



HAL
open science

Electrodes positives à base de cuivre pour accumulateurs Li-ion

Guilherme van Staen

► **To cite this version:**

Guilherme van Staen. Electrodes positives à base de cuivre pour accumulateurs Li-ion. Génie chimique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT: 2016PA066165. tel-01405610

HAL Id: tel-01405610

<https://theses.hal.science/tel-01405610v1>

Submitted on 30 Nov 2016

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.

Université Pierre et Marie Curie

ED397 Chimie et physico-chimie des matériaux

IRCP / RM2D

Electrodes positives à base de cuivre pour accumulateurs

Li-ion

Par **Guilherme VAN STAEN**

Thèse de doctorat de chimie

Dirigée par **Philippe Barboux** et **Domitille Giaume**

Présentation prévue le 19 février 2016

Devant un jury composé de :

Christophe Colbeau-Justin	Professeur Université Paris Sud, Orsay	Rapporteur
Liliane Guerlou-Demourgues	Professeur ENSCPB, Bordeaux	Rapporteur
Gérard Aka	Professeur ENSCP, Paris	Examineur
Sophie Cassaignon	Maitre de conférences HDR UPMC, Paris	Examineur
Gwenaëlle Rousse	Maitre de conférences HDR Collège de France, Paris	Examineur
Pierre Tran-Van	Ingénieur de recherche Renault	Encadrant industriel
Philippe Barboux	Professeur ENSCP, Paris	Invité (directeur de thèse)
Domitille Giaume	Maitre de conférences ENSCP, Paris	Invité (encadrante)



Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier les rapporteurs et examinateurs pour avoir accepté de faire partie de mon jury, qui implique notamment la lecture de ce manuscrit.

Je tiens à remercier mes encadrants Philippe et Dom, pour avoir su dans un premier temps me donner envie de participer à cette aventure, pour m'avoir accompagné et supporté pendant ces trois années, pour l'enthousiasme qu'ils ont souvent réussi à me communiquer même dans les moments les plus difficiles, pour leur complémentarité dans le suivi du travail ainsi que pour leur bienveillance quotidienne qui a grandement facilité les choses. Je leur souhaite le meilleur pour la suite et ne doute pas une seconde qu'ils l'obtiendront sans problème.

Un grand merci également à Pierre pour m'avoir encadré malgré la distance et pour son professionnalisme à toute épreuve. Nous avons mis un certain temps à nous apprivoiser mais je suis très heureux que nous y soyons parvenus et je lui souhaite également un futur épanoui.

Un merci particulier à Matthieu Morcrette ainsi qu'à l'équipe du LRCS pour nous avoir aidés dans nos recherches et nous avoir accueillis dans leur laboratoire, bien que cela ait été de courte durée.

De même, un grand merci à Gilles Wallez pour ses formidables talents de cristalochimiste comme pour sa gentillesse et son énergie.

Une mention spéciale pour Elise, sans laquelle j'aurais eu beaucoup plus de mal à me familiariser avec l'univers de la boîte à gants et de Renault, et qui m'aura formé d'une superbe manière afin que je puisse me lancer dans l'exploration d'un monde nouveau.

Je souhaite également remercier toute l'équipe Renault pour laquelle j'ai beaucoup de sympathie, bien que nos rencontres aient été toujours brèves et trop rares.

Merci également aux personnes de l'ancien LCMCP, notamment les doctorants avec lesquels j'ai toujours pris du plaisir à échanger malgré le déménagement qui nous a éloignés. Une pensée spéciale pour Federico, Hélène, Karmel, Jean-Baptiste et Patrick.

Merci encore à Jeff, Ikrame, Patrick, Ali et Didier qui pour des raisons diverses ont également contribué au bon déroulement de mon travail, de même qu'à toutes les personnes qui participent à l'organisation de l'ENSCP dans la bonne humeur.

