp} =13,33%). Pour la composition $L_{15,75}MnN_4$ les auteurs n'ont pas pu déterminer un site particulier, les différentes hypothèses testées conduisent à des valeurs R similaires. Cabana et al [7] ont tenté un affinement par la méthode de Rietveld sur les diffractogrammes de neutrons sans succès. Des comparaisons de simulations avec création des lacunes dans les différents sites du lithium et une étude par RMN du lithium ex-situ sur des échantillons oxydés suggèrent que le site Li1 est préférentiellement vidé de ses ions comme proposé par Nishijima et al [2], puis les ions du site Li5 (site 12f) seraient extraits. Les sites Li1 et Li5 étant respectivement les sites les plus proches des sites Mn1 et Mn2 (Figure 5).



Figure 5 : Représentation schématique des positions atomiques dans la structure de Li₇MnN₄ selon [2].

Conclusion

Cette étude bibliographique montre que Li_7MnN_4 est un matériau d'intercalation du lithium potentiellement intéressant fonctionnant aux alentours de 1,2V vs Li^+/Li d'où il est possible d'extraire entre 1,25 et 1,8Li⁺ par formule selon les auteurs. Des capacités spécifiques entre 210 et 300mAh g⁻¹ peuvent être atteintes. Cependant le comportement structural lors de délithiation/lithiation n'est pas élucidé et des contradictions demeurent. D'autre part les données fiables sur les propriétés en cyclage sont partielles, en particulier la tenue de Li_7MnN_4 à différents régimes n'est jamais abordée, l'aspect cinétique de la réaction électrochimique n'est jamais traitée.

Nous avons donc procédé à une étude exhaustive des propriétés structurales et électrochimiques de la phase Li_7MnN_4 pour mieux comprendre le mécanisme de désinsertion et d'insertion du lithium dans cette phase.

Dans un premier temps nous détaillerons sa synthèse, sa caractérisation structurale et morphologique avant d'aborder ses principales caractéristiques électrochimiques.

Dans un second temps, la réponse structurale du composé étudiée par diffraction des rayons X ex*-situ* et *in operando* sera examinée afin d'élucider le mécanisme de réaction.

Enfin, l'optimisation des performances électrochimiques de Li_7MnN_4 sera réalisée à travers l'étude de l'influence du mécanobroyage sur son comportement.

La réactivité chimique des nitrures souvent citée comme un obstacle majeur à une éventuelle utilisation sera étudiée en détails et une réponse concrète apportée.

2) Synthèse de Li₇MnN₄

Les réactifs généralement utilisés afin d'obtenir Li_7MnN_4 sont un mélange de nitrure de lithium Li_3N et de métal Mn [4, 5] ou de Li_3N et de nitrure de manganèse (Mn_xN) [2, 3]. Les réactifs et produits de synthèse étant sensibles à l'air, toutes les manipulations se déroulent sous atmosphère contrôlée d'argon en boîte à gants (H₂O<1ppm, 0₂ <1ppm).

Nous avons utilisé un mélange de nitrure de lithium (Li₃N, Alpha Aesar 99,4%, -60 mesh soit $<250\mu$ m) et de manganèse métal (Alpha Aesar 99+%, -352 mesh soit $<44\mu$ m).

En réalité, les images MEB (Figure 6) montrent que les particules de Li_3N sont des agglomérats avec des tailles de l'ordre de 10 à 20 μ m.

La taille des particules de manganèse métal est bien de l'ordre de 10 à 40 μm (Figure 7).



Figure 6 : Clichés MEB de la poudre de nitrure de lithium commercial utilisée.



Figure 7 : Cliché MEB de poudre de manganèse utilisée.

La synthèse de ces matériaux suit le même protocole que celui décrit dans le Chapitre II. Les poudres sont mélangées et broyées légèrement à l'aide d'un mortier en agate afin de former un mélange homogène puis pressé sous forme de pastille.

La pastille est chauffée dans un creuset en alumine à l'intérieur d'un réacteur tubulaire en acier inox sous un régulier flux d'azote $(0,1 \text{ Lmin}^{-1})$.

Un système de purge permet d'éliminer l'air présent dans les tuyaux avant d'introduire l'azote dans le réacteur. Le four est rapidement chauffé jusqu'à 650°C, en utilisant une montée en température de 10°C min⁻¹, température proche de celle visée. Puis une deuxième montée en température plus lente (5°C min⁻¹) permet d'atteindre la température sélectionnée qui sera maintenue pendant plusieurs heures. Le refroidissement suit l'inertie du four, la Figure 8 présente l'évolution de la température au cours de la synthèse pour un traitement thermique réalisé à 750°C pendant 7 heures.



Figure 8 : Evolution de la température du four lors de la synthèse.

Apres refroidissement, le réacteur est finalement réintroduit en boite à gants, la pastille est broyée dans un mortier en agate afin d'obtenir une poudre.

Les analyses par diffraction des rayons X sont réalisées à l'aide d'un porte échantillon étanche (BRUKER réf.A100B33) constitué d'un socle sur lequel vient se visser un dôme plastique. L'échantillon est ainsi en permanence à l'abri de l'air. Le plastique du dôme du porte échantillon est visible sur les diffractogrammes sous la forme d'une large bosse dans le domaine angulaire 10-30°. Les acquisitions ont été faites en utilisant un diffractomètre de type

Brucker D8-advance équipé d'un détecteur LynxEye et une longueur d'onde au cuivre ($\lambda_{K\alpha}$ = 1,5406Å) sur le domaine angulaire 20 15 à 70° par pas de 0,01° pendant 1,5 s pour des temps complets de 2,5 heures.

2-1) Influence des paramètres de synthèse

2-1-1 Influence des précurseurs

Nous avons traité à 750°C pendant 7h un mélange Li_3N -Mn avec 20% d'excès en Li_3N par rapport à la stœchiométrie visée (Li/Mn = 7) afin de compenser l'évaporation du lithium lors du traitement thermique [2,9]. La réaction étant la suivante :

2,8 Li₃N + Mn $\xrightarrow{N_2}$ Li₇MnN₄ + 1,4 Li(g) \uparrow

Le diffractogramme correspondant est présenté sur la Figure 9.



Figure 9 : Diffractogrammes de rayons X (a) d'un mélange Mn, Li₃N (20% d'excès) et (b) d'un mélange Mn broyé manuellement, Li₃N (20% d'excès) à 750°C pendant 7h sous flux d'azote.

Dans ces conditions les raies des précurseurs ne sont plus visibles (Figure 9a) après le traitement thermique. Les pics visibles correspondent à Li₇MnN₄ d'après la fiche JCPDS (01-089-4135). Une impureté est présente (pics de diffraction à 40° et 47°) et correspond à Mn₄N (Fiche JCPDS 01-089-3704). Nishijima *et al* [2] ont constaté la présence de cette impureté lorsque le mélange initial était insuffisamment riche en Li₃N (rapport initial Li/Mn \leq 7,25). Notre mélange étant déjà riche en lithium nous avons préféré augmenter la réactivité du manganèse en le broyant manuellement dans un mortier avant de le mélanger avec le nitrure de lithium. La taille des particules de manganèse est visiblement réduite après broyage manuel avec des tailles moins dispersées que le produit commercial et en moyenne inférieures à 20 µm (Figure 10). Le diffractogramme du composé synthétisé en utilisant le mélange Li₃N-Mn broyé avec 20% d'excès en Li₃N est présenté sur la Figure 9b : on obtient dans ce cas le composé Li₇MnN₄ sans trace de Mn₄N.



Figure 10. Clichés MEB du manganèse métal après broyage manuel dans un mortier.

2-1-2 Influence de la température

Des exemples de synthèse de Li₇MnN₄ à des températures plus basses de l'ordre de 650°C sont présents dans la littérature [2,3] et de plus l'utilisation d'une température plus basse présente un réel intérêt : la morphologie des grains peut être influencée par la température. En effet, une température de synthèse plus basse peut contribuer à limiter la croissance des grains. Le diffractogramme du composé synthétisé en utilisant le mélange Li₃N-Mn broyé avec 20% d'excès en Li₃N à 650°C est présenté sur la Figure 11.



Figure 11 : Diffractogrammes de rayons X des produits de synthèse utilisant un mélange Mn broyé manuellement, Li₃N (20% d'excès) chauffé à 750°C ou 650°C pendant 7h sous flux d'azote.

Pour les traitements thermiques à 650°C, Li_7MnN_4 est bien obtenu mais des traces de Mn_4N persistent (pic à 40°).

Au final, le composé Li₇MnN₄ est donc obtenu sans trace de Mn₄N en chauffant le mélange Mn broyé-Li₃N avec 20% de Li₃N en excès à 750°C pendant 7h. Ces conditions, proches de celles utilisées par Suzuki *et al* [4], permettent d'obtenir Li₇MnN₄ sans Mn₄N, de façon reproductible contrairement aux synthèses à plus basses températures ou utilisant Mn_xN comme précurseurs [2, 3].

3) Caractérisation structurale et morphologique de Li₇MnN₄

Des clichés MEB ont été réalisés sur le composé synthétisé à 750°C pendant 7h à partir du mélange initial Mn broyé-Li₃N avec 20% de Li₃N en excès (Figure 12). Le matériau présente des tailles de grains importantes de 10 μ m à plusieurs dizaines de micromètres et une morphologie dense et compacte.



Figure 12 : Clichés MEB de Li₇MnN₄.

Nous avons effectué un affinement par la méthode de Rietveld en partant des positions atomiques données par Nishijima *et al* (Tableau 1) [2]. Le résultat de l'affinement est montré sur la Figure 13. Les croix qui correspondent au modèle utilisé sont superposées au diffractogramme expérimental comme l'indique la ligne de différence particulièrement plate.

Le modèle utilisé permet donc de décrire le diffractogramme expérimental avec d'excellents facteurs d'accord ($\chi^2 = 1,308$, Rwp = 2,18% et Rp = 1,67%). Les positions atomiques déterminées sont données dans le Tableau 2. Ces résultats concordent avec ceux de la littérature [1, 2, 3, 5].



Figure 13 : Affinement par la méthode de Rietveld du diffractogramme de Li₇MnN₄.

Atome	Position de	Х	у	Z	U _{iso} (Å ²)
	Wyckoff				
Li1	6 b	0	0.5	0.5	0.016(2)
Li2	6 d	0.25	0	0.5	0.016(2)
Li3	8 e	0.234(1)	0.234(1)	0.234(1)	0.016(2)
Li4	24 i	0.252(2)	0.244(2)	-0.029(2)	0.016(2)
Li5	12 f	0.264(3)	0	0	0.016(2)
Mn1	6 c	0.5	0	0.25	0.012(1)
Mn2	2a	0	0	0	0.012(1)
N1	24 i	0.3596(3)	0.3824(3)	0.1095(5)	0.001(1)
N2	8 e	0.1045(5)	0.1045(5)	0.1045(5)	0.001(1)

Tableau 2 : Positions de Wyckoff et coordonnées réduites des atomes dans Li7MnN4.

 Li_7MnN_4 cristallise dans une structure cubique de groupe d'espace P-43n, dérivée du motif anti-fluorite. Le paramètre de maille atteint 9,5582(1) Å, soit \approx 4 fois la distance moyenne cation-cation. La maille de multiplicité 8 est schématisée sur la Figure 14a. Dans cette structure les ions lithium Li⁺ et les ions manganèse Mn⁵⁺ occupent les sites tétraédriques formés par le réseau azoté. Le motif anti-fluorite est représenté dans la Figure 14b. Celui-ci, normalement cubique, est légèrement déformé par l'occupation des sites cationiques par un ion Mn⁵⁺ manganèse pour 7 ions Li⁺.



Figure 14 : (a) Structure de Li₇MnN₄, (b) motif antifluorite déformé dans la maille.

L'échantillon synthétisé à 750°C pendant 7h à partir du mélange initial Mn broyé-Li₃N avec 20% de Li₃N en excès a été analysé, après dissolution, par spectroscopie d'absorption atomique. Afin d'éviter des réactions violentes, l'échantillon est dispersé dans une petite quantité de carbonate de propylène puis dissous dans de l'acide sulfurique à 1 mol L^{-1} . L'analyse élémentaire a permis de déterminer la formule de notre composé : Li₇Mn_{0,96}N₄ soit une composition proche de la stœchiométrie idéale.

4) Etude électrochimique de Li₇MnN₄

Nous avons étudié Li_7MnN_4 dans une fenêtre de potentiel étroite [1,6-1] V vs Li^+/Li et dans deux autres fenêtres plus étendues en réduction [1,6-0,02] V vs Li^+/Li et en oxydation [4-0,02] V vs Li^+/Li .

Les études électrochimiques ont été menées en cellules à deux électrodes de type pile bouton (CR 2025). L'électrolyte est une solution à 1 mol L^{-1} de LiPF₆ dans un mélange d'éthylène carbonate (EC), diethyl carbonate (DEC) et de diméthyl carbonate (DMC) en proportion

volumique 1:1:1. Un disque de lithium est utilisé comme électrode de référence et contre électrode. L'électrode de travail est une électrode composite sous forme de « latex ». Le latex est composé du matériau étudié, de noir d'acétylène qui sert à améliorer la conduction électronique et de Téflon (polytétrafluoroéthylène, PTFE), liant polymère qui sert à améliorer la tenue mécanique de l'électrode. Les proportions du latex sont 70% massique de matière active, 22% de noir d'acétylène et 8% de PTFE. Le latex est pressé sur une grille en cuivre (14 mm de diamètre, 0,2 mm d'épaisseur) qui sert de collecteur de courant. Les régimes donnés C/y correspondent à l'application d'un courant constant permettant d'atteindre un bilan faradique de 1 F mol⁻¹ en y heures. Avant de présenté les résultats d'électrochimie, nous avons vérifié que le matériau n'avait pas subi d'altérations lors de la fabrication du latex.



Figure 15 : Diffractogrammes de rayons X (a)de la poudre de Li₇MnN₄ et (b) électrode (latex pressé sur grille de cuivre).

Les diffractogrammes d'une électrode et de la poudre de Li₇MnN₄ sont présentés sur la Figure 15. On voit que sur le diffractogramme de l'électrode, un épaulement (marqué par des flèches) se forme à droites des pics de Li₇MnN₄, ce qui correspond à une structure conservant la symétrie cubique de Li₇MnN₄ et ayant un paramètre de maille plus faible avec a = 9,44(1) Å contre 9,54 Å pour Li₇MnN₄. Nishijima *et al* [2] signale cette phase pour de très faibles taux de désinsertion de Li₇MnN₄ : il semble donc que lors de la fabrication du latex, le matériau ait été légèrement oxydé.



Figure 16 : Diffractogrammes de rayons X de la poudre de Li₇MnN₄, Li₇MnN₄ mélangé avec du noir d'acétylène, mélangé avec du noir d'acétylène traité à 500°C sous argon et mélangé avec du PTFE. La différence d'intensité entre les diffractogrammes (a)(b)(c) d'une part et (d) s'explique par la faible quantité de matière utilisé pour (d)

Afin de connaître l'origine de cette oxydation, des diffractogrammes de la poudre de Li₇MnN₄ mélangé avec les différents composants du latex ont été enregistrés (Figure 16). Le diffractogramme du mélange de poudre de Li₇MnN₄ avec du noir d'acétylène (Figure 16b) montre un élargissement de tous les pics et un épaulement à droite du pic *440*, le noir d'acétylène est donc en partie responsable de l'oxydation de Li₇MnN₄. Un traitement thermique de 500°C sous flux argon a été appliqué au noir d'acétylène (Figure 16c) : dans ce cas le diffractogramme du mélange de poudre de Li₇MnN₄. A 500°C, l'oxygène et/ou l'eau adsorbée à la surface du noir d'acétylène et qui avaient réagi avec Li₇MnN₄ sont éliminés. Le PTFE étant aussi un composant important du latex, le diffractogramme de la poudre de

 Li_7MnN_4 mélangé avec du PTFE est présenté (Figure 16d) : un épaulement à droite de tous les pics de Li_7MnN_4 . Le PTFE est donc aussi une source d'oxydation pour le matériau, malgré un traitement thermique sous vide primaire à 80°C pendant plusieurs heures le PTFE n'a pu être entièrement dégazé et donc nous n'avons pas réussi à limiter cet effet. La Figure 17 permet de comparer les diffractogrammes des électrodes utilisant le noir d'acétylène commercial sans et avec traitement à 500°C sous argon : on note une nette diminution des épaulements à droite des pics de Li_7MnN_4 lorsque le latex traité est utilisé, il est donc moins oxydé.



Figure 17 : Diffractogrammes de rayons X des latex contenant du noir d'acétylène traité ou non à 500°C sous argon, les flèches indiquent la présence de phase Li_{7-x}MnN4.

Au final nous travaillerons avec un latex constitué de 70% massique de matière active, 22% de noir d'acétylène traité à 500°C sous argon et 8% de PTFE.

4-1) Etude de Li₇MnN₄ dans la fenêtre de potentiel [0,02 – 4] V vs Li⁺/Li

La Figure 18 présente l'oxydation et la réduction de Li_7MnN_4 à courant constant à un régime de C/5 entre 0,02 et 4V vs Li^+/Li . Une première étape est visible vers 1,2 V vs Li^+/Li avec un

bilan faradique de 1,5 F mol⁻¹. Cette étape correspond à l'extraction du lithium selon la réaction :

$$\text{Li}_7\text{MnN}_4 \rightarrow \text{Li}_{7-x}\text{MnN}_4 + x \text{Li}^+ + x \text{ e}^- \text{avec } 0 \le x \le 1,5$$

Ensuite une nouvelle étape apparaît à 1,8 V vs Li⁺/Li sous la forme d'un plateau avec une capacité importante de l'ordre de 800 mAh g⁻¹ (soit 4 F mol⁻¹). Cependant cette oxydation s'accompagne d'un dégagement gazeux, les ions N^{3-} formant le squelette du composé Li₇MnN₄ s'oxydent probablement en diazote gazeux N₂ provoquant ainsi un effondrement probable de la structure. Lors de la réduction on observe un signal électrochimique mal défini très différent de l'oxydation initiale avec une baisse continue du potentiel avec l'avancement de la réaction. La pression du gaz cause l'ouverture des piles bouton, il n'a donc pas été possible de voir l'évolution ultérieure des courbes galvanostatiques.



 $\label{eq:Figure 18: Courbes galvanostatiques d'oxydation-réduction de Li_7MnN_4 à C/5 entre 0,02 et 4 V vs Li^+/Li au cours du cycle 1.$

Les diffractogrammes de rayons X des échantillons oxydés à 3,6 F mol⁻¹ et à 4V sont présentés sur la Figure 19. Pour l'échantillon oxydé sur 3,6 F mol⁻¹, les raies de diffraction du matériau sont décalées vers les grands angles : c'est la phase la plus oxydée dont le paramètre

de maille s'est contracté conformément aux observations de Nijishima *et al* [2]. L'intensité des raies est nettement diminuée par rapport au diffractogramme du matériau initial indiquant une amorphisation du matériau. Par la suite à 4 V vs Li⁺/Li aucune raies n'apparaît, ce qui nous indique une destruction totale de la structure.



Figure 19 : Diffractogrammes de rayons X de Li₇MnN₄ initial, après oxydation sur 3,6 F mol⁻¹ et jusqu'à 4V.

4-2) Etude de Li₇MnN₄ dans la fenêtre de potentiel [1,6 – 1] V vs Li⁺/Li

Afin d'éviter la destruction structurale du matériau nous avons restreint la borne supérieure du de potentiel à 1,6V vs Li⁺/Li et la borne inférieure a été fixée à 1V vs Li⁺/Li. Le chronopotentiogramme typique de Li₇MnN₄ à un régime lent de C/40 permettant de s'affranchir à priori des limitations cinétiques du système est présenté en Figure 20.

L'allure de la courbe électrochimique du cycle 1 nous indique que l'oxydation et la réduction se produisent aux alentours de 1,2 et 1,1V respectivement pour un bilan faradique de 1,5 F mol⁻¹ lors de l'oxydation et 1,8 F mol⁻¹ lors de la réduction avec une faible différence de
potentiel de 20-30 mV entre charge et décharge. Un tel bilan semble indiquer l'oxydation de Mn^{5+} en Mn^{6+} puis en un mélange de Mn^{6+} et Mn^{7+} selon la réaction :

$$\text{Li}_7\text{MnN}_4 \stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} \text{Li}_{7-x}\text{MnN}_4 + x \text{ Li}^+ + x \text{ e}^- \text{ avec } 0 \le x \le 1,8 \text{ (cycle2)}$$

La réaction d'oxydation est réversible mais deux étapes de réduction bien marquées apparaissent à 1,160 et 1,188 V. Le second cycle confirme l'allure du premier cycle et la présence de 2 étapes bien distinctes lors de la réduction à 1,168 et 1,191 V vs Li⁺/Li avec des bilans faradiques respectifs de 0,9 F mol⁻¹ et 0,6 F mol⁻¹(Figure 20).



 $\label{eq:Figure 20: Courbes galvanostatiques d'oxydation-réduction de Li_7MnN_4 à C/40 entre 1 et 1,6 V vs Li^+/Li au cours du cycle 1 et 2.$

Une expérience de voltampérométrie cyclique à vitesse lente de $2\mu V s^{-1}$ (Figure 21) permet de confirmer l'existence des étapes mises en évidence sur les courbes galvanostatiques. Au premier cycle une seule étape est visible lors de l'oxydation avec un potentiel de pic de 1,2 V vs Li⁺/Li tandis que lors du deuxième cycle, 2 étapes d'oxydation très proches sont mises en

évidence respectivement situées à 1,19 V et 1,2 V vs Li⁺/Li ce qui suggère une mise en forme ou une activation du matériau. Lors de la réduction, comme en chronopotentiométrie, les étapes sont mieux séparées à 1,16 V et 1,19 V vs Li⁺/Li quelque soit le cycle. L'existence de deux étapes à la fois en oxydation et en réduction n'avait jamais été signalée jusqu'à présent. Une excellente réversibilité est obtenue avec une excellente superposition des courbes de réduction.



Figure 21 : Voltampérométrie cyclique de Li₇MnN₄ entre 1 et 1,6 V vs Li⁺/Li à 0,002 mV s⁻¹ au cours du cycle 1 et 2.

La Figure 22 représente l'évolution du potentiel à l'équilibre au cycle 2, chaque point a été enregistré après un pulse de 1h à C/20 (soit une évolution de 0,05F mol⁻¹) suivi de 15 heures de relaxation. Dans ces conditions d'équilibre thermodynamique, les potentiels d'oxydation et de réduction se superposent parfaitement. Les deux étapes précédemment décrites sont parfaitement visibles à 1,18 et 1,2 V vs Li⁺/Li, le saut de potentiel entre les étapes se trouvant à 0,8 F mol⁻¹. L'allure de cette courbe OCV laisse présager une réponse structurale de type biphase pour 7 > z > 6,2 (Etape I), un autre biphasage pour 6,2 > z > 5,7 (Etape II) et une solution solide pour z < 5,7 dans Li_zMnN₄.



Figure 22 : Evolution du potentiel d'équilibre de Li_zMnN_4 au cycle 2.

Nous avons pu constater que la première oxydation a un bilan faradique légèrement plus faible (de 0,3 F mol⁻¹) que lors de la réduction et du cycle 2. De plus le latex utilisé présente des traces d'oxydation (Figure 15). Nous avons donc tenté de réduire au préalable le matériau électrochimiquement jusqu'à 1 V vs Li⁺/Li (Figure 23). La réduction commence à 1,12 V vs Li⁺/Li sur un plateau de 0,1 F mol⁻¹ suivi d'une décroissance du potentiel jusqu'à 1V vs Li⁺/Li pour un bilan faradique total d'environ 0,2 F mol⁻¹. Ce qui correspond à la différence de bilan faradique observée entre la première oxydation et la première réduction.



Figure 23 : Réduction jusqu'à 1V vs Li⁺/Li de Li₇MnN₄.

Les diffractogrammes des électrodes réalisées avec le noir d'acétylène traité à 500°C sous flux d'argon avant et après réduction à 1V vs Li⁺/Li sont présentés sur la Figure 24: les épaulements à droite des pics de Li₇MnN₄ ont complètement disparu : la légère oxydation est donc réversible. Pour le reste des cycles présentés, nous avons donc préalablement réduit le matériau ou nous présenterons préférentiellement le deuxième cycle.



Figure 24 : Diffractogrammes de rayons X de l'életrode contenant du noir d'acétylène traité à 500°C sous argon puis réduit électrochimiquement à 1V vs Li⁺/Li, les flèches indiquent la présence de la phase Li_{7-x}MnN₄.

La Figure 25 représente un cycle typique de Li_7MnN_4 , le second, pour différents régimes de C/40 à 5C dans la fenêtre de potentiel [1,6 – 1] V vs Li⁺/Li. Le régime a peu d'influence sur les capacités tant que les courants appliqués restent modérés ou faibles : à C/40 et C/20 la capacité spécifique est de 296 mAh g⁻¹, 284 mAh g⁻¹ à C/10 et 274 mAh g⁻¹ à C/5. Ces valeurs sont très supérieures à celle rapporté par Nishijima *et al* [2] (210 mAh g⁻¹). A des régimes plus importants la capacité est encore de 260 mAh g⁻¹ pour le régime C/2 et 175 mA h g⁻¹ pour 2C et n'est que de 36 mA h g⁻¹ à 5C. D'autre part on observe une augmentation significative de la polarisation, l'hystérésis en charge et décharge grandit avec le régime : 30 mV à C/40 et C/20 ; 40 mV à C/10 et C/5 ; 70 mV à C/2 ; 180 mV à 2C et 400 mV à 5C. Il est évident que le matériau tel qu'utilisé n'est pas approprié aux régimes supérieurs à C. Par la suite, nous apporterons une réponse appropriée à cette problématique dans la section (7).



Figure 25 : Courbes galvanostatiques d'oxydation-réduction de Li₇MnN₄ à C/40, C/20, C/10, C/5, C/2, 2C, 5C entre 1 et 1,6 V vs Li⁺/Li au cours du cycle 2.

Les allures des courbes galvanostatiques après plusieurs cycles sont regroupées sur la Figure 26. On note que dans le cas des régimes faibles ou modérés (C/40 à C/2, Figure 26a à e), nous observons une excellente superposition des courbes, sans évolution de la polarisation, signe que le matériau n'évolue pas ou peu lors du cyclage. Seul le bilan faradique diminue légèrement pour les cycles les plus avancés.

Dans le cas des forts régimes (2C et 5C, Figure 26f et g), la 1^{ère} réduction est plus courte que la 1^{ère} oxydation. A ces régimes la réinsertion devient le facteur limitant la capacité du matériau à cause d'une forte polarisation.



Figure 26 : Courbes galvanostatiques d'oxydation-réduction de Li₇MnN₄ à différents régimes.

La Figure 27 résume l'évolution du bilan faradique et de la capacité spécifique en fonction du nombre de cycles. Pour les régimes lents de C/10 et moins, on observe une diminution lente et continue de la capacité, les pertes sont de l'ordre de 10% sur 50 cycles. Pour des régimes modérés de C/5 et C/2 les capacités sont stables avec des pertes limitées de 3% (10 mAh g⁻¹) sur 50 cycles. Dans le cas du régime 2C une période d'activation est visible avant que la capacité ne se stabilise autours de 160 mAh g⁻¹ après une vingtaine de cycles. Ce résultat à 2C est encourageant en terme de stabilité et de valeur absolue car identique à la capacité de Li₄Ti₅O₁₂ qui représente un matériau d'insertion de référence pour d'électrode négative. A un régime plus fort de 5C la capacité décroît rapidement jusqu'à devenir quasi nulle. Dans le cas des régimes 5C et 2C, les capacités sont dépendantes de la fenêtre de potentiel utilisé : la forte polarisation à ces régimes empêche la réduction complète du matériau (Figure 26f et g).



Figure 27 : Evolution du bilan faradique et de la capacité spécifique en fonction du nombre de cycles sur la fenêtre de potentiel [1,6 - 1] V vs Li⁺/Li à différents régimes.

La Figure 28 représente le diffractogramme de rayons X de Li_7MnN_4 après 20 et 50 cycles à C/5. Les raies de diffraction du matériau initial sont aisément indexables et bien définies et le paramètre de maille est de 9,55(1) Å. Cette valeur, similaire au matériau initial, montre qu'il

n'y a pas eu de changements structuraux importants. Dans le cas du diffractogramme de rayons X enregistré après 50 cycles, des épaulements apparaissent à droite des pics de Li₇MnN₄, ce qui suggère la présence d'une phase non réduite et donc un début d'hétérogénéité de fonctionnement qui nuit à la cyclabilité à long terme.



Figure 28 : Diffractogrammes de rayons X de Li₇MnN₄ effectués après 20 et 50 cycles à C/5 dans la fenêtre de potentiel [1,6 - 1] V vs Li⁺/Li.

4-3) Etude de Li_7MnN_4 dans la fenêtre de potentiel [0,02 – 1,6] V

La Figure 29 montre l'allure des cycles galvanostatiques de Li_7MnN_4 au régime C/5 entre 0,02 et 1,6 V vs Li^+/Li . Au premier cycle, en démarrant par une réduction, l'étape 1 qui commence à 1,13 V vs Li^+/Li correspond à la réduction du matériau $Li_{7-x}MnN_4$ qui est légèrement oxydé au départ, étape déjà observée sur la Figure 23. En continuant la réduction, une étape supplémentaire est visible entre 0,8 et 0 V vs Li^+/Li (Etape 2), cette étape non réversible et absente des autres cycles correspond à la fois à la formation de la SEI (Solid

Electrolyte Interface) ainsi qu'une possible réduction des ions Mn^{5+} en ions Mn^{4+} . Lors de l'oxydation le potentiel remonte brusquement jusqu'à 1,2 V vs Li⁺/Li sur 0,3 F mol⁻¹. L'oxydation continue avec les étapes principales autour de 1,2 V vs Li⁺/Li précédemment observées dans la fenêtre de potentiel [1,6 – 1] V pour un bilan faradique de 1,7 F mol⁻¹ : le bilan complet de l'oxydation est donc de 2,05 F mol⁻¹ (soit 345 mA h g⁻¹). Pour les cycles suivants on retrouve les étapes vues lors de l'oxydation (plateau à 1,2 V vs Li⁺/Li et variation brusque de potentiel entre 0,02 et 1,2 V vs Li⁺/Li). Un gain de bilan faradique de l'ordre de 0,3 F mol⁻¹ est bien observé par rapport à la fenêtre de potentiel entre [1,6-1] V vs Li⁺/Li au moins pour les premiers cycles.



 $\label{eq:Figure 29: Courbes galvanostatiques d'oxydation-réduction de Li_7MnN_4 à C/5 entre 0,02 et 1,6 V vs Li^+/Li au cours du cycle 1, 2, 10, 50 et 100.$

Cependant la capacité spécifique chute de 345 mAh g⁻¹ (2,05 F mol⁻¹) à 262 mAh g⁻¹ (1,56 F mol⁻¹) soit une chute de l'ordre de 25% entre le cycle 2 et 50 rendant ce gain insignifiant au bout de 50 cycles par rapport à l'utilisation de la fenêtre de potentiel [1,6 - 1] V vs Li⁺/Li (Figure 30). La chute de la capacité se poursuit au même rythme jusqu'à 100 cycles. On peut supposé que le système Mn⁵⁺/Mn⁴⁺ n'est pas réversible. La réaction correspondante requiert l'insertion d'ions Li⁺ interstitiel dans une structure déjà compacte et pleine.



Figure 30 : Evolution du bilan faradique en fonction du nombre de cycles sur la fenêtre de potentiel [0,02 - 1,6] V vs Li⁺/Li à C/5.

5) Etude structurale de Li₇MnN₄ lors de la délithiation / lithiation électrochimique

Comme vu précédemment, la courbe électrochimique d'oxydation de Li₇MnN₄ a été décrite par différents auteurs [2, 3, 4] comme un long plateau vers 1,2 V vs Li⁺/Li pendant lequel environ un ion lithium par formule est extrait. Cette étape est suivie par une importante augmentation du potentiel. Cependant, Nishijima [2] décrit l'évolution structurale du matériau avec un court domaine biphasique 0,1 < x < 0,625 pour x extrait dans Li_{7-x}MnN₄ suivi d'un domaine de solution solide (0,625 < x < 1,25) alors que les données électrochimiques de la littérature suggèrent l'existence d'un large domaine biphasique (pour x < 1) suivi d'une solution solide pour x > 1. Nos résultats mettent clairement en évidence que le plateau à 1,2V vs Li⁺/Li est en fait constitué de 2 plateaux aux potentiels proches, ces étapes sont présentes lors de la charge et de la décharge. L'évolution du potentiel d'équilibre réalisée par GITT (Figure 22) indique que deux biphasages (0 < x < 0,8 et 0,8 < x < 1,3) sont attendus avec une probable solution solide en fin de processus pour x > 1,3.

5-1) Etude par diffraction des rayons X ex-situ

Afin de lever ces contradictions nous avons étudié les changements structuraux de Li₇MnN₄ lors de la délithiation. Des diffractogrammes ont été enregistrés pour différents taux de désinsertion x dans Li_{7-x}MnN₄. Le matériau est oxydé à un régime lent de C/10, une fois le taux de désinsertion désiré atteint les piles boutons sont immédiatement ouvertes et le diffractogramme enregistré. Nous avons utilisé une électrode composite contenant du graphite (Composition 77% matière active, 15% Graphite, 5% PTFE). En plus du rôle de conducteur électronique, le graphite sert d'étalon d'interne. Les diffractogrammes sont recalés sur la raie de diffraction à 26,6° du graphite, ceci étant possible car le lithium ne s'insère pas dans le graphite dans la fenêtre de potentiel utilisé.

Un cycle galvanostatique de Li_7MnN_4 avec un latex contenant du graphite est présenté sur la Figure 31 : le bilan faradique de 1,66F mol⁻¹ est conforme aux résultats obtenus précédemment.



Figure 31 : Cycle galvanostatique de Li₇MnN₄ avec un latex de composition 77% matière active, 15% Graphite, 5% PTFE à régime C/10, les flèches représentent les points pour lesquels un diffractogramme a été enregistré.

Les différents diffractogrammes de rayons X sont regroupés sur la Figure 32.

Dès l'extraction des premiers ions lithium pour x = 0.05, un nouvel ensemble de pics apparaît à droite de tous les pics de Li₇MnN₄ c'est-à-dire à plus grands angles, indiquant l'apparition d'une seconde phase cubique avec un paramètre de maille plus petit (Phase II). L'augmentation de l'intensité des ces raies indique que cette seconde phase croît en quantité aux dépens de la phase initiale au fur et à mesure de l'extraction du lithium, jusqu'à $x \approx 0.8$, composition pour laquelle Li₇MnN₄ a totalement disparu.

Nous avons donc un premier domaine biphasique $0,05 \le x < 0,8$ pendant lequel Li₇MnN₄ (Phase I, a = 9,54(1) Å) décroît en faveur de la Phase II (a = 9,44(1) Å) cubique et de paramètre de maille plus faible. A x = 0,8, seule la Phase II est présente, un domaine monophasé existe certainement autour de ce point.

Pour x > 0,8, les diffractogrammes de rayons X indiquent l'apparition d'un épaulement à plus grand angle des pics de la phase II ce qui suggère une nouvelle transition de phase menant à une phase cubique de plus petit paramètre de maille (Phase III). L'intensité de ces pics croit avec l'avancement de la délithiation alors que l'intensité des pics de la phase II diminue et s'éteint pour x = 1,15. Un second domaine biphasique est donc mis en évidence pour $0,85 \le x < 1,15$.

Pour $x \ge 1,15$, il ne reste que la Phase III dont l'ensemble des pics se déplace vers les grands angles avec l'augmentation de x, il s'agit d'un domaine de solution solide durant lequel le paramètre de maille se contracte.



Figure 32 : Diffractogrammes de rayons X de Li_{7-x}MnN₄ pour différents x après oxydation à un régime C/10.

La Figure 33 montre l'évolution des paramètres de maille pour les différentes phases. Dans le domaine $0.05 \le x < 0.8$, la transition de la phase I vers la phase II induit une contraction du paramètre de maille cubique $a_{Phase I} = 9,55(1)$ Å à $a_{Phase II} = 9,45(1)$ Å. Lors de cette transition, le volume de la maille correspondant décroît de 870 Å³ à 845 Å³ soit une contraction volumique de l'ordre de 3%. Dans le domaine $0.85 \le x \le 1.05$, la phase II disparaît au profit de la phase III et le paramètre de maille se réduit à nouveau de $a_{Phase II} = 9,45(1)$ Å à $a_{Phase III} =$ 9,35(1) Å, c'est à dire une contraction de même amplitude que précédemment. Nishijima et al [2] ne décrivent pas cette transition mais leurs diffractogrammes montrent un élargissement et une asymétrie soudaine des pics de diffraction. Les pics des phases II et III étant particulièrement proches, il est difficile de les déconvoluer selon la qualité des diffractogrammes. Pour $x \ge 1,15$, le paramètre de maille diminue progressivement jusqu'à 9,33(1) Å soit un volume de maille de 811 Å³. De la phase I jusqu'à l'oxydation complète de la phase III, le volume de la maille s'est contracté de l'ordre de 7% et le paramètre de maille de 2%. Cette contraction peut s'expliquer par le fait que lors de la désinsertion des ions lithium Li⁺, les ions Mn⁵⁺ sont oxydés en Mn⁶⁺ puis en partie en Mn⁷⁺ qui sont des cations plus petits que les ions Mn⁵⁺.



Figure 33 : Evolution du paramètre de maille et du volume de la maille des trois phases observées.

Cette évolution peut être comparée à celle de LiMn_2O_4 . Cet oxyde à base de manganèse également de structure cubique voit le volume de sa maille se réduire de 5% après 2 transitions de phases (1 lithium extrait par formule de composé) pendant lesquels la symétrie cubique de la maille est conservée [10]. Une autre comparaison peut être faite, avec $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ qui est électrochimiquement actif dans une gamme de potentiel similaire (1,5 V vs Li^+/Li) à Li_7MnN_4 . Le volume de sa maille varie de seulement 0,2% pour l'insertion de 3 lithium par formule au cours d'une unique transition de phase [11].

Les diffractogrammes présentés sur la Figure 32 ont été enregistrés directement après oxydation jusqu'au taux voulu sans laisser le temps à la cellule de s'équilibrer. Afin de s'approcher des conditions d'équilibre thermodynamique des diffractogrammes des points x = 0,5 et x = 1 dans Li_{7-x}MnN₄ ont été enregistrés après que les cellules aient été laissées 100h en circuit ouvert (Figure 34). Pour les 2 différents taux de désinsertion, les phases en présence sont les mêmes que l'on ouvre la cellule immédiatement ou après 100h. Les raies de diffraction présentent des intensités similaires, on vérifie ainsi que l'extraction du lithium à régime C/10 s'effectue de façon homogène dans l'ensemble des grains du matériau et que les compositions des échantillons examinés par diffraction des rayons X ne sont pas susceptibles d'évoluer. Ce résultat indique également une cinétique rapide de transport des ions Li⁺.



Figure 34 : Diffractogrammes de rayons X de Li_{7-x}MnN₄ pour x = 0,5 et x = 1 directement retirés de la cellule et retirés après 100h de circuit ouvert dans la cellule.