Comment évoquer la bonne ambiance de travail sans penser à tous mes collègues, devenus pour certains amis, qui ont contribué à l'atmosphère ainsi qu'à l'organisation excellentes du RM²D, qu'ils soient stagiaires, doctorants, postdocs ou permanents. Merci donc à Réka, Jacinthe, Céline, Katia, Mariana, Kévin, Xavier, Guillaume, Xavi, Pauline, Olivier, Charles, Anaïs, Nadia et les autres, la liste est longue... tout comme celle des discussions animées autour de repas joyeux que nous avons pris ensemble.

Un merci à la fois professionnel mais surtout très amical à Olivier, avec lequel nous avons travaillé ensemble en musique et dans la bonne humeur pendant 6 mois, malgré son amour inconditionnel pour le PSG et le Real Madrid... Visca Barça !

Merci à Katia pour avoir égayé la fin de ma thèse et pour tous ces bons moments...

Un ultime et énorme merci plein d'amour à Miss Toth et Jaja pour avoir partagé mon quotidien avec (un peu) de travail, des histoires plus ou moins joyeuses, des chants, des rires et (beaucoup) de nourriture dans la famille de papa Philou.

Merci à tous mes proches qui ont été là pour moi en toutes circonstances, dans les moments les plus durs mais surtout pour tous les bons que nous avons passés ensemble depuis plus ou moins longtemps. Particulièrement à Camillou, Alex, Antoine, Cédric, Céline, Nico, Elliott, Hugo, Tom, Nico et März, j'en oublie certainement.

J'ai une pensée particulièrement tendre pour Cande, Walda, José et Eladi.

Comment enfin ne pas remercier ma famille, que j'aime plus que tout au monde et qui m'a tout donné depuis ma plus tendre enfance...

Que de souvenirs et d'émotions avec toutes ces personnes, ces trois années ont été aussi riches scientifiquement qu'humainement, je souhaite à tout le monde plein de bonnes choses et aux suivants à se lancer dans une telle aventure d'être aussi bien accompagnés !

Sommaire

Introduction générale 13

Chapitre I - Etat de l'art - 27

I.1 Technologies - 27

I.1.1 Principes d'une batterie - 27

I.1.2 Batteries au plomb - 28

I.1.3 Technologies du nickel - 29

I.1.4 Batteries liquides - 29

I.1.5 Accumulateurs Lithium-ion - 30

I.1.5.1 Les débuts - 30

I.1.5.2 La technologie Lithium-Polymère - 31

I.1.5.3 La technologie Lithium-ion - 32

I.1.5.4 Le marché - 32

I.1.6 Accumulateurs Sodium-ion - 34

I.1.7 Accumulateurs Métal-air - 35

I.1.7.1 Les accumulateurs Zinc-air - 35

I.1.7.2 Les accumulateurs lithium-air - 35

I.1.8 Les supercondensateurs - 36

I.1.9 Conclusion sur les technologies pour le VE - 37

I.2 Architecture des accumulateurs Li-ion - 39

I.2.1 Différents constituants d'une batterie Li-ion - 40

I.2.2 Mise en forme du pack - 41

I.2.3 Comment augmenter les densités d'énergie d'un accumulateur Li-ion ?
- 42

I.3 Chimie des accumulateurs Li-ion - 46

I.3.1 Electrode négative - 47

I.3.2 Electrolyte - 48

I.3.3 Electrode positive - 50

I.3.3.1 Types de structures - 51

I.3.3.2	TiS ₂ : première avancée importante dans le Li-ion	- 52
I.3.3.3	Oxydes lamellaires	- 52
I.3.3.4	Composés Li-rich	- 55
I.3.3.5	Spinelles	- 56
I.3.3.6	Phases polyanioniques	- 60
I.3.4	Conclusion sur les matériaux d'électrodes positives à haut potentiel	- 65
I.5	Chimie du cuivre	- 66
I.5.1	Choix du couple Cu ³⁺ /Cu ²⁺	- 66
I.5.2	L'effet Jahn-Teller	- 67
I.5.3	Matériaux d'insertion au cuivre	- 68
I.5.4	Conclusion sur le cuivre	- 74
I.6	Conclusion	- 75
	Table des illustrations	- 76
	Références	- 79

Chapitre II – Phosphates d cuivre - 105

II.1	Contexte sur les phosphates	- 105
II.2	Partie expérimentale	- 108
II.2.1	Les modes de synthèse utilisés	- 108
II.2.1.1	Synthèse par réaction solide classique	- 108
II.2.1.2	Synthèse par la méthode de Pechini	- 109
II.2.2	Caractérisation physico-chimique	- 111
II.2.3	Caractérisation électrochimique	- 112
II.2.3.1	Préparation des électrodes	- 112
II.2.3.1.1	Formulation sous forme de poudre	- 112
II.2.3.1.2	Formulation sous forme de membrane	- 112
II.2.3.2	Electrolytes utilisés	- 113
II.2.3.3	Cellules de cyclage	- 113
II.2.3.4	Différents modes de cyclage utilisés	- 114

II.2.3.4.1 Voltampérométrie cyclique - 114
II.2.3.4.2 PGCA (analyse chronopotentiométrique avec accélération galvanostatique) - 115
II.2.3.4.3 GCPL (analyse galvanostatique avec limitation en potentiel - 115
II.3 Phosphate de cobalt LiCoPO_4 - 115
II.3.1 Structure cristallographique - 115
II.3.2 Synthèse et structure de LiCoPO_4 - 116
II.3.2.1 Synthèses - 117
II.3.2.2 Analyse des structures - 118
II.3.3 Caractérisation électrochimique du matériau - 120
II.3.3.1 Caractérisation de LiCoPO_4 solide et de LiCoPO_4 Pechini- 120
II.3.3.2 Test avec un nouvel électrolyte LP30/sébaconitrile (1:1) - 123
II.3.4 Conclusion sur LiCoPO_4 - 124
II.4 Phosphates de cuivre - 125
II.4.1 Réflexion sur le ternaire Li/Cu/P - 125
II.4.2 Synthèses - 128
II.4.2.1 Synthèse par voie solide - 128
II.4.2.2 Synthèse par la méthode de Pechini de $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ - 131
II.4.3 structure cristallographique de $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ - 133
II.4.4 Caractérisations électrochimiques de $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ - 134
II.4.5 Cas particulier de LiCuPO_4 - 138
II.4.6 Conclusion sur les phosphates de cuivre - 140
II.5 Conclusion - 141
Table des illustrations - 142
Table des tableaux - 143
Références - 145

Chapitre III – Sulfates de cuivre - 155

III.1 Etat de l'art - 155

III.1.1 Sulfates de métaux de transition – Matériaux d'insertion - 155

III.1.1.1 Fluorosulfates - 155

III.1.1.2 Hydroxysulfates - 159

III.1.1.3 Oxysulfates - 161

III.1.1.4 Bisulfates - 162

III.1.1.5 $\text{Li}_2\text{M}_2(\text{SO}_4)_3$ - 163

III.1.2 Sulfates de cuivre – Matériaux d'insertion - 164

III.2 Exploration par voie solide - 168

III.2.1 Approche générale - 168

III.2.2 Exploration du ternaire $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4\text{-CuO}$ - 172

III.2.2.1 Analyses thermogravimétriques – thermique différentielle (ATG/ATD) - 172

III.2.2.2 Effet de CuO - 173

III.2.2.3 Apport des nitrates - 176

III.3 Structure de la phase $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ - 178

III.4 Caractérisation électrochimique de la phase $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ - 183