Figure 35. Diffractogrammes de rayons X de Li_{7-x}MnN₄ pour différents x après oxydation jusqu'à 1,6 V vs Li⁺/Li puis réduit à un régime C/10

Il est primordial de s'assurer de la réversibilité des changements structuraux. Pour cela des diffractogrammes ont donc été enregistrés lors de la réduction après oxydation jusqu'à 1,6V vs Li⁺/Li (Figure 35). A x = 1,4, uniquement la Phase III est présente avec un paramètre de maille a = 9,36(1) Å. Pour x = 0,88, la Phase III a complètement disparu au profit des Phase II et I présentes avec des paramètres de mailles a = 9,44(1) Å et a = 9,54(1) Å. Ces phases sont normalement attendues pour un taux de lithium plus riche d'environ 0,2 Li⁺. De même la proportion des phases I et II à x = 0,45 est proche de celle observée en oxydation à x = 0,3. A

x = 0,25 il ne reste plus que la Phase I, alors que à cette composition la Phase II était présente lors de l'oxydation. A x = 0, seule la Phase I est présente.

Trois de ces échantillons semblent donc plus réduit que ce que l'oxydation laissait prévoir.

5-2) Etude structurale par diffraction des rayons X in-operando

Ces mesures ont été réalisées en colaboration avec O. Croznier (maître de conférences) et T. Brousse (professeur à l'université de Nantes) à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel.

Afin de pouvoir analyser plus finement le comportement au cours de l'extraction-réinsertion du lithium dans le matériau, nous avons procédé à une étude de diffraction des rayons X *in operando* : des diffractogrammes RX sont enregistrés alors que simultanément les ions lithium sont extraits/introduits dans le matériau. Pour ce faire une cellule spécifique est utilisée [12] (Figure 36). Elle est dérivée du type de cellule Swagelok. La partie supérieure (généralement utilisée comme la partie « positive ») est constituée d'un anneau de 5 cm de large percé d'un trou de 2 cm de diamètre derrière lequel vient se placer une fenêtre métallique en béryllium (200 μ m, 4 cm de diamètre) transparente aux rayons X. Le matériau étudié, sous forme de latex et pressé sur une grille, est placé directement contre la fenêtre de béryllium qui sert aussi de collecteur de courant. L'autre partie importante de la cellule est le piston cylindrique qui sert de partie « négative ». Cette cellule étant conçue pour être utilisable en transmission dans le cadre de mesure synchrotron, le cylindre est creux et le collecteur de courant est une autre fenêtre de béryllium.



Figure 36 : Cellule électrochimique pour mesure DRX *operando* [12] (a) Photo (b) Vue schématique, les points 1 et 2 représentent le passage du faisceau en transmission, les points 3 et 4 en réflexion.

Le cycle de charge-décharge a été effectué à un régime lent de C/20 dans la fenêtre de potentiel [1,6 - 1] V vs Li⁺/Li (Figure 37) : les différences de technologie font que les performances sont légèrement moins bonnes qu'en pile bouton, le bilan faradique n'est que de 1,5 F mol⁻¹ contre 1,6-1,7 F mol⁻¹ (Figure 26) mais l'allure de la courbe reste très proche de celle attendue.



Figure 37 Cycle galvanostatique de Li₇MnN₄ à régime C/20 effectué avec la cellule *in-situ*

Les diffractogrammes ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de type Panalytical Xpert Pro en 30min sur le domaine angulaire 16-58° par un pas de 0,017°. Le temps d'acquisition d'un diffractogramme correspond à l'insertion/désinsertion de 0,025 Li⁺. L'ensemble des diffractogrammes enregistrés est présenté sur la Figure 38. En plus des raies de diffraction du matériau, les pics de la grille de cuivre, du PTFE et de la fenêtre en béryllium sont visibles.



Figure 38 : Ensemble des diffractogrammes de rayons X enregistrés lors de la charge et de la décharge de la cellule, les pics indexés sont attribués à Li₇MnN₄, les autres pics correspondent à la grille de cuivre, la fenêtre de béryllium et le PTFE du latex. Pour plus de lisibilité seuls les domaines angulaires 31-37° et 53,5-56,5° sont commentés (Figure 39). Les étoiles à 54,7 et 55,5° indiquent de petits pics de diffraction attribués à la cellule électrochimique : l'intensité de ces réflexions reste constante sur tous les diffractogrammes.



Figure 39 : Diffractogrammes de rayons X enregistrés lors de la charge, zoom entre 31 - 37° et 53,5 - 56,5°, les étoiles indiquent des réflexions dues à la cellule.

Très tôt, pour $x \ge 0,1$, les diffractogrammes indiquent clairement l'apparition d'un épaulement à plus grand angle pour tous les pics de Li₇MnN₄ visible ici sur les raies 222, 320, 321 et 440. Cette séparation suggère l'apparition d'une seconde phase cubique avec un paramètre de maille plus petit. L'intensité de ces nouveaux pics continue d'augmenter avec la délithiation et atteint une valeur maximale pour $x \approx 0,8$. En même temps l'intensité des pics de Li₇MnN₄ décroît jusqu'à disparaître pour $x \approx 0,8$. La composition chimique de la seconde phase est alors estimée à Li_{6,2(1)}MnN₄. En résumé Li₇MnN₄ et Li_{6,2(1)}MnN₄ (notée Phase I et II respectivement sur la Figure 39) coexistent pour $0,1 \le x < 0,8$ et la transition entre les deux phases se fait selon l'équation :

$$Li_{7}MnN_{4} \stackrel{(Phase I)}{\leftarrow} Li_{6,2(1)}MnN_{4} \stackrel{(Phase II)}{\leftarrow} + 0,8(1) Li^{+} + 0,8(1) e^{-}$$

Pour x > 0.8 un nouvel ensemble de pics apparaît aux plus grands angles, suggérant une transition de phase menant à une phase cubique de plus petit paramètre de maille (Phase III sur la Figure 39). L'intensité de ces pics croit avec l'avancement de la délithiation aux dépens de la Phase II dont l'intensité des pics diminue. Un second domaine biphasique existe donc pour $0.8 < x \le 1.2$. Ce processus suit l'équation suivante :

$$Li_{6,2(1)}MnN_4 \stackrel{(Phase II)}{\leftarrow} Li_{5,8(1)}MnN_4 \stackrel{(Phase III)}{\leftarrow} + 0,4(1) Li^+ + 0,4(1) e^{-1}$$

Un court domaine monophasique devrait exister puisque une phase unique existe à $x \approx 0.8$ (Li_{6,2(1)}MnN₄). Cependant les limites de ce domaine n'ont pas pu être clairement établies dans ces conditions. Finalement, un domaine de solution solide de $x \approx 1.2$ jusqu'au maximum de lithium extrait termine le processus d'oxydation en atteignant la composition Li_{5,5}MnN₄ (Phase III). En effet pour x > 1.2 tous les pics de diffraction se décalent vers les grands angles correspondant à une contraction du volume de la maille. La réaction est la suivante :

$$Li_{5,8(1)}MnN_4 \stackrel{(Phase III)}{\leftarrow} Li_{5,8(1)-y}MnN_4 \stackrel{(Phase III)}{+} + y Li^+ + y e^- avec 0 \le y \le 0,3$$

L'ensemble des pics attribués à la phase II, $Li_{6,2(1)}MnN_4$, est facilement indexé en utilisant le même groupe d'espace que Li_7MnN_4 , c'est à dire P-43n avec un paramètre de maille de 9,465 Å vue lors de nos mesures *ex-situ*. Les compositions chimiques estimées dans ce travail permettent de préciser la réponse structurale vue dans la littérature. Comme décrit précédemment, la phase III qui n'avait pas été observée jusqu'à présent apparaît avec un paramètre de maille a = 9,358(1) Å pour x = 0,8. Pour x > 1,2 la solution solide de la phase III induit une contraction du paramètre maille jusqu'à a = 9,331(1) Å à la fin du processus d'oxydation. Le paramètre de maille et le volume de chaque phase durant la charge en fonction de x dans $Li_{7-x}MnN_4$ sont représentés sur la Figure 40.



Figure 40 : Evolution du paramètre de maille *a* et du volume de la maille lors de la charge.

Un premier domaine biphasique est mis en évidence $(0,1 \le x \le 0,8)$ immédiatement suivi par un deuxième domaine biphasique $(0,8 \le x \le 1,2)$. Au delà de $x \ge 1,2$ on observe un comportement de solution solide caractérisé par une contraction continue du paramètre de maille. Au final, pour la composition Li_{5,5}MnN₄ le volume de la maille s'est contracté de ~7%.

Les transformations structurales observées pendant l'oxydation sont réversibles durant la décharge (Figure 41). En effet, lors de la réinsertion du lithium, deux ensembles de pics apparaissent successivement aux plus bas angles signifiant une augmentation du paramètre de maille. Les changements observés lors de la réduction sont l'exact opposé des changements enregistrés lors de la charge. Les mêmes commentaires peuvent être faits pour les compositions des domaines biphasiques et monophasique ce qui montre l'excellente réversibilité de ces changements structuraux. Quand la phase III, Li_{5,5(1)}MnN₄, s'enrichit en lithium pendant la décharge le paramètre de maille augmente de 9,331(1) Å à a = 9,358(1) Å pour x $\approx 1,2$. Ensuite un court domaine biphasique existe avec l'apparition de la phase II,

 $Li_{6,2(1)}MnN_4$, jusqu'à disparition complète de la phase III. Li_7MnN_4 augmente avec la disparition de $Li_{6,2(1)}MnN_4$ dans le domaine $0 \le x \le 0.8$. Cependant une petite quantité de $Li_{6,2(1)}MnN_4$ est toujours présente en fin de réduction à 1V. Elle peut être liée au fait que une expérimentation *in operando* n'est pas rigoureusement à l'équilibre.



Figure 41 : Diffractogrammes de rayons X enregistrés lors de la décharge, zoom entre 31 - 37° et 53,5 - 56,5°, les étoiles indiquent des réflexions dues à la cellule.

On note que les raies de diffraction s'élargissent progressivement avec l'oxydation du matériau (Figure 39). Cette tendance indique une augmentation du désordre et/ou une réduction de la taille des domaines de cohérence. De plus cet élargissement des pics est visiblement réversible. Sur la Figure 41, les pics s'affinent lors de la réduction. L'analyse du stress mécanique et de la taille des cristallites pendant la délithiation-lithiation est réalisée en utilisant la formule de Williamson-Hall [13]. Cette méthode permet de déconvoluer les différentes contributions conduisant à l'élargissement des raies de diffraction : la taille des cristallites et les contraintes. La variation de la largeur intégrale des pics (noté β_{hkl}) peut être reliée à la taille des particules *D* et au stress mécanique ε d'après la formule suivante :

$$\beta_{hkl}\cos(\theta) = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon\sin(\theta)$$

Où *K* est la constante de Scherrer (fixée à 0,9), λ la longueur d'onde (λ =1,5406 Å) et θ l'angle de diffraction.



Figure 42 : Représentation de $\beta_{hkl}*cos(\theta)$ en fonction de $4sin(\theta)$ pour Li₇MnN₄ (initial et après un cycle complet), Li_{5,7}MnN₄ (lors de l'oxydation et de la réduction).

Un ensemble de valeurs $\beta_{hkl}*cos(\theta)$ en fonction de $4sin(\theta)$ pour plusieurs pics de diffraction est montré sur la Figure 42 pour Li₇MnN₄, avant et après un cycle complet et pour Li_{5,7}MnN₄ (phase III) obtenu en charge et en décharge. D'après la formule, la pente et l'ordonnée à l'origine de chaque droite conduisent respectivement à une estimation du stress ε et de la taille des cristallites *D*. Pour le matériau initial Li₇MnN₄, *D* est estimé à 900 Å et $\varepsilon = 0,135\%$. Pour la phase III, Li_{5,7}MnN₄, obtenue pendant l'oxydation et la réduction, la pente et donc le stress est presque le double du matériau initial avec des valeurs autour de 0,2%. La taille des cristallites reste du même ordre de grandeur avec des valeurs toutefois inférieures proche de 700 Å. Après un cycle de charge-décharge complet, le stress $\varepsilon \approx 0,14\%$ retrouve une valeur proche de celle du matériau initial. Les traces de $Li_{6,2(1)}MnN_4$ empêchent de déterminer la taille des cristallites. Cependant la finesse des pics de diffraction indique clairement que la cristallinité initiale est retrouvée après un cycle de charge-décharge complet.

Les études de l'évolution structurale de Li₇MnN₄ pendant la désinsertion-réinsertion du lithium par diffraction des rayons X *ex situ* et *in operando* ont permis de mettre en évidence un mécanisme réversible consistant en 2 biphasages suivis d'une solution solide. La diffraction des rayons X *in operando* a permis d'affiner la connaissance des limites des domaines de biphasage pour $0,1 \le x < 0,8$ et $0,8 < x \le 1,2$ et de solution solide pour $x \ge 1,2$ à 1,5. Ces évolutions de phases sont résumés sur la où les domaines de phases sont superposés à la courbe d'équilibre du matériau.



Figure 43 : Courbe d'équilibre de Li_zMnN₄ et domaine de phases

Particulièrement la transition Phase II \rightarrow Phase III n'avait pas été observée jusqu'à présent. Cependant nous n'avons pas pu clairement définir les limites d'un domaine monophasé, supposé très étroit, se trouvant logiquement autour de x \approx 0,8.

Nous avons tenté de déterminer si l'extraction du lithium de la structure se faisait de façon préférentielle sur certain sites en comparant l'intensité des pics de diffractions expérimentaux à des simulations de diffractogrammes de rayons X où des lacunes ont été crées sur les différents sites du lithium. L'évolution de l'intensité des pics n'est pas suffisamment

importante pour déterminer de façon claire si certains sites ont un rôle privilégié lors de l'extraction du lithium.

6) Etude de la réactivité à l'air de Li₇MnN₄

L'une des principales critiques liée à l'utilisation pratique des nitrures ternaires concerne leur stabilité à l'air. Nous avons donc étudié la réactivité de Li_7MnN_4 à l'air par diffraction des rayons X ainsi que l'effet du vieillissement dans l'air sur les propriétés électrochimiques du matériau.

La synthèse utilisée pour cette étude contient une impureté de Mn_4N (pics à 40 et 47°). Cette impureté nous a servi d'étalon interne afin de remettre à l'échelle les intensités des diffractogrammes des différentes prises d'essai.

La Figure 44 regroupe les diffractogrammes de rayons X après différents temps d'exposition à l'air allant de 5 heures à 21 jours. Le bruit de fond de ces diffractogrammes a été soustrait et les intensités remises à l'échelle en utilisant les raies de Mn₄N comme référence afin de permettre une comparaison pertinente des différents diffractogrammes. Pour le temps d'exposition le plus court (5 heures, Figure 44b et c), en plus des raies de Li₇MnN₄, un second ensemble de pics situé à des valeurs 20 légèrement supérieures peut être indexé en utilisant une structure cubique similaire à Li₇MnN₄. Le paramètre de maille de cette nouvelle phase (symbole▲, Figure 44) est 9,475Å. Les résultats précédant obtenus par désinsertion électrochimique nous permettent de décrire cette phase comme une phase oxydée de formule Li_{6.2}MnN₄ (Figure 39). La présence de cette phase est maintenue au cours du vieillissement du matériau aux dépens de la phase initiale. Très tôt, dès 5h, cette oxydation s'accompagne de l'apparition d'hydroxyde de lithium monohydrate (fiche JCPDS : 01-076-1073) : raies de diffraction à 30 et 33,5°. La quantité de LiOH,H₂O augmente considérablement entre 5 heures et 10 jours. D'autre part cinq raies de diffraction supplémentaires correspondant à Li₂CO₃ (fiche JCPDS : 00-022-1141) sont observées pour la première fois après 3 jours. L'apparition de cette phase est due à la réactivité de l'hydroxyde de lithium avec le dioxyde de carbone atmosphérique. Après 14 jours, seuls deux larges pics à 18,5° (200) et 54,2° (440) rappellent la présence de Li₇MnN₄ et ainsi que de petites raies à 20,8° (210) 22,7° (211) (Figure 44b) et 54,6° (440) (Figure 44c) attribuées à Li_{6.2}MnN₄. Après 21 jours, le diffractogramme est dominé par la présence de carbonate de lithium. Durant toute cette période un dégagement gazeux de NH₃, détecté par sa forte odeur, est notable. La présence d'espèce du manganèse de type hydroxydes, carbonates ou oxydes de manganèse n'a pas pu être mis en évidence mais leur présence en faible quantité ne peut pas être écartée.



Figure 44 : Evolution des diffractogrammes de rayons X après différents temps d'exposition à l'air. a) Diffractogrammes complets entre 15 et 62° ; b) zoom entre 17 et 25° ; c) zoom entre 50 et 60°. Les pics indexés sont attribués à Li₇MnN₄, ▲ Li_{6,2}MnN₄, ■ LiOH,H₂O, O Li₂CO₃, * Mn₄N.

Afin de caractériser la cinétique du vieillissement chimique de Li₇MnN₄ dans l'air, nous avons examiné l'évolution de l'une des raies de diffraction principales, en l'occurrence le pic *440* en fonction du temps d'exposition et en considérant que l'aire du pic est proportionnelle à la quantité de la phase initiale Li₇MnN₄ (Figure 45a). Cette raie a été choisie pour sa relativement forte intensité et surtout l'absence de superposition avec d'autres raies de produits de dégradation. De plus sa position angulaire est à une valeur d'angle suffisamment grande angle sur le diffractogramme pour bien séparer la raie de Li₇MnN₄ de la raie de la phase oxydée Li_{6,2}MnN₄.



Figure 45 : Evolution du pic 440 de Li₇MnN4 en fonction du temps d'exposition à l'air (a) et relation de l'aire du pic 440 en fonction du temps d'exposition à l'air.

L'évolution du pic 440 en fonction du temps d'exposition à l'air montre une décroissance continue de Li₇MnN₄ avec le temps. L'épaulement de la raie 440 à 54,25° est due à la longueur d'onde K α_2 de la source au cuivre. L'évolution de ln[aire du pic] en fonction du temps est présentée en Figure 45b. Une droite est obtenue indiquant que le processus de vieillissement suit une loi cinétique d'ordre 1. La pente négative de la droite nous donne une valeur 9,5 10⁻³ h⁻¹ pour la constante k, ce qui correspond à un temps de demi-vie (t_{1/2} = ln (2)/k) égal à 72 heures.



Figure 46 : Courbe de charge à régime C/5 de Li₇MnN₄ en fonction du temps d'exposition à l'air.

Le comportement électrochimique de Li₇MnN₄ a été étudié dans la fenêtre [1,6 - 1] V en fonction du temps d'exposition à l'air. La charge typique pour chaque échantillon est présentée sur la Figure 46. A C/5, 1,6 Li⁺ est extrait du matériau initial pour une capacité de 270 mAh g⁻¹. Le vieillissement du matériau a des effets importants sur les propriétés électrochimiques. L'apparition rapide de la phase oxydée Li_{6.2}MnN₄ explique une partie de la perte de capacité aux temps les plus courts. En l'occurrence pour 5 heures, la perte de capacité est d'environ 12%. La présence croissante de LiOH après 20 heures amplifie la perte de capacité jusqu'à $\approx 30\%$. La capacité observée après 3 jours est en bon accord avec le temps de demi-vie précédemment estimé (Figure 45). En effet la capacité de 120 mAh g⁻¹ correspond pratiquement à un peu moins de la moitié de la valeur initiale. Pour les temps les plus longs on peut souligner que la concentration croissante d'espèces ioniques sous la forme de LiOH et Li₂CO₃ affecte la conductivité électronique de l'électrode composite. Cela a pour conséquence la baisse drastique de capacité après 7 jours d'exposition avec une valeur de 90 mAh g⁻¹ et pas d'activité électrochimique après 14 et 21 jours. Il est notable qu'après 3 jours d'exposition, les courbes galvanostatiques présentent une réduction plus importante que l'oxydation. Ceci est probablement dû à la présence importante de Li_{6,2}MnN₄ ,phase oxydé chimiquement mais pouvant être réduit par électrochimie. Ces résultats indiquent que les manipulations et le stockage pendant des temps courts ne dépassant pas quelques heures peuvent être envisagés sans effet notable sur les propriétés électrochimiques du matériau alors que des expositions plus longues doivent être évitées.