III.5 Conclusion -191

Table des illustrations - 192

Table des tableaux - 194

Références - 195

Chapitre IV – Substitutions par voie nitrates - 205

IV.1 Introduction - 205

IV.2	Potentiel d'insertion et mobilité du lithium	- 205
IV.2.1	Insertion de fluor dans la structure	- 205
IV.2.1.1	Etat de l'art sur le fluor	- 206
IV.2.1.2	Protocole expérimental	- 211
IV.2.1.3	Caractérisations	- 212
IV.2.2	Substitutions de Li ⁺ par Mg ⁺ : vers une phase Li _{4-2x} Mg _x Cu ₄ O ₂ (SO ₄) ₄	- 217
IV.2.2.1	Etat de l'art sur l'effet du magnésium dans les structures de composés d'insertion du lithium	- 217
IV.2.2.2	Protocol expérimental	- 219
IV.2.2.3	Diffraction des rayons X et voltampérométries cycliques	- 220
IV.2.2.4	Etudes d'impédance	- 223
IV.3	Vers des matériaux au sodium	- 226
IV.3.1	Etat de l'art sur les phases polyanioniques au sodium	- 227
IV.3.2	Protocol expérimental	- 229
IV.3.3	Analyses et discussion	- 230
IV.5	Conclusion	- 232
	Table des illustrations	- 234
	Table des tableaux	- 235
	Références	- 235
	Conclusion générale	- 245

Introduction générale

Introduction générale

L'histoire des différentes sources d'énergie est intimement liée aux changements technologiques, économiques, sociaux et politiques de nos sociétés. Pendant longtemps, les populations n'ont pas eu le choix de leur source d'énergie, celle-ci étant restreinte à la force de l'homme et des animaux qu'il avait su domestiquer, ainsi qu'à ce que lui offrait la Nature. Tout était alors question de proximité. Les connaissances techniques ainsi que les moyens financiers mobilisables ont profondément bouleversé ce rapport. A la fin du XVIII^{ème} siècle, le choix s'est réellement élargi et la concurrence entre les énergies s'est développée, notamment grâce aux inventions majeures, répertoriées dans le **Tableau 1** :

1690	le français Papin conçoit la machine à vapeur
1769	perfectionnement de la machine à vapeur par Watt
1800	l'italien Volta invente la pile électrique
1821	l'anglais Faraday invente le premier moteur électrique
1859	premier puits de pétrole exploité aux Etats-Unis
1866	l'allemand Siemens perfectionne la dynamo
1879	Siemens fait rouler la première locomotive électrique
1882	l'américain Edison crée l'ampoule électrique
1885	l'allemand Benz lance la première automobile à essence
1893	l'allemand Diesel invente le moteur du même nom
1903	les américains Wright font voler le premier avion à hélice
1942	l'italien Fermi réalise la première réaction nucléaire

Tableau 1 : Principales dates de l'histoire de l'énergieⁱ

Cependant, une nouvelle technique n'a pas nécessairement supplanté la précédente et il y eut coexistence de systèmes différents : les plus anciens surent se moderniser (roues hydrauliques), les plus récents ont dû affirmer leur supériorité technique et surtout économique. Un système énergétique donné restant dépendant de son contexte technologique afin de bénéficier d'améliorations d'autres techniques : la machine à vapeur de Watt n'a été rendue possible que par les avancées en métallurgie et en mécanique de l'époque, les hydrocarbures, la houille et le pétrole ont tiré avantage de l'amélioration des transports avec l'essor des pétroliers, des minéraliers, des méthaniers... Les réseaux d'énergie se sont alors faits en fonction des demandes sociales exprimées ou latentes : chaque continent, chaque pays, chaque catégorie sociale a attendu un certain type de service de la part des énergies qui lui étaient proposées : souplesse, prix, redistribution des chances, propretéⁱⁱ.