La formation de LiOH nous indique une réaction préférentielle du nitrure avec l'humidité. Il parait donc intéressant d'étudier le stockage sous air sec dans un dessiccateur dont le fond est rempli de gel de silice dessiccant. Il est remarquable que le diffractogramme du matériau stocké un mois dans un dessiccateur ne présente pas de modification majeure comparé à celui du matériau initial (Figure 47). En effet même après un mois, la formation de $Li_{6,2}MnN_4$ ainsi que de LiOH et Li_2CO_3 est complètement évitée et les raies de diffraction de Li_7MnN_4 restent bien définies.



Figure 47 : Comparaison des diffractogrammes de rayons X pour Li₇MnN₄ conservé sous atmosphère d'argon et conservé 1 mois dans de l'air sec.

La Figure 48 montre la courbe de charge-décharge de Li_7MnN_4 initial et stocké un mois dans l'air sec : les courbes sont parfaitement superposées. Cela montre que la réactivité du nitrure métallique avec l'humidité peut être complètement évitée par l'utilisation d'une atmosphère anhydre.



Figure 48 : Comparaison d'une courbe typique de charge-décharge de Li₇MnN₄ conservé sous atmosphère d'argon et conservé 1 mois dans de l'air sec.

7) Optimisation des performances électrochimiques par mécanobroyage des particules

Nous avons vu précédemment que les capacités affichées par Li₇MnN₄ étaient fortement limitées lors d'utilisations à forts régimes (2C et 5C, Figure 27). Les images MEB montrent que le matériau est composé de particules de tailles importantes de 10 μ m à plusieurs dizaines de micromètres avec une morphologie dense. Le broyage du matériau peut permettre l'apparition de fissures dans les grains jusqu'à la rupture des particules : des plus petites particules sont alors formées et la surface active du matériau est augmentée. La création de nouvelles interfaces et donc la diminution de la longueur des chemins de diffusion peut être envisagée. L'augmentation de la surface lors du broyage a pu par exemple être mise en évidence sur des carbones [14]. Dans le cas de Li₄Ti₅O₁₂, la réduction des tailles de particules à permis de doubler les capacités obtenues sous forts régimes [15]. Par conséquent nous avons tenté d'accroître les performances à fort régime en étudiant l'influence du mécanobroyage.

Les échantillons ont été broyés à l'aide d'un broyeur planétaire Pulverisette Fritch P7 à des vitesses de rotation de 200, 500 ou 700 t min⁻¹ par séquence de 15 min de broyage-10 min de pause pendant 1h, 3h ou 12h heures de durée de broyage. Les périodes de pause permettent d'éviter un échauffement trop important des jarres de broyage. Afin de protéger les échantillons, les jarres étanches sont fermées en boîte en gants, le broyage s'effectue donc

sous atmosphère d'argon. Les échantillons sont dénommés en utilisant la nomenclature [BM - vitesse de rotation - durée de broyage].



Figure 49 : Diffractogrammes de rayons X de Li₇MnN₄ broyé dans différentes conditions.

La Figure 49 montre les diffractogrammes de rayons X de l'échantillon initial et des échantillons broyés. Aucun changement structural significatif n'est visible sur les diffractogrammes de rayons X après broyage, toutes les raies de diffractions du matériau étant bien visibles. Une petite raie de diffraction vers 41° est visible sur certains échantillons indiquant des traces de Mn₄N. Les paramètres de maille des différents échantillons sont sensiblement les mêmes que celui du matériau initial : 9,558 Å (Tableau 3).

	Li ₇ MnN ₄	BM-200-1	BM-500-1	BM-700-1	BM-700-3
	initial				
Paramètre de	9,558(1)	9,548(1)	9,557(2)	9,557(1)	9,559(3)
maille <i>a</i> (Å)					
Taille de	≈300	≈200	≈120	≈110	≈ 70
cristallite (nm)					
χ ²	1.35	1.43	1.58	1.73	1.78

Tableau 3 : Paramètre de maille, taille des domaines de cohérence, et facteur de fiabilité (χ^2) pour Li_7MnN_4 initial et les échantillons broyés.

Les échantillons ayant subi les broyages les plus énergétiques (3h et 12h à 700t min⁻¹) présentent un élargissement des raies de diffraction signifiant l'apparition d'un désordre structural lors d'un broyage dans des conditions sévères. La taille des domaines de cohérence peut être évaluée en utilisant la formule de Scherrer qui relie la largeur des pics à la taille des cristallites.

Formule de Scherrer :
$$p = \frac{K\lambda}{\mathcal{E}\cos(\theta)}$$

p = taille des cristallites

 $\lambda =$ longueur d'onde utilisée

 $\varepsilon =$ largeur du pic

- θ = position du pic
- K= constante de Scherrer (généralement égale à 0,9)

De façon plus pratique nous avons effectué un affinement par la méthode de Rietveld avec le logiciel GSAS sur chaque échantillon afin de déterminer les paramètres de mailles et estimer la taille des cristallites. La largeur du pic est alors prise en compte par le paramètre de profil LX (en centideg), la formule devient :

$$p = \frac{18000 K\lambda}{\pi LX}$$

Les résultats dans le Tableau 3 montrent que la taille des domaines cohérence diminue lorsque les conditions de broyage en termes de vitesse de rotation et de temps deviennent plus sévères. La taille des cristallites est réduite de \approx 300 nm pour l'échantillon initial à \approx 70 nm pour l'échantillon broyé 1h à 700t min⁻¹. Dans le cas de l'échantillon broyé 12h à 700t min⁻¹ la largeur des raies trop importante empêche d'obtenir un affinement de qualité, le désordre structural dans cet échantillon est clairement plus important que dans les autres échantillons (Figure 49).



Figure 50 : Image MEB de différents d'échantillon de Li₇MnN₄ (a) et (e) Matériau avant broyage ; (b) BM-200-1 ; (c) et (f) BM-500-1 ; (d) BM-700-12.

Les images MEB des différents échantillons broyés sont présentées en Figure 50. Le matériau initial est constitué de grosses particules denses de tailles importantes de 10 μ m à plusieurs dizaines de micromètres (Figure 50a). L'échantillon broyé 1h à 200t min⁻¹ (Figure 50b) montre des tailles de particules plus petites de 1-2 μ m formant de gros agrégats poreux. Pour l'échantillon broyé 1h à 500 t min⁻¹ (Figure 50c) une morphologie similaire est observée mais la taille des domaines de cohérence a diminué à \approx 120 nm contre \approx 200 nm pour l'échantillon broyé 1h à 200t min⁻¹. Finalement pour les échantillons broyés à 700t min⁻¹, un changement de taille et de morphologie est visible : l'échantillon broyé 12h (Figure 50d) est constitué de



particules micrométriques compactes avec une morphologie proche de celle du matériau initial.

Figure 51 : Influence du broyage sur les propriétés de Li₇MnN₄ à régime C dans la fenêtre [1,6-1] V vs Li⁺/Li : courbes de charge-décharge au cycle 10.

L'influence du broyage sur les propriétés électrochimiques à un régime C est illustrée sur la Figure 51 où l'on reporte l'allure d'un cycle type obtenu pour chaque échantillon. En effet la Figure 51 montre que la capacité spécifique augmente significativement de 150 mAh g⁻¹ (0,9 Li⁺ extrait par formule chimique) pour l'échantillon initial jusqu'à 250 mAh g⁻¹ (1,5 Li⁺ par formule chimique) pour l'échantillon le plus performant, c'est à dire broyé 1h à 500 t min⁻¹. Cette valeur est proche des capacités maximales obtenues pour le matériau non broyé mais pour des régimes modérés (C/2 ou C/5). Une amélioration des capacité de 220 mAh g⁻¹ (1,3 Li⁺ extrait par formule chimique). Une autre amélioration concerne l'hystérésis : de 160 mV pour le matériau non broyé, elle diminue à 100 mV pour les échantillons broyés 1h à 200 ou 500 t min⁻¹. L'amélioration des performances électrochimiques de ces deux échantillons peut être liée à la diminution de la taille des particules et des domaines de cohérence de 300 nm à 200 nm et 120 nm ainsi que la formation d'agrégats poreux (Tableau
3, Figure 50b et c). Cet effet peut aussi découler d'une meilleure distribution des tailles de particules et de l'introduction de défauts [16]. Cependant ces effets ne varient pas linéairement avec l'énergie du broyage : dans le cas des carbones [14] la surface du matériau augmente rapidement avec l'augmentation du temps de broyage puis diminue pour des temps trop long. De la même façon, la capacité de $Li_4Ti_5O_{12}$ en fonction du temps de broyage passe par un maximum avant de décroitre [15]. C'est aussi ce qui est observé pour ce nitrure après 1 heure de broyage à 700 t min⁻¹, la capacité de 200 mAh g⁻¹ est obtenu, ce qui est inférieur aux capacités observées après des broyages de 1h à 200 ou 500 t min⁻¹. Des conditions de broyage encore plus sévères ont un impact négatif sur les performances électrochimiques avec des capacités spécifiques qui diminuent à 130 et 100 mAh g⁻¹ pour les échantillons broyés à 700 t min⁻¹ respectivement pendant 3h et 12h, avec une augmentation de la polarisation qui conduit à une hystérésis de 160 mV.



Figure 52 : Influence du broyage sur les propriétés de Li₇MnN₄ à régime C dans la fenêtre [1,6 - 1] V vs Li⁺/Li : évolution de la capacité spécifique en fonction du nombre de cycles, Comparaison avec Li₄Ti₅O₁₂ à régime C dans la fenêtre [1 - 3] V vs Li⁺/Li.

L'évolution des capacités spécifiques au cours de cyclage à régime C est résumée sur la Figure 52. Pour l'échantillon initial, la capacité spécifique augmente pour atteindre un

maximum de 170 mAh g^{-1} et décroît doucement jusqu'à 150 mAh g^{-1} après 50 cycles. L'échantillon le plus performant, broyé 1h à 500 t min⁻¹, stabilise une capacité de 250 mAh g⁻¹ (1,5 Li⁺ extrait par formule chimique) après quelques cycles et affiche une rétention de cette capacité de 97% après 50 cycles. Des capacités stables sont aussi obtenues pour les échantillons broyés 1h à 200 et 700 t min⁻¹ mais avec des valeurs plus faibles de 220 mAh g⁻¹ et 205 mAh g⁻¹ respectivement. Pour des broyages plus énergiques les performances sont inférieures au matériau d'origine, et sont à relier avec l'endommagement de la structure du matériau. Une capacité de 80 mAh g⁻¹ et l'échantillon broyé 3h à 700 t min⁻¹ se stabilise à seulement 130 mAh g⁻¹.

L'allure des courbes galvanostatiques au cours des cyclages est montrée sur la Figure 53. Pour le matériau initial et les échantillons broyés 1h à 200, 500 et 700 t min⁻¹, on observe une excellente superposition des cycles sur 50 cycles, sans évolution de la polarisation. Le matériau évolue peu lors du cyclage, seul le bilan faradique diminue légèrement pour les cycles les plus avancés.

La stabilité remarquable de 240 mAh g⁻¹ après 50 cycles à un régime C constitue les meilleures performances connues sur Li_7MnN_4 . Ces performances sont à comparer à $Li_4Ti_5O_{12}$, matériau d'électrode négative connu pour conserver sa capacité sous de fort courant. A régime C, Li_7MnN_4 broyé montre une capacité supérieure à $Li_4Ti_5O_{12}$ par un facteur 1,7. (Figure 52).



Figure 53 : Courbes galvanostatiques d'oxydation-réduction de Li₇MnN₄ à régime C, a) Non broyé, b) broyé 1h 200t min⁻¹, c) broyé 1h 500t min⁻¹, d) broyé 1h 700t min⁻¹, e) broyé 3h 700 t min⁻¹, f) broyé 2h 700 t min⁻¹.



Figure 54 : (a) Capacité spécifique en fonction du nombre de cycles à régime 5C pour les échantillons BM-500-1, Li₇MnN₄ initial et Li₄Ti₅O₁₂ ; (b) Cycle de charge-décharge typique de l'échantillon BM-500-1 (cycle 20).

L'amélioration de la tenue en cyclage à fort régime est encore plus visible sur la Figure 54 où les propriétés de cyclage de Li₇MnN₄ initial, Li₇MnN₄ broyé 1h à 500 t min⁻¹ et Li₄Ti₅O₁₂ sont comparées à régime 5C. Le matériau initial est inactif alors que l'échantillon broyé 1h à 500 t min⁻¹ atteint une capacité stable de 120 mAh g⁻¹ après un processus d'activation. De plus les capacités obtenues dépassent légèrement celles de Li₄Ti₅O₁₂. De façon similaire au régime C Cabana *et al* [6] ont proposé d'améliorer les performances de Li₇MnN₄ en effectuant une charge à C/10 avant de travailler à un régime de 5C dans la fenêtre élargie [1,7 - 0] V vs

Li⁺/Li. Une capacité de 225 mAh g⁻¹ est obtenue mais décroît régulièrement jusqu'à 175 mAh g⁻¹ après 50 cycles et 150 mAh g⁻¹ après 100 cycles (33% de pertes).

8) Etude de la cinétique d'intercalation du lithium

Nous avons tenté d'obtenir des données cinétiques sur la réaction électrochimique en procédant à des mesures de spectroscopie d'impédance complexe. Cette technique permet d'atteindre le coefficient de diffusion chimique du lithium, D_{Li} , mais surtout de discriminer les différentes étapes de la réaction chimique par leurs constantes de temps.

Dans un premier temps, nous présenterons la technique puis les diagrammes obtenus selon le taux de désinsertion du lithium.

8-1) La spectroscopie d'impédance complexe

La méthode de spectroscopie d'impédance complexe fait appel aux analogies qui existent, sous certaines conditions de linéarité et de stabilité du système, entre une réaction électrochimique et un circuit électrique équivalent comportant des résistances et des capacités associées, suivant un schéma plus ou moins complexe qui dépend des différentes étapes intervenant au cours de la réaction électrochimique. Ce schéma électrique décrit alors le comportement de la chaîne électrochimique soumise à une perturbation en intensité ou en potentiel.

La résolution des équations de diffusion d'une espèce métallique, ici le lithium, au sein d'une structure hôte telle qu'un nitrure mixte de lithium et de métal (ou tout autre matériau d'insertion) est souvent réalisée par analogie avec l'approche faite dans le cas de la formation des solutions solides ou des alliages [17,18]. La réaction de réduction peut être en effet décrite comme une simple réaction de dissolution de la paire (Li⁺, e⁻) dans le matériau d'insertion. De même, la réaction d'oxydation peut être décrite comme une simple réaction de la paire (Li⁺, e⁻) :

$\text{Li}^+_{\text{électrolyte}} + e^- \leftrightarrow [\text{Li}]_{\text{nitrure}}$

 $[Li]_{nitrure}$ représente le couple (Li^+, e^-) dans la phase solide, et $Li^+_{électrolyte}$ représente l'ion lithium présent dans la solution électrolytique.

Plusieurs phénomènes sont susceptibles d'intervenir à l'interface électrode/électrolyte, siège de la réaction précédente et sont corrélés :

- à la charge de la double couche

- au transfert électronique
- à la diffusion des ions Li⁺ dans la solution électrolytique
- à la diffusion du lithium (Li⁺, e⁻) dans le matériau hôte

Généralement, la diffusion des ions lithium dans l'électrolyte est beaucoup plus rapide que dans le solide et sa contribution dans le domaine de fréquence où intervient le transport au sein du matériau se réduit à un simple terme ohmique [19]. Le schéma électrique équivalent d'une telle réaction peut alors être représenté [20,21] par :



R₀ représente la chute ohmique

 C_{dl} représente la capacité de double couche R_{tc} représente la résistance de transfert de charge A_{ω} représente l'impédance de diffusion dans le matériau (impédance de Warburg)

Si les constantes de temps des différents phénomènes physico-chimiques sont bien séparées, la réponse du système à l'application d'un signal dans un large domaine de fréquence conduit à l'obtention du diagramme d'impédance de la Figure 1, en représentation de Nyquist [20] :



Figure 1 : Diagramme d'impédance théorique en représentation de Nyquist pour un composé d'insertion

Sur la Figure 1, il est possible de déterminer un grand nombre de paramètres importants pour l'étude du système d'insertion du lithium :

(i) La partie 1 représentant la boucle de transfert de charge, permet d'atteindre :

- La valeur du courant d'échange I_0 et la densité de courant J_0 d'après les relations :

$$I_0 = \frac{RT}{nFR_{tc}}$$
 (I₀ en mA) et $J_0 = \frac{I_0}{S}$ (J₀ en mA cm⁻²) (1)

RT/F = 26 mV à 25°C ; n = nombre d'électron échangé (ici, n = 1) ; R_{tc} = Résistance de transfert de charge = Diamètre du cercle (en Ω); S = Surface active en cm², ici, S représentera la surface géométrique de l'électrode, soit environ 1 cm².

- La capacité de double couche, C_{dl}, à partir de l'expression :

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f^* SR_{tc}}$$
 (C_{dl} en F cm⁻²) (2)

f* représente la fréquence caractéristique du transfert de charge (au sommet de la boucle de transfert de charge)

(ii) La partie 2 correspond à la diffusion des ions lithium (D_{Li}) dans le matériau hôte dans les conditions de diffusion semi-infinie. C'est à dire lorsque $\omega = 2\pi f \gg \frac{D_{Li}}{L^2}$, L étant la longueur (en cm) du chemin de diffusion des ions lithium au sein du matériau. On peut alors déterminer le coefficient de diffusion chimique du lithium D_{Li} dans le solide, grâce à la pente A_{ω} de la droite de Warburg, définie par :

$$Z_{r\acute{e}els} = A_{\omega} \left(\omega^{-\frac{1}{2}} \right)$$
 ou $-Z_{im} = A_{\omega} \left(\omega^{-\frac{1}{2}} \right)$

 D_{Li} est déterminé à partir de l'expression suivante :

$$D_{Li} = \left[\frac{V_M}{\sqrt{2}nFS} * \frac{dE}{dz} * \frac{1}{A_{\omega}}\right]^2$$
(3)

Avec V_M Volume Molaire du matériau = $\frac{N_A * Volume de la maille}{Multiplicité de la maille} = 65,37 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$; n

nombre d'électrons échangés dans la réaction élémentaire (n = 1); Constante de Faraday F=96500C mol⁻¹; S représente la surface électrochimique de l'électrode (cm²) prise comme étant la surface géométrique soit 1 cm², dE/dz pente de la courbe d'évolution du potentiel d'équilibre (OCV) de l'électrode pour chaque taux d'insertion z dans le matériau.

Il s'agit en fait de valeurs apparentes dans la mesure où la surface électrochimique utilisée dans nos calculs sera assimilée à la surface géométrique de l'électrode alors qu'il faudrait en toute rigueur utiliser la surface électrochimique S.

(iii) La partie 3, quand à elle, représente la remontée capacitive (droite à 90°) rendant compte de l'accumulation des ions (condition de diffusion restreinte), lorsque $\omega = 2\pi f \ll \frac{D_{Li}}{L^2}$. On a les relations suivantes :

$$\begin{cases} -\operatorname{Im}(Z_L) = \frac{1}{\omega C_L} = \frac{V_M}{nFS} \times \frac{dE}{dz} \times \frac{1}{\omega LS} \\ \operatorname{Re}(Z_L) = R_L = \frac{V_M}{nFS} \times \frac{dE}{dz} \times \frac{L}{3D_{Li}} \end{cases}$$

avec $R_L = R_{total} - R_0 - R_{tc}$. C_L et R_L sont respectivement la capacité et la résistance limite.

(iv) Enfin, la fréquence limite f_1^* (entre la diffusion semi-infinie et la remontée capacitive) est reliée au coefficient de diffusion chimique du lithium D_{Li} au sein du matériau hôte. Ici, on a :

$$2\pi f_l^* \approx \frac{D_{Li}}{L^2} \tag{4}$$

 f_1^* est d'autant plus élevée que la vitesse de diffusion est rapide et/ou le chemin de diffusion faible.

<u>Remarques</u> : Si les constantes de temps des différentes étapes ne sont pas suffisamment séparées, on obtient des diagrammes déformés, avec une ou plusieurs parties manquantes par rapport à la théorie. D'autres phénomènes comme la porosité de l'électrode peuvent compliquer encore le spectre d'impédance [22,23,24,25].

8-2) Résultats

Des mesures d'impédance ont été réalisées sur le matériau en utilisant le même type de cellule que pour les cyclages galvanostatiques (pile bouton, 2 électrodes). On enregistre donc l'ensemble des contributions des deux électrodes sur les diagrammes obtenus. Le cycle galvanostatique typique de Li_7MnN_4 présente peu de variation de potentiel sur sa majeure partie, nous avons enregistré les spectres en utilisant une perturbation en courant crête à crête de $\pm 60\mu$ A entre 70kHz et 10^{-3} Hz (10 points par décade). Des mesures faites avec une perturbation en potentiel crête à crête de 10mV ont cependant donné des résultats semblables. Le banc d'impédance utilisé est constitué d'un potensiostat/galvanostat Solartron 1470 relié à un générateur / analyseur de fréquences de marque Solartron Modèle SI 1255.

Tout d'abord nous avons fait des mesures d'impédance en fonction de l'avancement de la réaction de désintertion/insertion. Les différents points pour lesquels des mesures ont été effectuées sont indiqués sur la Figure 55.



Figure 55 : Courbe OCV avec les différentes impédances réalisées.

L'évolution du potentiel d'équilibre E = f(x) pour Li_{7-x}MnN₄ Cette courbe OCV permet d'accéder aux les valeurs de pentes dE/dx nécessaires au calcul du coefficient de diffusion chimique apparent des ions lithium dans le matériau.

Les diagrammes d'impédances mesurés lors de l'oxydation sont présentés dans la Figure 56. Pour le composé initial (x = 0), une boucle est centrée sur la fréquence f* = 88Hz et un possible début de deuxième boucle apparaît à plus basse fréquence (Figure 56a). Nous avons retrouvé une boucle centrée sur la fréquence de 88Hz en mesurant l'impédance d'une cellule symétrique utilisant 2 électrodes de lithium métal, il est donc probable que pour x = 0 seul la contribution de l'électrode de lithium soit observable. Pour des x de 0,3 à 1 (Figure 56b), nous observons une première boucle et le début d'une deuxième boucle. Au cours de l'oxydation la fréquence caractéristique de la première boucle va se déplacer vers les hautes fréquences et se stabiliser à f* = 441 Hz à partir de x = 0,85. De même le diamètre de cette boucle va rapidement diminuer en début d'oxydation puis se stabiliser à partir de x = 0,85. La taille de la deuxième boucle va aussi diminuer lors de l'oxydation tout en restant visible jusqu'à x = 1,3 (Figure 56c). En fin d'oxydation, lorsque le potentiel monte brusquement (x = 1,47 et 1,52) il apparait un domaine de Warburg pour des domaines de fréquences de 2 Hz à 8,8 10⁻³ Hz ou 7 10⁻³ Hz (Figure 56d).

Au cours de la charge, la première boucle centrée sur 441Hz peut être attribuée au transfert de charge alors que la deuxième boucle pourrait trouver son origine dans une passivation du lithium. Au cours de l'oxydation la surface de l'électrode de lithium se dépassive jusqu'à ce que sa contribution devienne minimale en fin d'oxydation lorsque le potentiel augmente brusquement (Figure 56d). Le domaine de Warburg observé en fin d'oxydation correspond à la diffusion des ions Li⁺ dans le matériau hôte, cette contribution est donc attribuée à Li₇. _xMnN₄ sans ambigüité.





Figure 56 : Diagramme d'impédance de $Li_{7-x}MnN_4$ durant la 1^{ère} oxydation (a) x= 0 et 0,3 (b) x= 0,85 ; x = 0,9 ; x = 0,95 x = 0,1 (c) x = 1,3 (d) x = 1,4 et 1,52



Figure 57 : Evolution de l'impédance réelle de Li_{7-x}MnN₄ en fonction de l'inverse de la racine carrée de la pulsation aux points x = 1,4 et 1,52 en cours d'oxydation

En fin d'oxydation, la pente de Warburg a une valeur moyenne de 13,5 Ω s^{-1/2}, par conséquent le coefficient de diffusion apparent des ions lithium est de l'ordre 3,13 10⁻⁹ cm² s⁻¹ d'après la

relation
$$D_{Li} = \left[\frac{V_M}{\sqrt{2}nFS} * \frac{dE}{dz} * \frac{1}{A_{\omega}}\right]^2 (3)$$
. La longueur du chemin de diffusion est estimée à

2,5 µm d'après la relation
$$L = \sqrt{\left(\frac{D_{Li}}{2\pi f_l^*}\right)}$$
 (4).

Nous avons vérifié que les évolutions des diagrammes d'impédance étaient les mêmes lors de l'oxydation et de la réduction. Ces diagrammes sont présentés sur la Figure 58. Nous observons la même évolution que lors de l'oxydation : la mesure au point le plus oxydé (x = 1,42) présente une boucle et un domaine de Warburg. Lorsque la réduction du matériau progresse, les diagrammes d'impédances présentent deux boucles qui s'élargissent progressivement.



Figure 58 : Diagramme d'impédance de Li₇MnN₄ durant la 1^{ère} réduction.

Seules les contributions observées en fin d'oxydation sont uniquement attribuables à $Li_{7-x}MnN_4$. Nous avons donc focalisé le reste de cette étude sur les diagrammes enregistrés en fin d'oxydation à un potentiel d'équilibre de 1,5 V vs Li⁺/Li pour le matériau Li_{5,4}MnN₄.

8-2-1 Evolution au cours des cycles

Le comportement électrochimique de Li_7MnN_4 non broyé étant stable au cours des cycles à un régime de C/5, nous avons étudié en cyclage l'évolution des mesures d'impédance en fin d'oxydation (potentiel d'équilibre à 1,5 V vs Li⁺/Li, composition Li_{5,4}MnN₄). La Figure 59 montre clairement une bonne superposition des diagrammes d'impédance du cycle 1 au cycle 40, l'impédance globale et la taille du domaine de Warburg restant stable (Tableau 4).

Cycle	Impédance	Début domaine	$f_{1}^{*}(Hz)$	Αω
	globale (Ω)	de Warburg (Hz)		$(\Omega \text{ s}^{-1/2})$
1	317,5	2,8	0,007	15,4
2	312,9	2,8	0,014	14,9
10	284,6	2,8	0,0088	14,4
20	279	7	0,0055	16,1
40	292,5	5,5	0,0088	14,5

 Tableau 4 : Impédance globale, domaine de Warburg et fréquence limite pour les cycles 1, 2, 10, 20 et 40.



Figure 59 : Diagramme d'impédance de Li_{5,4}MnN₄ au cours des cycles en fin d'oxydation à 1,6V vs Li⁺/Li.

Un agrandissement aux hautes fréquences (Figure 60) permet de voir l'évolution de la première boucle : à partir du cycle 10 le diamètre de cette boucle diminue et son profil s'aplatit suggérant une évolution de la surface de l'électrode. La capacité de double couche au premier cycle est estimée à 1,41 10^{-5} F cm⁻² et augmente légèrement avec le nombre de cycle (1,85 10^{-5} cm⁻² pour les cycles 20 et 40).



Figure 60 : Agrandissement aux hautes fréquences des diagrammes d'impédance de Li_{5,4}MnN₄ au cours des cycles.

8-2-2 Evolution dans le temps

Les matériaux d'électrodes sont susceptibles de vieillir même lorsque la batterie n'est pas utilisée. Nous avons donc enregistré des diagrammes d'impédance au cours du temps en fin d'oxydation (Figure 61). Pendant les 90 premières heures on observe un déplacement de la première boucle à 350Hz vers les hautes fréquences où elle se stabilise à 110Hz. L'impédance globale augmente au cours du temps jusqu'à 140h, après elle semble se stabiliser (Figure 62, Tableau 5). Simultanément A_{ω} augmente, ce qui suggère une diminution du coefficient de diffusion des ions Li⁺ (Tableau 5).

Cette évolution suggère une diminution, à la fois, du transfert de charge (possible passivation de la surface de $Li_{7-x}MnN_4$) et de la mobilité des ions lithium dans le matériau.

20 h

0.0055Hz

150

200

40 h

100

Z' (Ω)

0.011Hz

150

Z' (Ω)

200

250

300

Chan and the R

100

Temps (h)	Impédance	Début domaine	f* ₁ (Hz)	Αω
	globale (Ω)	de Warburg (Hz)		$(\Omega {\rm s}^{-1/2})$
0	209	4,5	0,0035	9,7
20	232,6	4,4	0,0055	11,1
30	272,4	4,4	0,007	12,5
40	355,7	2	0,011	15,4
90	684,9	5,5	0,027	24,9
140	1108,8	3,5	0,035	28,4
240	1040	1,1	0,022	24,9

Tableau 5 : Impédance globale, domaine de Warburg et fréquence limite pour des temps de repos de 0 à



240h.



Figure 61 : Diagrammes d'impédances de Li_{5,4}MnN₄ à 20°C pour des temps de repos de 0 à 240h.



Figure 62 : Impédance globale en fonction du temps de Li_{5,4}MnN₄ en fin d'oxydation.



Figure 63 : Cycle galvanostatique complet après 240h de repos à l'état de charge (oxydé).

Le matériau a visiblement subi des altérations au cours du temps. Afin de vérifier si ces changements étaient permanents le matériau a été réduit puis oxydé (Figure 63). En réduction le bilan faradique est de 1,59 F mol⁻¹, valeur normale à un régime de C/10. Toutefois l'oxydation est de 1,51 F mol⁻¹, il manque donc 0,08 F mol⁻¹. L'hystérésis de potentiel entre l'oxydation et la réduction est de 40mV, valeur déjà observée à ce régime. La Figure 64

présente une mesure d'impédance faite à la fin de cette oxydation. L'impédance globale de 220 Ω est revenue à une valeur très proche de la mesure de départ (209 Ω). Le matériau n'a donc pas été oxydé ou réduit lors de sa conservation en fin d'oxydation. Il y a donc, plus probablement, une passivation de la surface de l'électrode sans consommation du matériau actif et le film formé se redissout en partie lors du cyclage ultérieur.



Figure 64 : Diagramme d'impédance en fin d'oxydation du cycle de la Figure 63.

8-2-3 Mesures en fonction de la température

La Figure 65 présente l'évolution de l'impédance de $Li_{7-x}MnN_4$ en fin de réduction de 273 à 313 K. L'impédance globale diminue avec la température et le domaine de Warburg est bien visible pour chaque mesure.



Figure 65 : Diagrammes d'impédances de Li_{5,4}MnN₄ de 0 à 40°C.



La pente A
 de chaque domaine de Warburg est donnée dans la Figure 66.

Figure 66 : Evolution de l'impédance réelle de Li_{5,4}MnN₄ en fonction de l'inverse de la racine carrée de la pulsation en fin d'oxydation entre 273 et 313 K.

La Figure 67 présente l'évolution du logarithme du quotient $(1/A\omega)^2$ en fonction de l'inverse de la température pour des mesures sur le matériau oxydé à 1,6V vs Li⁺/Li, $(1/A\omega)^2$ étant proportionnel à D_{Li}, le coefficient de diffusion des ions lithium d'après la formule

$$D_{Li} = \left[\frac{V_M}{\sqrt{2}nFS} * \frac{dE}{dz} * \frac{1}{A_\omega}\right]^2 (1).$$

L'énergie d'activation pour la diffusion des ions Li^+ dans Li_7MnN_4 est $\text{E}_a = 0,419\text{V}$. Cette valeur est proche de celles que l'on peut trouver pour des oxydes par exemple pour TiO₂ avec $\text{E}_a = 0,35\text{eV}$ [26].



Figure 67 : Evolution du logarithme de $(1/A\omega)^2$ en fonction de l'inverse de la température.

8-2-4 Influence du broyage

Nous avons pu voir que le broyage de Li_7MnN_4 permettait d'améliorer nettement les performances électrochimiques du matériau à fort régime. Ainsi avec un broyage d'une heure à 500 tours min⁻¹ nous avons pu voir que la taille des cristallites diminuer d'un facteur 3 de 300nm à 120nm. Le matériau devient alors utilisable sous de fortes densités de courant avec des capacités de 250 mAh g⁻¹ à régime C et 120mAh g⁻¹ à 5C. Nous avons donc réalisé des mesures d'impédance afin de voir l'influence majeure d'une diminution de la taille des particules sur les processus électrochimiques (notamment, si la diffusion du lithium était bien facilitée dans l'échantillon broyé une heure à 500 tours min⁻¹).

La Figure 68 présente le diagramme d'impédance de $Li_{5,4}MnN_4$ à température ambiante. Le domaine de Warburg du matériau broyé s'étend de 5,5 Hz à 4,4 10^{-2} Hz contre 2 Hz à 4,4 10^{-3} Hz pour le matériau initial. Il est donc nettement plus court d'une décade dans le cas du matériau broyé à 500 tours min⁻¹, ce qui peut s'interpréter comme une augmentation du coefficient de diffusion du lithium. Il s'agit plus vraisemblablement d'une diminution de la

longueur des chemins de diffusion selon la formule $2\pi f_l^* \approx \frac{D_{Li}}{L^2} (4)$. Ainsi l'augmentation de

la fréquence limite f_l^* d'un facteur 10 se traduit par la diminution d'un facteur 3 du chemin de diffusion *L*. Ce rapport correspond à la diminution des tailles de cristallites observées lors du broyage.



Figure 68 : Comparaison des diagrammes d'impédance de $Li_{5,4}MnN_4$ pour le matériau initial et broyé 1h à 500t min⁻¹.

La Figure 55 présente l'évolution de l'impédance de $Li_{7-x}MnN_4$ en fin de réduction de 283 à 313 K. L'impédance globale diminue avec la température et le domaine de Warburg est bien identifié pour chaque mesure. La pente A ω de chaque domaine de Warburg est donnée dans Figure 70.

L'énergie d'activation est alors E_a = 0,273eV, soit une valeur inférieure de 35% à celle du matériau non broyé (Figure 71).



Figure 69 : Diagrammes d'impédance de $Li_{5,4}MnN_4$ broyé 1h à 500 tour min⁻¹ à 1,5 V vs Li⁺/Li de 10 à 40°C.



Figure 70 : Evolution de l'impédance réelle de Li_{5,4}MnN₄ broyé 1h à 500 tour min⁻¹ en fonction de l'inverse de la racine carrée de la pulsation en fin d'oxydation de 283 à 313K.



Figure 71 : Evolution du logarithme de $(1/A\omega)^2$ en fonction de l'inverse de la température.

9) Conclusion

Nous avons montré qu'un traitement thermique à 750°C sous azote pendant 7 heures d'un mélange de manganèse métal et Li₃N avec 20% de lithium en excès conduisait de manière reproductible au composé Li₇MnN₄. Une taille des particules de manganèse métal inférieure à 20 μ m est cruciale pour obtenir le composé pur. Dans ces conditions Li₇MnN₄ pur a été obtenu avec des tailles de particules de 10 à 40 μ m.

D'un point de vue électrochimique, une capacité réversible de 300mAh g⁻¹ est mise en évidence à un potentiel de travail de 1,2 V vs Li⁺/Li soit 300 mV inférieur à celui de $Li_4Ti_5O_{12}$.

Cette capacité correspondant à 1,7 F mol⁻¹ implique l'intervention de degrés originaux du manganèse avec les couples Mn^{5+}/Mn^{6+} et Mn^{6+}/Mn^{7+} .

Une étude par diffraction des rayons X *in-operando* a montré que son fonctionnement fait intervenir un mécanisme réversible structural à 3 phases dans le domaine $Li_{7-X}MnN_4$ avec deux domaines de biphasage pour $0,1 \le x < 0,8$ et $0,8 < x \le 1,2$ et de solution solide pour $x \ge 1,2$ jusqu'à 1,5. Le diagramme de phases correspondant explique l'allure de la courbe d'évolution du potentiel d'équilibre du composé en fonction du taux de lithium. L'amplitude maximale de la variation de volume de la maille cubique du réseau hôte ne dépasse pas 7%.

Nous avons pu montré que le composé avait une excellente tenue au régime lorsqu'il est prétraité par un mécanobroyage approprié conduisant à une réduction notable de la taille des particules de 40 à quelque μ m et à une diminution d'un facteur 3 de la taille des cristallites de 300 à 100 nm. Le composé est alors capable de délivrer des capacités de 250 mAh g⁻¹ au régime C et de 120 mAh g⁻¹ au régime 5C. Une étude par spectroscopie d'impédance complexe indique bien que la meilleure cinétique électrochimique du nitrure broyé est expliquée par la diminution du chemin de diffusion du lithium d'un facteur 3 également.

Une étude de la réactivité à l'air de Li_7MnN_4 a mis en évidence que ce composé se décompose en LiOH et NH_3 en présence d'humidité. Cette réactivité est cependant nettement moindre que pour les nitrures de cobalt lithié lamellaires et que des manipulations sous air étaient possibles.

- [1] R.Juza, E.Anschutz et H.Puff, Angew. Chem., 71, 1959, p.61
- [2] M.Nishijima, N.Tadokoro, Y.Takeda, N.Imanishi et O.Yamamoto, J.Electochem. Soc.,
- Vol. 141, No 11, November 1994
- [3] J.Cabana, N.Dupré, G.Rousse, C.P.Grey et R.Palacin, *Solid State Ionics*, 176, (2005) 2205-2218
- [4] S.Suzuki, T.Shodai, Solid state Ionics, 116, (1999), 1-9
- [5] R.Niewa, F.R. Wagner, W. Schnelle, O. Hochrein et R.Kniep, *Inorg. Chem.*, 2001, 40, 5215-5222
- [6] J.Cabana, C.M. Ionica-Bousquet, C.P. Grey et R.Palacin, *Electrochemistry*
- Communication, 12, (2010) 315-318
- [7] J.Cabana, N. Dupré, C.P. Grey, G.Subias, M.T. Caldès, A.M. Marie et M.R. Palacin,
- J.Electrochem. Soc., 152(11), 2005, p. A2246
- [8] J.Cabana, G.Rousse, M.R. Palacin, *Electrochemical Society Proceedings*, Volume 2003-20, p139-146
- [9] M. Fromont, *Revue de chimie minérale*, t.4, 1967, p.447
- [10] K-W. Nam, W-S. Yoon, H. Shin, K. Y. Chung, S. Choi, X-Q. Yang, *J. Power Sources*, 192 (2009) 652-659
- [11] S. Scharner, W. Weppner, P. Schmid-Beurmann, *Journal of The Electrochemical Society*, 146 (3) 857-861 (1999)
- [12] J.B. Lereiche, S. Hamelet, J. Shu, M. Morcrette, C. Masquelier, G. Ouvrad, M. Zerrouki,
- P. Soudan, S. Belin, E. Elkaïm, F. Baudelet, J.Electrochem. Soc. 157 (2010) A606
- [13] V.D. Mote, Y. Purushotham, B.N Dole, J. Theor. Appl. Phys. 6 (2012) 6
- [14] F. Disma, L.Aymard, L. Dupont, J-M. Trascon, *J.Electrochem. Soc.*, Vol 143, N°12, December 1996, p3959-3972
- [15] G. Wang, J. Xu, M. Wen, R. Cai, R. Ran, Z. Shao, Solid State Ionics, 179, (2008) 946-950
- [16] L.J. Ning, Y.P. Wu, S.B. Fang, E. Rahm, R.Holze, *Journal of Power Sources* 133 (2004)
- [17] W. Weppner et R.A. Huggins, J. Solid State Chem. 22, 1977, p. 297.
- [18] A. Honders, E. W. A. Young, A. H. Van Heeren, J. H. de Wit et G. H. J. Broers, *Solid State Ionics* 9-10, 1983, p. 375.
- [19] A. Honders et G. H. J. Broers, Solid State Ionics 15, 1985, p. 173.

[20] F. Dalard, D. Deroo, A. Sellami, R. Mauger et J.M. Mercier, *Solid State Ionics* 2, 1981,p. 321.

[21] C. Ho, I.D. Raistrick et R.A. Huggins, J. Electrochem. Soc. 127, 1980, p. 343.

[22] R. Delevie et A. A. Husovsky, J. Electroanal. Chem. 22, 1969, p. 29.

[23] H. Keiser, K.D. Beccu et M. A. Gutjahr, *Electrochimica Acta* 21, 1976, p. 539.

[24] J. Farcy, R. Messina et J. Perichon, J. Electrochem. Soc. 137 n°5, 1990, p. 1337.

[25] B. Garcia, J. Farcy et J. P. Pereira-Ramos, J. Electrochem. Soc. 144 n°4, 1997, p. 1179.

[26]S. Bach, J.P. Pereira-Ramos, P. Willman, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 4952–4959

Chapitre IV : Etude structurale et électrochimique des composés Li₃FeN₂, Li₆MoN₄ et Li₆WN₄

1) Analyse bibliographique

Système Li-Fe-N

Selon la synthèse deux types de structures sont possibles : soit une structure tridimensionnelle dérivée de l'anti fluorite (Li₃FeN₂ où le fer est au degré d'oxydation +3) soit une structure lamellaire de type α -Li₃N (Li_{3-2x}Fe_xN où le fer est au degré d'oxydation +2 de façon similaire aux nitrures mixtes de lithium et de cobalt).



Figure 1 : Structure de Li₃FeN₂.

La structure dérivée de l'anti fluorite (Figure 1), de formule Li_3FeN_2 est la plus simple à obtenir. Fromont *et al* [1] l'ont synthétisée à partir de fer métal et de nitrure de lithium Li_3N sous flux d'azote à des températures comprises entre 540°C et 600°C pour des durées allant de 300 heures à quelques heures. Fromont *et al* ont mis en évidence qu'à une température entre 580°C et 600°C, la réaction devenait incandescente et se finissait en quelques minutes, un excès de lithium est nécessaire pour obtenir la phase pure. Nishijima *et al* [2] ont synthétisé Li₃FeN₂ à partir de Li₃N et Fe₄N à 600°C sous flux de 1%H₂-99%N₂. Gudat *et al*

[3] ont fait croitre des monocristaux de Li₃FeN₂ par procédé Czochralski à partir de Li₃N fondu à 800°C sous atmosphère de N₂ ce qui leur ont permis de décrire la structure de Li₃FeN₂. Les paramètres de maille de cette structure orthorhombique, de groupe d'espace *Ibam*, sont a = 4,872(1) Å, b = 9,641(3) Å, c = 4,792(1) Å.

Celle ci dérive de la structure type anti fluorite dans laquelle les atomes d'azote forment un réseau faces centrés légèrement distordu. Dans cette structure les différents ions Li⁺ et Fe³⁺ sont localisés dans les tétraèdres formés par le réseau azoté. (Figure 1, Tableau 1).

Atome	Position de	Х	у	Z
	Wyckoff			
Fe	4a	0	0	1/4
Ν	8j	0,2237(5)	0,8860(3)	0
Li(1)	4b	1/2	0	1/4
Li(2)	8g	0	0,7411(6)	1/4

Tableau 1 : Position de Wyckoff et coordonnées réduites des atomes dans la maille de Li₃FeN₂, groupe d'espace *Ibam*, *a* = 4,872(1) Å, *b* = 9,641(3) Å, *c* = 4,792(1) Å, Z = 4 [4].

Nishijima *et al* [2] ont mis en évidence la possibilité de désinsérer 1Li^+ (250mAh g⁻¹) de la structure dans la fenêtre de potentiel [0-1,6] V vs Li⁺/Li (Figure 2). Le bilan lors de la première réduction est de seulement 0,8 F mol⁻¹ (200mAh g⁻¹), la réversibilité semble donc mauvaise. Le signal électrochimique montre que l'extraction du lithium se fait en 3 étapes à un potentiel moyen de 1,2 V vs Li⁺/Li. Lors de l'extraction du lithium 4 phases conservant la symétrie initiale se forment successivement. Au-delà de 1,6V vs Li⁺/Li, le matériau se décompose.



Figure 2 : Oxydation et réduction de Li₃FeN₂ dans le domaine [1,6-0] V vs Li⁺/Li [2].

Par contre la synthèse de la forme lamellaire est plus complexe (Figure 3) : Gudat *et al* [5] ont synthétisé Li_4FeN_2 (ou $Li_2[]_{0,5}Fe_{0,5}N$) à partir de Li_3N fondu à 900°C sous azote dans un creuset en fer puis trempé. Dans des conditions proches, Li_3N fondu dans un creuset en fer

entre 850°C et 1050°C à l'intérieur d'un tube scellé sous atmosphère d'azote trempé après 12h de traitement thermique, Roswell *et al* [6] ont obtenu le composé $Li_{2,7}Fe_{0,3}N$ qu'ils décrivent comme plus désordonné que Li_4FeN_2 . Klatyk *et al* [7] ont obtenu $Li_2[(Li_{1-x}Fe_x)]N$ avec x= 0,22 par décomposition de Li_3FeN_2 en présence de lithium métal à 800°C sous argon pendant 2 min. Yamada *et al* [8] utilisent une méthode de synthèse proche de celle pour Li_3FeN_2 mais en effectuant la montée en température jusqu'à 600°C sous flux d'argon puis ensuite continuent le traitement thermique sous flux d'azote.



Figure 3 : Structure de Li₄FeN₂ (ou Li₂[]_{0,5}Fe_{0,5}N) d'après [5].

Roswell *et al* [6] ont brièvement étudié les propriétés électrochimiques de $Li_{2,7}Fe_{0,3}N$: le matériau s'oxyde en 2 étapes au cours desquelles la structure est détruite, une capacité réversible sur quelques cycles de 550 mAh g⁻¹ est obtenue. Aucune analyse fine de cumportement électrochimique de ce composé n'a été effectuée.

Système Li-Mo-N et Li-W-N

Pour les systèmes Li-Mo-N et Li-W-N, deux types de composés existent : $LiMN_2$ (M = Mo, W au degré d'oxydation +5) ou Li_6MN_4 (M = Mo, W au degrès d'oxydation +6).

Les composés de type $LiMN_2$ sont décrits comme étant lamellaires et synthétisés par ammonolyse d'oxydes ternaires [9,10]. Seul $LiMoN_2$ a fait l'objet d'une étude électrochimique [9]. L'extraction du lithium de ce matériau n'est pas réversible et mène à la destruction de la structure vers 3,7V.

Les positions atomiques de Li_6MoN_4 sont données dans le Tableau 2, La structure de Li_6MoN_4 est présentée sur la Figure 4a et b. Les paramètres de maille de cette structure

quadratique, de groupe d'espace $P4_2/nmc$ sont pour Li₆MoN₄ a = 6,673(1) Å et c = 4,925(3)Å et dans le cas de Li₆WN₄ a = 6,679(1) Å et c = 4,927(3) Å.

Ces phases de type $\text{Li}_6\text{M}^{5+}\text{N}_4$ ont une structure proche de celle de Li_7MnN_4 . Toutefois, l'ensemble des sites cationiques n'est pas occupé puisque un site sur huit est laissé vacant. De ce fait, le métal de transition ne se trouve pas au degré d'oxydation +5 comme dans le cas du manganèse mais au degré d'oxydation +6. Comme dans le cas de Li_7MnN_4 le motif anti fluorite est déformé (Figure 4c). Les sites tétraédriques du motif anti fluorite sont occupés par 5 ions Li^+ , un ion Mo^{6+} et le dernier site est vide (Figure 4d).



Figure 4 : (a) Structure de Li₆MoN₄, groupe d'espace $P4_2/nmc$, Paramètres de maille a= 6,67(1) Å, c= 4,92 Z = 2 (1) Å (b) Vue selon le plan *ab* (c) et (d) Vue du motif anti fluorite déformé.

	Position de	Х	у	Z
	Wyckoff			
Мо	2a	0	0	0
Ν	8g	0	0,2405(7)	-0,1983(7)
Li1	4d	0	0,5	0,0858(27)
Li2	8f	0,2868(8)	0,2868(8)	0

Tableau 2 : Positions de Wyckoff et coordonnés réduites des atomes de la maille de Li₆MoN₄ [11].

Gudat *et al* [11] ont synthétise Li_6MoN_4 en chauffant une mélange Li_3N -Mo métal à 870°C pendant 1 heure. Aucune donnée électrochimique n'existe sur ces composés.

Conclusion

Cette analyse bibliographique fait ressortir la possibilité de synthétiser des composés susceptibles d'atteindre des valeurs de capacités comparable à celles de Li₇MnN₄.

En particulier les résultats préliminaires obtenus sur Li_3FeN_2 font état de certaines potentialités.

Nons avons donc décidé de porter nos efforts sur le composé Li_3FeN_2 et d'explorer les potentialités offertes par les composés au molybdène et au tungstène Li_6MoN_4 et Li_6WN_4 .
2) Synthèse de Li₃FeN₂

Pour la synthèse de Li_3FeN_2 nous avons utilisé le même dispositif que pour la synthèse des nitrures de cobalt et métaux de transition avec des conditions proches de celles proposées par Fromont *et al* [1] : un mélange de poudre de fer et de nitrure de lithium Li_3N , avec un excès de 20% en lithium, est chauffé sous flux continu d'azote.

Fromont *et al* indiquant l'existence d'un emballement de la réaction vers 580-600°C. Nous avons fait deux synthèses : une à 720°C pendant 8 heures et une à 550°C pendant 4 jours. Les diffractogrammes des produits synthétisés sont présentés sur la Figure 5. Dans les deux cas nous obtenons le même produit : toutes les raies de diffractions sont identifiées comme appartenant à Li₃FeN₂ selon la fiche JCPDS 01-080-0718 avec les paramètres de maille a =. 4,870(1) Å, b = 9,654(1) Å, c = 4,790(1) Å. Dans le cas de la synthèse à 550°C il reste du fer non réagi.



Figure 5 : Diffractogramme de rayons X de Li₃FeN₂.

Les clichés MEB pour les deux synthèses sont présentés sur la Figure 6. Dans les deux cas, des tailles de grains importantes de 20 à 100 μ m sont visibles. La surface des grains de la poudre chauffée à 720°C présente des fractures, indiquant une réaction violente. A cette température la réaction devient incandescente d'après Fromont *et al* [1].



Figure 6 : Cliché MEB des poudres de Li₃FeN₂ synthétisé à 550°C pendant 4 jours et 720°C pendant 8 heures.

Nous avons tenté un affinement par la méthode de Rietveld sur le diffractogramme de la synthèse à 720°C en utilisant la structure proposée par Gudat *et al* [3] (Figure 7, Tableau 3).

Atome	Position de	Х	у	Z	Occ.
	Wyckoff				
Fe	4a	0	0	1/4	1
Ν	8j	0,2237(5)	0,8860(3)	0	1
Li(1)	4b	1/2	0	1/4	1
Li(2)	8g	0	0,7411(6)	1/4	1

Tableau 3 : Position de Wyckoff et coordonnées réduites et occupation des atomes dans la maille de Li₃FeN₂ d'après Gudat *et al* [3]. Dans ces conditions, il n'a pas été possible d'obtenir un affinement de qualité, les facteurs d'accord sont élevés : $\chi^2 = 13,43$, wRp = 7,31%, Rp = 3,99%. La position angulaire des pics est bien celle prévue mais leur intensité diffère de façon importante pour les raies 020, 110, 121 et le groupe de pics 240-202-042.



Figure 7 : Affinement par la méthode de Rietveld du diffractogramme du produit de synthèse chauffé à 720°C pendant 8 heures.

Nishijima *et al* [2] ont observé les mêmes différences d'intensités des pics et suggère qu'une partie des sites du fer (4a) soit vacant avec une occupation de 86%.

Une occupation des sites du lithium par le fer pourrait aussi expliquer les différences entre la structure idéale et les résultats expérimentaux. Nous avons donc effectué des simulations de diffractogrammes pour différentes occupations des sites.



Figure 8 : Simulations de diffractogrammes de rayons X (a) en utilisant la structure de Gudat *et al* [3] (b) en introduisant des ions Fe³⁺ en position 4b (c) en introduisant des ions Fe³⁺ en position 8j.

Une simulation de diffractogrammes de rayons en utilisant les positions et occupations du Tableau 3 est présenté en Figure 8a. Des simulations de diffractogrammes de rayons X pour différents échanges entre les sites du lithium et le fer sont montrés sur les Figure 8b et c. Une occupation partielle du fer dans les sites 4a du lithium fait peu croître la raie *121*, ce qui nous rapproche du diffractogramme expérimental mais la raie *020* croit de même (Figure 8b).

Une occupation partielle du fer dans l'autre site du lithium (sites 8j) est présentée (Figure 8c). Ici nous observons la croissance de la raie *121* et une importante perte d'intensité de la raie *020*.

Ces deux substitutions ont donc un effet positif sur l'intensité de la raie 121 et des effets contraires sur la raie 020. Nous avons tenté un affinement par la méthode de Rietveld en faisant l'hypothèse que les deux sites du lithium sont partiellement occupés par le fer. L'affinement obtenu est présenté sur la Figure 9, l'occupation des sites est présentée dans le Tableau 4. Ce modèle propose que 4,7% des ions Fe³⁺ échangent leur position avec les ions Li⁺ des sites 4b et 7,2% avec les ions Li⁺ des sites 8j. Les facteurs d'accord (γ^2 =4,17 wRp = 4,07% et Rp=2,82%) sont plus faibles que pour l'affinement de la Figure 7, mais il est notable que cette hypothèse ne permet pas de modéliser parfaitement le profil des raies de diffraction. De nombreuses différences sont visibles au niveau des pieds de pics entre le modèle et le diffractogramme expérimental. De plus, il apparait que le diffractogramme RX du composé synthétisé à 550°C montre une légère variation d'intensité des pics 121 et 130 (Figure 5). Il est évident qu'une étude approfondie de l'effet du traitement thermique serait nécessaire pour pouvoir évaluer pleinement les échanges des positions des sites entre les ions Li⁺ et Fe³⁺ et voir si un traitement thermique permet d'obtenir la structure décrite par Gudat et al [3]. Les quelques travaux de la littérature semblent coïncider avec nos résultats, il est possible que la structure théorique ne soit pas thermodynamiquement stable ou que le modèle choisi pour décrire la structure soit faux.



Figure 9 : Affinement par la méthode de Rietveld sur le produit de synthèse à 750°C pendant 8 heures. $\chi^2=4,17 \text{ wRp}=4,07\% \text{ Rp}=2,82\%.$

Atome	Site	Х	У	Z	Occupation
Fe/	4a	0	0	0,25	0,81/
Li					0,19
Li/	4b	0,5	0	0,25	0,953/
Fe					0,047
Li/	8j	0	0,745	0,25	0,928/
Fe					0,072
N	8g	0,23	0,88	0	1

Tableau 4 : Position de Wyckoff et coordonnées réduites et occupation des atomes dans la maille deLi3FeN2 après affinement des données RX par la méthode de Rietveld.

La présence d'ions Fe³⁺ dans différents sites (et donc dans différents environnements locaux) est susceptible d'être détecté par spectroscopie Mössbauer. Ces mesures ont été effectuées par J.-C. Jumas, directeur de recherche, à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier.

Le spectre est présenté sur la Figure 10. Le spectre Mössbauer met en évidence que le fer est présent dans cet échantillon sous son degré d'oxydation III, bas spin en coordination tétraédrique. La largeur de raie (0.285 mm s⁻¹) assez étroite permet de penser qu'il n'y a pas de désordre structural et donc qu'il n'y a pas de fer sur les sites du lithium.



Figure 10 : Spectre Mössbauer de Li₃FeN₂.

Ce résultat est à rapprocher de l'étude en diffraction des rayons X qui montre plusieurs contradictions entre le modèle expérimental et théorique.

3) Etude structurale et électrochimique de Li₃FeN₂

3-1) Etude de Li₃FeN₂ dans la fenêtre de potentiel [2,5-1] V vs Li⁺/Li

Comme dans le cas de Li₇MnN₄, Li₃FeN₂ est un matériau non lacunaire, nous avons donc pris le parti d'oxyder le matériau. L'allure de l'oxydation est visible sur la Figure 11. Le signal se divise en 4 étapes principales : un premier plateau (I) de 0,6 F mol⁻¹ à 1,25V, un deuxième plateau (II) de 0,25 F mol⁻¹ à 1,35 V, une remontée de potentiel (III) sur 0,3 F mol⁻¹ aux alentours de 1,6 V puis un dernier plateau (IV), le plus grand, de 1,3 F mol⁻¹. Les trois premières étapes ont été décrites par Nishijima *et al* [2]. La dernière étape à 1,8V avec un bilan faradique très important est caractéristique de tous les composés décrits dans ce manuscrit et correspond à l'oxydation des ions N³⁻ en N₂ gazeux. La structure est progressivement détruite et sous la pression du gaz, la pile bouton s'ouvre.

Des résultats similaires ont été obtenus pour les deux synthèses. Nous présentons donc les résultats de la synthèse à 720°C puisque la synthèse à 550°C contient du fer métal non réagi.



Figure 11 : Oxydation de Li_3FeN_2 jusqu'à 2,5V vs Li^+/Li à régime C/10.

3-2) Etude de Li₃FeN₂ dans la fenêtre de potentiel [1,7-0,8] V et étude structurale

Afin d'éviter la destruction de la structure la borne maximale a été abaissée à 1,7 V vs Li⁺/Li. La Figure 12 présente la courbe à l'équilibre de Li₃FeN₂ enregistrée avec un pas de 0,05 F mol⁻¹, à régime C/20 et des temps de repos de 15h. L'oxydation totale met en jeu 1,05 F mol⁻¹et la réduction est quantitative. Ce bilan suggère que les ions Fe^{3+} sont oxydés en Fe^{4+} selon la réaction suivante :

$$Li^{+}_{3}Fe^{3+}N^{3-}_{2} \leftrightarrow Li^{+}_{3-x}Fe^{3+}_{1-x}Fe^{4+}_{x}N^{3-}_{2} + xLi^{+} + xe^{-} 0 \le x \le 1$$

Le bilan faradique dépassant systématiquement 1 F mol⁻¹ à ce potentiel de fin d'oxydation et le spectre Mössbauer montrant clairement que tous les ions fer sont au degré d'oxydation +3, il est possible qu'en fin d'oxydation les ions N³⁻ interviennent dans le processus électrochimique.

Comme vu précédemment, la courbe présente les trois étapes principales : un plateau (I) à 1,25 V, un pseudo plateau (II) à 1,35 V et une remontée de potentiel autour de 1,6 V (III). Une excellente réversibilité est visible, les mêmes étapes sont observées lors de la réduction avec un bilan faradique identique.



Figure 12 : Evolution du potentiel d'équilibre de Li_3FeN_2 en fonction de z dans Li_zFeN_2 .

Une expérience de voltampérométrie cyclique (Figure 13) met en évidence que l'étape autour de 1,6 V est en fait constituée de trois étapes plus petites que ce soit en oxydation ou en réduction.

Le comportement de ce matériau est donc étonnamment complexe puisque nous observons 5 étapes alors que la formule du composé suggère qu'un seul couple redox du fer (Fe^{3+}/Fe^{4+}) est mis en jeu et qu'il existe seulement deux sites du lithium.



Figure 13 : Voltampérométrie cyclique de Li₃FeN₂ entre 1,1 et 1,7 V à 0,002 mV s⁻¹ au cours du cycle 1.

Afin de comprendre les changements structuraux lors de ces nombreuses étapes, nous avons effectué une étude par diffraction de rayons X *ex-situ*. Les points enregistrés sont présentés sur la Figure 14. Les diffractogrammes ont été enregistrés pour différentes valeurs de x dans Li_{3-x}FeN₂, à régime C/10 et sans laisser le temps au matériau de s'équilibrer. Un latex de type 80% matière active 15% graphite 5% PTFE a été utilisé afin d'utiliser le graphite comme étalon interne et recaler les diffractogrammes sur le pic à 30,9°. De la même façon que Li₇MnN₄, le matériau présentait des traces d'oxydation lors de la fabrication du latex. Les échantillons ont donc été préalablement réduit à 0,8 V vs Li⁺/Li avant d'être oxydé jusqu'à la composition voulue.



Figure 14 : Cycle de Li₃FeN₂, les flèches indiquent les points enregistrés par DRX *ex-situ*.

Les diffractogrammes enregistrés lors de l'oxydation sont présentés sur la Figure 15. Sur le premier plateau à x = 0,3 dans Li_{3-x}FeN₂, un ensemble de pic apparaît à droite des pics de Li₃FeN₂ (Phase α), c'est-à-dire à plus grands angles, indiquant l'apparition d'une phase de même symétrie avec des paramètres de maille plus petits (Phase β). A x = 0,57, donc vers la fin du premier plateau, la phase originale a quasiment complètement disparu au profit de la phase β .

Sur le second plateau, à x = 0,7 un nouvel ensemble de pics est visible à plus grands angles. Une nouvelle phase « γ » apparaît donc aux dépens de la phase β . En fin de plateau à x = 0,85, la phase γ est majoritaire, seuls deux pics de la phase β sont encore visibles.

Pour x = 0,9, nous pouvons à nouveau voir l'apparition d'une nouvelle phase (Phase δ). La quantité de cette phase croît aux dépens de la phase γ .

Pour finir à x = 1,13, la phase δ est majoritairement présente, deux pics n'appartenant pas à cette phase à 22,8 et 38,5° sont visibles. Compte tenu des nombreuses étapes se déroulant vers la fin de l'oxydation, il s'agit certainement d'une nouvelle phase (Phase ε) qui n'avait pas été observée par Nishijima *et al* [2].



Figure 15 : Diffractogrammes de rayons X ex-situ de Li_{3-x}FeN₂ lors de l'oxydation.

Les paramètres de maille pour chaque phase sont résumés dans le Tableau 5 et Figure 16. Nous avons choisi comme Nishijima *et al* [2] d'estimer que le groupe d'espace n'est pas modifié. Les paramètres de maille déterminés sont proches de ceux donnés dans la littérature [2]. Le volume de la maille diminue lorsque l'on passe de la phase α à la phase δ ($\alpha \rightarrow \beta : 6\%$; $\beta \rightarrow \gamma : 3\%$ et $\gamma \rightarrow \delta : 4,2\%$). Cette évolution est certainement due au départ d'ions Li⁺, et à l'oxydation des ions Fe³⁺ en ions Fe⁴⁺ plus petits. Par contre pour des bilans faradiques supérieurs à 1 F mol⁻¹ qui correspond à l'apparition de la phase ε , on observe le phénomène inverse (augmentation de 3,6% du volume). Ceci peut être lié à l'intervention des ions N³⁻ dans le processus d'oxydation. La variation maximale du volume est de 12% soit une valeur supérieure à celle de 7% observé dans le cas de Li_7MnN_4 pour un bilan faradique de 1 F mol⁻¹ au lieu de 1,7 F mol⁻¹.



Figure 16 : Evolution des paramètres de maille au cours de l'oxydation.

	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	Volume de la
				maille (Å ³)
Phase α Li ₃ FeN ₂	4,872	9,655	4,789	225,2
Phase β Li _{2,4} FeN ₂	4,822	9,386	4,707	213,0
Phase $\gamma Li_{2,2}FeN_2$	4,818	9,057	4,745	207,0
Phase $\delta Li_{2,1}FeN_2$	4,896	8,603	4,711	198,4
Phase $\varepsilon Li_{1,85}FeN_2$	4,844	8,938	4,748	205,5

Tableau 5 : Paramètres de la maille orthorhombique *a*, *b* et *c* pours les phases α , β , γ , δ et ε .

Les diffractogrammes enregistrés lors de la réduction sont présentés sur la Figure 17. A x = 1,05, les phases ε et δ sont présentes comme attendu. A x = 0,9, la phase ε a disparu et nous avons un mélange de phase δ et γ exactement comme lors de l'oxydation pour la même composition. En continuant la réduction, pour x = 0,82, nous avons un mélange de phase γ et β , comme attendu sur le second plateau. Il reste cependant des traces de la phase plus oxydée δ , lié probablement à des phénomènes cinétiques. A x = 0,65, à l'extrémité du premier

plateau, la phase β est très largement majoritaire avec quelques traces de la phase précédente γ comme on peut s'y attendre. A x = 0,42, au milieu du premier plateau nous avons un mélange de phase β et α comme observé lors de l'oxydation. En fin de réduction pour x = 0, la phase initiale α est majoritaire, deux petits pics de la phase β sont visibles (22 et 38,1°). Le processus d'extraction-réinsertion du lithium présente une bonne réversibilité, bien que lors de la réduction des phases oxydées tendent à persister hors de leur domaine d'existence supposé.



Figure 17 : Diffractogrammes de rayons X *ex-situ* de Li_{3-x}FeN₂ obtenus lors de la réduction.



3-3) Etude de Li₃FeN₂ dans les fenêtres de potentiel [1,7-0,8] V, [1,6-0,8] V et [1,45-0,8] V

Figure 18 : Cycles galvanostatiques dans la fenêtre de potentiel (a) [1,7-0,8] V vs Li⁺/Li (b) [1,6-0,8] V vs Li⁺/Li (c) [1,45-0,8] V vs Li⁺/Li à régime C/10 (d) Evolution du bilan faradique et de la capacité spécifique en fonction des cycles.

Les cycles effectués dans la fenêtre de potentiel [1,7-0,8] V sont présentés sur la Figure 18a. La capacité décroît fortement de 1,3 à 0,4 F mol⁻¹ sur 50 cycles. Nous avons donc cherché à déterminé si cette perte de capacité était lié à une étape en particulier en diminuant la borne supérieure à 1,6 et 1,45 V (Figure 18b et c). Quelle que soit la borne de potentiel supérieure, la capacité décroît fortement de 1 à 0,5 F mol⁻¹ et 0,79 à 0,36 F mol⁻¹ respectivement. La chute est la plus importante pour la fenêtre de potentiel [1,7-0,8] V avec une baisse de 70% de la capacité. Cela indique probablement une participation des ions N³⁻ et un endommagement rapide de la structure. Il est aussi notable que, quelle que soit la borne, la perte s'effectue toujours au cours de l'oxydation, chaque cycle pris séparément est bien réversible. Nous n'avons pas d'explication pour ce phénomène. L'allure des cycles change au cours des cycles, ainsi après une dizaine de cycles les étapes se trouvant à des potentiels supérieurs à 1,3 V sont quasi absentes lors de la réduction. La variation du volume de la maille atteignant 12% (de la phase α à ε), nous avons réduit la fenêtre de potentiel pour ne cycler que sur la première étape (phase α à β).

Les meilleurs résultats ayant été obtenus dans la fenêtre de potentiel [1,6-0,8] V vs Li⁺/Li. Les diffractogrammes pour les cycles 10, 50 et 100 à l'état déchargé dans cette fenêtre sont présentés sur la Figure 19. La phase initiale α est majoritairement présente et globalement préservée, mais son intensité décroît au cours des cycles. D'autre part la réversibilité structurale n'est pas totale avec la présence systématique de la phase oxydée β (trois pics à 21,9, 38 et 39,8°). Le mauvais comportement en cyclage peut s'expliquer par des variations volumiques trop importantes et peut-être une dissolution du matériau dans l'électrolyte.



Figure 19 : Diffractogrammes de rayons X de l'électrode initial et après 10, 50 et 100 cycles (en fin de réduction) dans la fenêtre de potentiel [1,6-0,8] V vs Li⁺/Li.



3-4) Etude de Li₃FeN₂ dans les fenêtres de potentiel [1,3-0,8] V et [1,3-1,1] V

Figure 20 : Cycles galvanostatiques dans la fenêtre de potentiel (a) [1,3-0,8] V vs Li⁺/Li à C/10 (b) [1,3-1,1] V vs Li⁺/Li à C/40 (c) Evolution du bilan faradique et de la capacité spécifique en fonction des cycles.

La Figure 20a présente les cycles effectués dans la fenêtre [1,3-0,8] V vs Li⁺/Li. Même en limitant les cycles sur la première étape, la capacité chute de 0,62 à 0,34 F mol⁻¹ sur 50 cycles sans qu'il y ait de stabilisation de la capacité (Figure 20c). Cette étape implique une variation de volume de 6%, nous avons donc ralenti le régime à C/40 et restreint encore plus les bornes de potentiels à [1,3-1,1] V. La baisse de capacité, de 0,63 à 0,45 F mol⁻¹ sur 50 cycles, est plus faible dans ces conditions mais reste de 27%.

La première étape qui présente la plus grand variation volumique semblant limitante pour la stabilisation de la capacité, nous avons effectué des cyclages sur les étapes supérieures à 1,3 V.





Figure 21 : Cycles galvanostatiques dans la fenêtre de potentiel (a) [1,27-1,7] V vs Li⁺/Li (b) [1,27-1,6] V vs Li⁺/Li à C/40 (c) Evolution du bilan faradique et de la capacité spécifique en fonction des cycles.

Le matériau a été oxydé jusqu'à 1,7 ou 1,6 V puis réduit à 1,27 V. Les cycles sont présentés sur les Figure 21a et b. Il est notable que les cycles conservent la même allure contrairement à ce qui a été observé lors que le plateau à 1,25 V était impliqué. Mais ici aussi l'utilisation

d'une borne de potentiel atteignant 1,7 V est néfaste pour la stabilité du matériau : le bilan faradique chute de 0,45 à 0,2 F mol⁻¹ sur 100 cycles. Par contre en limitant la borne supérieure à 1,6 V, la chute de bilan n'est que de 0,32 à 0,25 F mol⁻¹ et la capacité est stable après 20 cycles sur une centaine de cycles. Cette capacité reste cependant faible (60 mAh g⁻¹)

4) Etude structurale et électrochimique de Li₆MoN₄ et Li₆WN₄

4-1) Synthèse de Li₆MoN₄ et Li₆WN₄

Pour la synthèse de Li_6MoN_4 et Li_6WN_4 nous avons utilisé le même dispositif que pour tous les nitrures présentés dans cette thèse. Un mélange stœchiométrique de Li_3N et de Métal est chauffé à 750°C pendant 8 heures. La réaction est la suivante :

$$2Li_3N + M \rightarrow Li_6MN_4 (M = Mo \text{ ou } W)$$

Les diffractogrammes de Li₆MoN₄ et Li₆WN₄ sont présentés sur la Figure 22, les raies de diffraction des deux composés sont parfaitement indexées. Il reste cependant une petite quantité de métal non réagi (pics de Mo et W vers 47°), l'utilisation d'un excès de Li₃N permettrait d'obtenir des phases pures. Les paramètres de mailles sont a = 6,67(1) Å, c = 4,92(1) Å pour Li₆MoN₄ et a = 6,68(1) Å, c = 4,93(1) Å pour Li₆WN₄.



Figure 22 : Diffractogrammes de Li_6MoN_4 et Li_6WN_4 synthétisé à 750°C pendant 8 heures sous flux d'azote.

4-2) Etude électrochimique et structurale de Li₆MoN₄

Li₆MoN₄ est un matériau lacunaire donc nous avons cherché à insérer des ions Li⁺ en réduisant le matériau. L'allure des deux premiers cycles dans la fenêtre [0,02-4V] est reportée sur la Figure 23. La réduction se produit en une seule étape avec un bilan faradique de 2,4F mol⁻¹, ce bilan faradique inclut également la formation de la SEI. Le diffractogramme de rayons X enregistré à 0,02 V (point B, Figure 24) montre qu'il n'y a pas eu de changement de la structure. Il est donc envisageable qu'il y ait insertion d'ions Li⁺ et réduction des ions Mo⁶⁺ en ions Mo⁵⁺ voire Mo⁴⁺. Lors de l'oxydation nous allons directement sur un plateau équivalent à 6 F mol⁻¹ aux alentours de 2,5V vs Li⁺/Li. Il est donc possible que les ions Mo⁵⁺ et Mo⁴⁺ ne soient pas réoxydables ou que les ions Li⁺ soient piégés dans la structure. Ce plateau est certainement similaire à ceux observés pour d'autres nitrures (à 1,8 V pour Li₇MnN₄ et Li₃FeN₂ par exemple) au cours desquels la structure est détruite. Ceci est confirmé par les diffractogrammes enregistrés aux points C et D (Figure 24).



Figure 23 : Cycles galvanostatiques 1 et 2 de Li₆MoN₄ à régime C/5



Figure 24 : Diffractogrammes de rayons X au cours du cycle 1 de Li_6MoN_4

Pour l'étude du comportement du matériau en cyclage nous avons effectué un premier cycle correspondant à une réduction jusqu'à 0,02V puis une oxydation sur 2 F mol⁻¹ (point C, Figure 24). Les cycles suivants se sont déroulés dans la fenêtre de potentiel 0,02-2,0V. La capacité décroit rapidement sur les premiers cycles (de 300 à 150 mAh g⁻¹ sur les quatre premiers cycles) puis plus lentement ensuite pour atteindre 85 mAh g⁻¹ après 70 cycles sans toutefois se stabiliser.



Figure 25 : Cycles galvanostatiques de Li₆MoN₄ à régime C/5 dans la fenêtre [0,02-2] V après un premier cycle avec une oxydation sur 2 F mol⁻¹ et Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycle.

Pour essayer de stabiliser la capacité, nous avons élargi la fenêtre de potentiel entre 0,02 et 4V mais fixé l'oxydation à 2 F mol⁻¹ (Figure 26). On obtient un bilan faradique d'environ 2F mol⁻¹ sur 50 cycles mais le potentiel maximal d'oxydation augmente progressivement de 2,5V jusqu'à 4V. La capacité spécifique diminue fortement par la suite. Le retour en oxydation sur le plateau à 2,5 V conduit à une consommation du matériau actif, probablement en oxydant le réseau azoté. Lorsque tout le réseau est consommé, ceci conduit à une diminution brutale de la capacité après 50 cycles dans la fenêtre 0,02-4V.



Figure 26 : Profil de décharge-charge de Li₆MoN₄ à C/5 de Li₆MoN₄ entre 0,02 et 4V vs Li+/Li, l'oxydation est fixé sur 2 F mol⁻¹ et Evolution de la capacité spécifique.

4-3) Etude électrochimique de Li₆WN₄

La Figure 27 montre le profil de décharge-charge du Li_6WN_4 lors du 1^{er} cycle entre 0,02 et 4V vs Li⁺/Li. Un bilan faradique important tenant compte de la SEI est obtenu lors de la 1^{ère} réduction. De façon similaire à Li₆MoN₄, il y a possiblement insertion des ions Li⁺ et réduction des ions W⁶⁺ en W⁵⁺ voire W⁴⁺. Ici aussi, les ions Li⁺ doivent être piégés dans la structure puisqu'il n'y a pas de réversibilité. Bien que isostructural et contenant un métal de transition de la colonne VIB comme le composé Li₆MoN₄, aucun plateau n'est observé en oxydation au alentour de 2,5V ou à un potentiel supérieur.



Figure 27 : Cycle galvanostatique à C/10 de Li₆WN₄ entre 0,02 et 4V vs Li⁺/Li

5) Conclusion

Dans ce dernier chapitre plus prospectif, nous avons montré que Li_3FeN_2 , Li_6MoN_4 et Li_6WN_4 pouvait être synthétisés à partir d'un mélange de Li_3N et de métal chauffé à 750°C sous flux d'azote.

Il reste des questionnements sur la structure Li_3FeN_2 , le modèle proposé par la littérature ne permettant pas d'expliquer complètement le diffractogramme expérimental.

D'un point de vue électrochimique, Li_3FeN_2 présente un comportement complexe avec la mise en jeu de 5 phases. Ce nitrure présente une cyclabilité médiocre ne permettant pas d'envisager ce composé comme électrode négative. Malgré une étude structurale des composés mis en jeu aucune hypothèse n'a pu être avancée pour expliquer ce résultat.

Dans le cas du composé Li_6MoN_4 , l'insertion d'ions Li^+ dans les lacunes semble possible mais l'absence de comportement réversible ne permet pas de le confirmer. Le nitrure de tungstène Li_6WN_4 quant à lui n'est pratiquement pas électroactif. L'impossibilité de créer des lacunes par désinsertion préalable de lithium rend difficile toute application des composés Li_6MoN_4 et Li_6WN_4 .

- [4] A. Gudat, R. Kniep, A. Rabenau, Journal of the Less-Common Metals, 161 (1990) 31-36
- [5] A. Gudat, R. Kniep, A. Rabeneau, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 30 (1991) N°.2
- [6] J. L. C. Rowsell, V. Pralong, L. F. Nazar, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 8598-8599
- [7] J. Klatyk, W. Schnelle, F.R. Wagner, R. Niewa, P. Novàk, R. Kniep, M. Waldeck, V.Ksenofontov, P. Gütlich, *Physical Review Letters*, vol 88, N°20
- [8] A. Yamada, S. Matsumoto, Y. Nakamura, J. Mater. Chem., 2011,21, 10021-10025

^[1] M. Fromont, Revue de Chimie minérale, t.4, 1967, p.447

^[2] M. Nishijima, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto, *Journal of solid state chemistry* 113, 205-210 (1994)

^[3] A. Gudat, R. Kniep, A. Rabenau, Journal of the Less-Common Metals, 161 (1990) 31-36

^[9] S.H. Elder, L.H. Doerrer, F.J. DiSalvo, J.B. Parise, D. Guyomard, J.M. Tarascon, *Chem. Mater.* 1992, 4, 928-937

^[10] S.H. Elder, F.J. DiSalvo, L.Topor, A. Navrotsky, Chem. Mater. 1993, 5, 1545-1553

^[11] A. Gudat, S. Haag, R. Kniep, A. Rabeneau, Z. Naturforsh. Vol 45b, N°.2, February 1990 p111

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était de mettre au point une ou des synthèses fiables de nitrures métalliques capables de constituer une alternative à l'électrode de graphite actuellement largement utilisée dans les accumulateurs lithium-ion.

L'analyse des résultats de la littérature a bien confirmé l'intérêt de cette classe de matériaux dont certains composés sélectionnés tels que le groupe de structure 2D $\text{Li}_{3-2x}\text{Co}_x\text{N}$ et le composé 3D Li_7MnN_4 étaient prometteurs mais posaient de nombreuses questions cruciales pour une application potentielle : reproductibilité et contrôle des synthèses, capacité maximale disponible, tenue en régime, tenue en cyclage prolongé, réponse structurale, mécanisme d'insertion, connaissance de la cinétique électrochimique, propriétés de transport électronique, réactivité chimique à l'air. L'ensemble de ces questions a trouvé une réponse dans les travaux traités au chapitre 2 et 3.

La synthèse reproductible des composés lamellaires Li_{3-2X}Co_xN a été démontrée avec la détermination précise des compositions en tenant compte grâce à un affinement Rietveld des données DRX de la présence systématique de la phase Li₂O dans des rapports massiques variables allant de 2 à 5 %. La démonstration de l'extension de la capacité spécifique de 180 à 300 mAh g⁻¹ a été apportée en mettant en jeu les degrés d'oxydation 3, 2 et 1 des ions cobalt dans Li_{2.12}Co_{0.44}N contre seulement les 2 degrés d'oxydation 2 et 1 pour la capacité de 180 mAh g⁻¹. La sélection de ces couples redox différents est pilotée par l'oxydation partielle du matériau au delà de 1V pour la plus grande capacité. Une tenue en cyclage remarquable à une tension de 0,6 V est établie sur 50 cycles au régime C/5. Si la variation de volume in fine n'est que de 1,5% entre charge et décharge et explique l'absence de fatigue structurale, une étude par DRX in-operando apporte un éclairage inattendu sur le mécanisme structural en cours d'insertion et de désinsertion dans les deux domaines de potentiel. Cette étude permet d'observer des évolutions structurales fines, ces résultats suggèrent l'intervention de deux types de sites. Un apport important de notre travail a consisté à caractériser par spectroscopie diélectrique le transport électronique dans le matériau en fonction du taux de cobalt. On met ainsi en évidence un seuil de percolation des électrons pour 0,1 < x < 0,18 avec très clairement le passage d'une conductivité ionique à une conductivité électronique.

Enfin, l'étude de la réactivité à l'air des composés lamellaires a été effectuée et les produits de décomposition en fonction du temps bien identifiés tout comme leur impact sur les propriétés électrochimiques. On établit que la réactivité à l'air à l'échelle de quelques heures n'altérait pas significativement les performances du nitrure et que sa manipulation et son stockage à l'air sec suffisaient à garantir sa stabilité chimique.

Pour ce qui concerne le composé cubique Li₇MnN₄, ses conditions de synthèse avec un optimum de température à 750°C sous flux d'azote et un excès de Li de 20% permettent une élaboration reproductible. Une étude électrochimique et structurale par DRX in-operando souligne les potentialités remarquables de cette négative avec une capacité réversible maximale de 300 mAh g⁻¹ disponible vers 1,2V soit 300 mV plus bas que la négative de référence Li₄Ti₅O₁₂ ; son fonctionnement fait intervenir un mécanisme réversible structural à 3 phases dans le domaine $Li_{7-X}MnN_4$ avec x max = 1,7 qui est détaillé dans ce travail. Le diagramme de phases correspondant explique l'allure de la courbe d'évolution du potentiel d'équilibre du composé en fonction du taux de lithium. L'amplitude maximale de la variation de volume de la maille cubique du réseau hôte ne dépasse pas 7%. On démontre une excellente tenue au régime lorsque ce nitrure est prétraité par un mécanobroyage approprié conduisant à une réduction notable de la taille des particules de quelques dizaines de µm à quelques µm et à une diminution d'un facteur 3 de la taille des cristallites de 300 à 100 nm. Une étude par spectroscopie d'impédance complexe indique bien que la meilleure cinétique électrochimique du nitrure broyé est expliquée par la diminution du chemin de diffusion du lithium d'un facteur 3 également. On dispose alors d'un composé performant capable de délivrer des capacités de 250 mAh g⁻¹ au régime C et de 120 mAh g⁻¹ au régime 5C soit respectivement près de deux fois la capacité de la meilleure négative Li₄Ti₅O₁₂ à régime C et la même capacité au régime 5C. Il s'agit donc d'une électrode négative concurrente de Li₄Ti₅O₁₂ avec un gain notable en densité d'énergie grâce à une capacité supérieure ou égale à une tension plus basse de 0,3V. Enfin, on démontre que sa réactivité à l'air est moindre que dans le cas des nitrures métalliques lithiés lamellaires et que son stockage à long terme tout comme sa manipulation en air sec garantissent la conservation de ses propriétés électrochimiques remarquables.

Dans le dernier chapitre plus prospectif, les caractéristiques électrochimiques complexes de Li_3FeN_2 , avec la mise en jeu de plusieurs étapes redox ne permettent pas d'envisager ce composé comme électrode négative du fait d'une cyclabilité médiocre quelle que soit la profondeur de charge. Malgré une étude structurale des composés mis en jeu aucune hypothèse n'a pu être avancée pour expliquer ce résultat. Dans le cas du composé Li_6MoN_4 , l'insertion d'ions Li^+ dans les lacunes semble possible mais l'absence de comportement réversible ne permet pas de le confirmer. Le nitrure de tungstène Li_6WN_4 quant à lui n'est pratiquement pas électroactif. L'impossibilité de créer des lacunes par désinsertion préalable de lithium rend difficile toute application des composés Li_6MoN_4 et Li_6WN_4 .

Des perspectives immédiates s'imposent:

-comprendre le mécanisme structural du composé Li_{2,12}Co_{0,44}N

-optimiser les performances de $Li_{2,12}Co_{0,44}N$ et Li_7MnN_4 par une formulation d'électrode spécifique notamment en utilisant les nanotubes de carbone comme conducteur ou du graphène oxydé

-mettre en évidence les degrés d'oxydation inhabituels du manganèse (5+ :6+ :7+) impliqués dans la réaction de charge-décharge ; ce travail sera très prochainement réalisé grâce à des expériences de spectroscopie d'absorption X à l'ERSF de Grenoble.

-démontrer leur durée de vie sur des centaines de cycles

-préparer par oxydation chimique la phase $Li_{5,5}MnN_4$ de sorte à pouvoir l'utiliser dans un dispositif Li-ion avec une positive lithiée.

-explorer les possibilités offertes par les composés au Mo et W via des réactions de conversion.

Enfin, il convient à plus long terme de considérer d'autres compositions de nitrures métalliques, en particulier riches en lacunes cationiques du type LiNiN. D'autre part, un enjeu de taille serait de préparer les matériaux Li-Co-N et Li₇MnN₄ sous formes de films minces comme négatives pour microaccumulateurs afin de remplacer la négative souvent en lithium ou à base de Li₄Ti₅O₁₂.

Annexe

La spectroscopie diélectrique

Principe théorique

L'application d'une perturbation sous la forme d'un champ électrique à un matériau conducteur non magnétique entraîne en réponse la formation d'une densité de courant et/ou d'une polarisation. La polarisation est proportionnelle au champ électrique qui la crée :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} = \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) \vec{E}$$

P Polarisation

 χ Susceptibilité électrique du milieu

 ϵ Permittivité relative du milieu

 ϵ_0 Permittivité du vide

Le vecteur déplacement électrique $\stackrel{P}{D}$ étant :

$$\breve{D} = \varepsilon_0 \breve{E} + \breve{P}$$

Pour un champ électrique de faible intensité, $\stackrel{P}{D}$ est donné par :

$$\vec{b} = \varepsilon_0 \epsilon \vec{E}$$

Un courant de conduction peut apparaître dans les mêmes conditions, la loi d'Ohm donne alors la relation entre la densité de courant J et le champ électrique E:

$$J = \sigma_{dc} E$$

où σ_{dc} est la conductivité statique du milieu

Dans le cas où le champ électrique varie avec le temps, la densité de courant de polarisation J_D^{ν} est reliée au vecteur de déplacement électrique par la loi de Maxwell-Ampère :

$$\hat{J}_D = \frac{\partial \hat{D}}{\partial t}$$

Cette densité de courant est due aux phénomènes de polarisation dépendant des variations temporelles du champ électrique. Dans le cas d'un matériau non magnétique et d'un régime harmonique (ou sinusoïdal) nous pouvons définir les paramètres suivants en fonction de la pulsation (ω) ou de la fréquence (f = $\omega/2\pi$):

- La permittivité $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$ dont la partie imaginaire représente les pertes diélectriques

- La conductivité $\sigma(\omega) = \sigma'(\omega) - i\sigma''(\omega)$

Les relations précédentes deviennent :

- La loi de Maxwell-Ampère $J_D = i\omega D$

- La loi d'Ohm
$$J_D = \sigma(\omega) E$$

Le vecteur de déplacement électrique devient $\vec{b} = \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \vec{E}$

Si l'on combine ces trois relations, on obtient :

$$\sigma(\omega) = i \omega \varepsilon_0 \varepsilon(\omega)$$

Pour une fréquence tendant vers 0, la conductivité se stabilise vers la valeur σ_{dc} si le matériau est conducteur.

Chaque phénomène étant associé à une échelle de taille différente, leur relaxation ou leur résonance va être associée à des fréquences caractéristiques nettement séparées les unes des autres. En allant des basses vers les hautes fréquences, quatre phénomènes de polarisation sont généralement observés dans l'ordre suivant (Figure 12): les polarisations interfaciale, orientationnelle, ionique et électronique.





Aux plus basses fréquences, la polarisation est liée à l'existence d'interfaces dans le matériau. Ces interfaces désignant les joints de grains ou encore l'interface entre l'échantillon et les électrodes en contact avec la surface de l'échantillon qui permettent de réaliser la mesure.

La polarisation d'orientation concerne les mouvements locaux d'espèces chargées (ions, polarons) ou la réorientation de dipôles (molécules polaires dans un liquide...). Les fréquences de ces phénomènes de relaxation se situent dans le domaine des radiofréquences et des micro-ondes et correspondent au temps mis par les charges ou les dipôles pour retrouver un état d'équilibre.

La polarisation ionique résulte des oscillations du réseau correspondant aux phonons optiques : ce phénomène donne lieu à des résonances dans l'infrarouge.

La polarisation électronique est observée lorsque le nuage électronique d'un atome est déformé ou lors de transitions électroniques interbandes dans les semi-conducteurs, ce phénomène résonnant s'observe dans le domaine UV-Visible.

A chaque phénomène est associée une fréquence caractéristique selon la taille de l'objet considéré (échantillon, agglomérats, grains) et l'échelle à laquelle on l'observe. Plus un objet est petit, plus sa fréquence caractéristique se situe aux hautes fréquences (Figure 13).



Figure 29 : Fréquences caractéristiques des différents phénomènes de polarisation selon leur taille.

Par ailleurs, plus la mobilité des charges ou des dipôles est élevée, plus sa fréquence caractéristique se situe aux hautes fréquences.

Modélisation des relaxations diélectriques

La permittivité complexe

De façon simple, les phénomènes sont modélisables en utilisant la loi de Debye. Pour chaque phénomène de relaxation on a :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_h + \frac{\varepsilon_b - \varepsilon_h}{1 + (i\omega\tau)}$$

où τ est temps de relaxation et $v_r = (2\pi\tau)^{-1}$ la fréquence de relaxation. ε_b et ε_h sont les valeurs limites de la permittivité pour $\omega \tau \ll 1$ et $\omega \tau \gg 1$ respectivement. La différence entre ces deux valeurs $\Delta \varepsilon = (\varepsilon_b - \varepsilon_h)$ correspond à l'intensité de la relaxation.

Plus généralement, des écarts à l'idéalité sont constatés expérimentalement à cause de l'inhomogénéité du système étudié. Dans ce cas pour un même mécanisme, on observera une distribution de temps (ou de fréquences) de relaxation centrée sur τ (ou v_r) au lieu d'un temps de relaxation unique. La relation de Cole-Cole tient compte de ces écarts :

$$\mathcal{E}(\boldsymbol{\omega}) = \mathcal{E}_h + \frac{\mathcal{E}_b - \mathcal{E}_h}{1 + (i\boldsymbol{\omega}\tau)^{1-\alpha}}$$

Quand $\alpha = 0$, on a la relation de Debye pour laquelle il n'y a qu'un temps de relaxation.

La relation de Cole-Cole se représente dans un diagramme de Nyquist par un demi-cercle coupant l'axe des abscisses en ε_h et ε_b , le centre du cercle étant situé en dessous de l'axe des

abscisses au point $\left[\frac{\varepsilon_h + \varepsilon_b}{2}; -\frac{\Delta\varepsilon}{2} \tan\left((1-\alpha)\frac{\pi}{2}\right)\right]$. Au sommet du cercle, la valeur de la

fréquence de relaxation est : $v_r = \frac{\omega_0}{2\pi}$.



Figure 30 : Représentation d'une relaxation dipolaire de permittivité complexe en utilisant la loi de Cole-Cole.

La polarisation de l'échantillon étant représenté par un vecteur, les différents types de polarisations contribuent sous la forme d'une somme vectorielle :

$$\label{eq:posterior} \stackrel{V}{P} = \stackrel{V}{P}_{int} + \stackrel{V}{P}_{dip} + \stackrel{V}{P}_{ion} + \stackrel{V}{P}_{\acute{e}lec}$$

Le vecteur de déplacement électrique devient :
$$D^{\rho} = \varepsilon_0 \left(1 + \sum_j \chi_{\ell lec_j}(\omega) + \sum_j \chi_{ion_j}(\omega) + \sum_j \chi_{dip_j}(\omega) + \sum_j \chi_{int_j}(\omega) \right) E^{\rho}$$

Où $\chi_{élec_j}$, χ_{ion_j} , χ_{dip_j} et χ_{int_j} sont les susceptibilités électriques correspondant respectivement aux polarisations électroniques, ioniques, dipolaires (ou orientationnelles) et interfaciales. Les fréquences caractéristiques des polarisations électroniques et ioniques sont trop élevées pour être observables dans la gamme de fréquence utilisée. Ces deux contributions sont alors regroupées pour définir la permittivité hautes fréquences ε_{HF} ou permittivité du réseau ε_{lat} . Nous avons donc :

$$D = \varepsilon_0 \left(\varepsilon_{lat} + \sum_j \chi_{dip_j}(\omega) + \sum_j \chi_{int_j}(\omega) \right) E$$

avec $\varepsilon_{lat} = 1 + \sum_{j} \chi_{\acute{elec}_{j}}(\omega) + \sum_{j} \chi_{ion_{j}}(\omega)$

Dans le cas d'un matériau conducteur, sa conductivité statique σ_{dc} devient une contribution supplémentaire. Le vecteur de déplacement électrique devient donc :

$$\overset{\rho}{D} = \varepsilon_0 \left(\varepsilon_{lat} + \sum_j \chi_{dip_j}(\omega) + \sum_j \chi_{int_j}(\omega) + \frac{\sigma_{dc}}{i\omega\varepsilon_0} \right) \overset{\rho}{E}$$

La permittivité complexe $\epsilon(\omega)$ d'un conducteur est donc définie par :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{lat} + \sum_{j} \chi_{dip_{j}}(\omega) + \sum_{j} \chi_{int_{j}}(\omega) + \frac{\sigma_{dc}}{i\omega\varepsilon_{0}}$$

Le diagramme de permittivité complexe expérimental est donc l'image de la somme des différentes contributions. Afin d'isoler chaque contribution, nous soustrayons chaque phénomène en commencent par les basses fréquences. Après avoir soustrait toutes les contributions, il ne reste que la permittivité haute fréquence ε_{HF} . Après décomposition du diagramme, la précision sur les différentes contributions est de l'ordre de 10%.



Figure 31 : Diagramme de permittivité complexe d'un matériau conducteur.

Conductivité et résistivité complexe

Il est aussi possible de représenter ces données en conductivité complexe $\sigma(\omega)$ ou en résistivité complexe $\rho(\omega)$ en utilisant les relations suivantes :

$$\sigma(\omega) = i\omega\varepsilon_0\varepsilon(\omega)$$

et $\rho(\omega) = \frac{1}{\sigma(\omega)}$

Le diagramme représente alors la somme des différentes résistances rencontrées par le courant : résistances aux interfaces électrodes-matériau, entre les agrégats, les cristallites. Similairement à la permittivité complexe les différentes contributions sont modélisables par une loi de Cole-Cole :

$$\rho(\omega) = \rho_{hf} + \frac{\rho_{bf} - \rho_{hf}}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}$$

 ρ_{bf} et ρ_{hf} sont les valeurs limites de la résistivité lorsque $\omega \tau \ll 1$ et $\omega \tau \gg 1$ respectivement. La différence entre ces deux valeurs ρ_{bf} - ρ_{hf} est l'incrément de résistivité noté $\Delta \rho$. Dans un diagramme de Nyquist, la relation de Cole-Cole est représentée par un demi-cercle coupant l'axe des abscisses en ρ_{bf} et ρ_{hf} , le centre du cercle étant situé en dessous de l'axe des

abscisses au point $\left[\frac{\rho_{h_f} + \rho_{b_f}}{2}; -\frac{\Delta\rho}{2} \tan\left((1-\alpha)\frac{\pi}{2}\right)\right]$. Au sommet du cercle, la valeur de la

fréquence de relaxation $v_r = \frac{\omega_0}{2\pi}$.



Figure 32 : Représentation d'une relaxation dipolaire en résistivité complexe en utilisant la loi de Cole-Cole.

De façon similaire au diagramme de permittivité, le diagramme de résistivité complexe est la somme des différentes contributions de résistance rencontrées sur le chemin de conduction. Le diagramme sera décomposé par soustraction de chaque contribution en commençant par les phénomènes aux basses fréquences car l'incrément de résistivité est plus grand pour ces phénomènes. La précision sur les valeurs obtenues par cette méthode est de l'ordre de 10%.

Ces diagrammes permettent tout particulièrement de connaître ρ_g , la résistivité du grain (point à l'intersection de la dernière contribution à basse fréquence avec l'axe des abscisses). Le point ρ_j est aussi remarquable : il s'agit de la résistivité de l'échantillon.



Figure 33 : Diagramme de résistivité complexe d'un matériau conducteur, diagramme de conductivité complexe d'un matériau conducteur.

Les diagrammes en conductivité permettent d'accéder plus facilement à ρ_g : dans ce type de diagramme la partie haute fréquence est accentuée: la dernière contribution dans un diagramme de résistivité est un demi-cercle passant par l'origine, cela se traduit en conductivité par une droite qui intercepte l'axe des abscisses à la valeur ρ_g .

Résumé :

Dans ce travail nous avons réalisé la synthèse de nitrures structure 2D $Li_{3-2x}Co_xN$ et de structure 3D Li_7MnN_4 par méthode céramique, sous atmosphère contrôlée. Après avoir acquis la maîtrise des paramètres de synthèse, nous réalisons la caractérisation structurale et l'étude des propriétés électrochimiques de chaque matériau (capacité spécifique, rechargeabilité...).

Dans le cas des matériaux 2D, des affinements par la méthode de Rietveld nous ont permis de déterminer précisément les formules de ces composés. Une étude par spectroscopie diélectrique met en évidence la présence d'une faible proportion de Co⁺ parmi les Co²⁺ à l'origine de propriétés de conduction électronique. Nous montrons par une étude DRX *inoperando* que le volume de maille ne varie que de 1,5% lors de d'un cycle expliquant la stabilité des capacités de 180mAh g⁻¹ à 300 mAh g⁻¹ selon les conditions.

Dans le cas des matériaux 3D, Li_7MnN_4 a montré les meilleures performances avec des capacités réversibles jusqu'à 300mAh g⁻¹. Une étude DRX *in operando* a montré que le mécanisme de désinsertion du lithium se déroule en deux biphasages et une étape de solution solide. Une optimisation des performances est possible en réduisant la taille des particules par mécanobroyage : des capacités de 250 et 120 mAh g⁻¹ sont obtenues à régime C et 5C.

L'ensemble de ces nitrures présentent une forte réactivité avec l'humidité mais leur structure a pu être préservée sous air sec.

Mots Clés :

Accumulateurs, électrode négative, lithium, Li-ion, nitrures, Li₃N, Li_{3-2x}Co_xN, Li₇MnN₄

Abstract :

In this study, we realised the synthesis of nitrides with 2D structure $Li_{3-2x}Co_xN$ and 3D structure Li_7MnN_4 by solid state route, under controlled atmosphere. Once we master all parameters , we studied the structural characterization and the electrochemical properties of each compound (specific capacity, rechargeability...).

In the case of 2D compounds, precises compositions were determined by Rietveld refinement. A dielectric spectroscopy study demonstrates the existance of a small populations of Co^+ ions among Co^{2+} , which lead to electronic conductivity properties. By *in operando* XRD study we shown the cell volume varies by only 1,5% which explains the stability of the specific capacity of 180mAh g⁻¹ to 300 mAh g⁻¹ depending on conditions.

In the case of 3D compounds, Li_7MnN_4 showed the best performance with reversible capacities up to 300mAh g⁻¹. A XRD *in operando* study showed that the mechanism of lithium desintertion take place in two biphasages and a solid solution phase. Performance optimization is possible by reducing the particle size by ball milling: capacities of 250 and 120 mAh g⁻¹ are obtained at C and 5C rates.

All these nitrides present a high reactivity with moisture but the structure was preserved in dry air.

Keywords :

Secondary batteries, negative electrode, lithium, Li-ion, nitrides, Li₃N, Li_{3-2x}Co_xN, Li₇MnN₄