Malheureusement, l'énergie a un prix, qu'il soit humain, économique ou comme c'est de plus en plus le cas, environnemental : les 17^{ème} et 18^{ème} siècles ont par exemple vu l'utilisation massive du bois pour l'industrie et la construction déforester l'Europe à un rythme affolant. Les machines à vapeur et à charbon de la fin du 18^{ème} siècle ont alors constitué une percée technologique importante, et l'industrialisation s'est considérablement accélérée lors du 19^{ème} siècle, avec d'un côté le développement des raffineries et l'invention du moteur à combustion, d'un autre côté la production d'électricité à grande échelle.

Ceci a mené à une deuxième révolution industrielle et la naissance d'un moyen individuel de transport : l'automobile. Cette industrialisation a façonné en grande partie le monde dans lequel nous vivons actuellement et nos sociétés dépendent aujourd'hui essentiellement des énergies fossiles : pétrole, charbon et gaz (**Figure 1**). La consommation massive de ces ressources est à l'origine d'une inquiétude croissante de la population, du fait de la faible disponibilité de ces ressources sur le long terme ainsi que des méfaits environnementaux de leur exploitation.

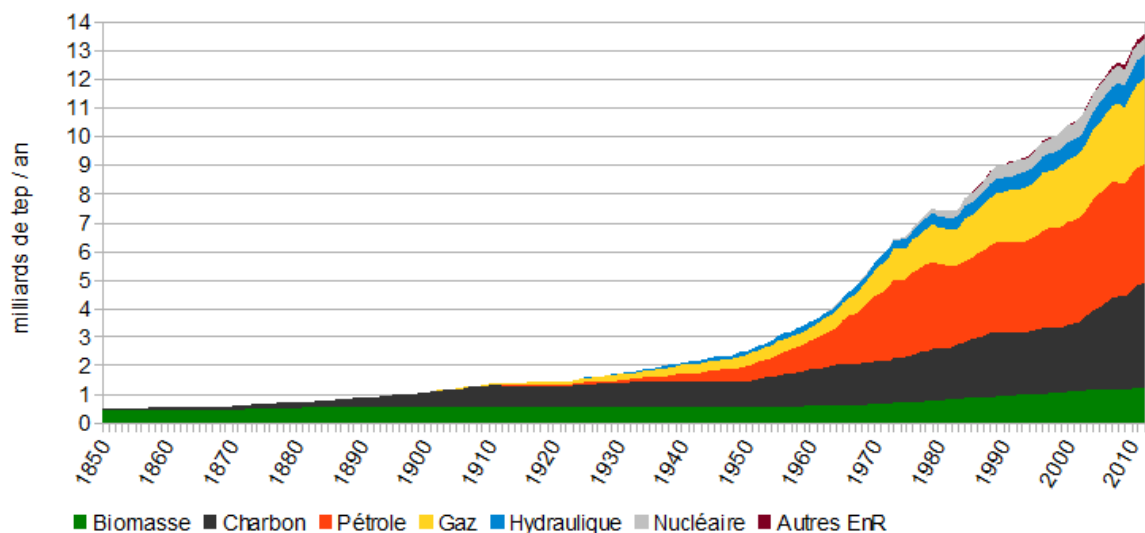


Figure 1 : Consommation énergétique mondiale en MTeP et répartition du mix énergétiqueⁱⁱⁱ

L'Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC ou GIEC, en français) nous avertit régulièrement de la consommation toujours plus importante d'énergie dans le monde. Ainsi, la forte consommation d'énergie entraîne la disparition de nos ressources et l'apparition de gaz à effets de serre (GES) entraînant une hausse de la température de l'atmosphère et des océans sur Terre (**Figure 2**) plus qu'inquiétante pour l'ensemble de l'environnement et surtout l'écosystème, accompagnée de phénomènes extrêmes qui ont une forte répercussion d'un point de vue sociétal. Par exemple, les migrations liées à une cause environnementale dans le monde sont devenues depuis quelques années encore plus importantes que les migrations liées aux conflits^{iv}.

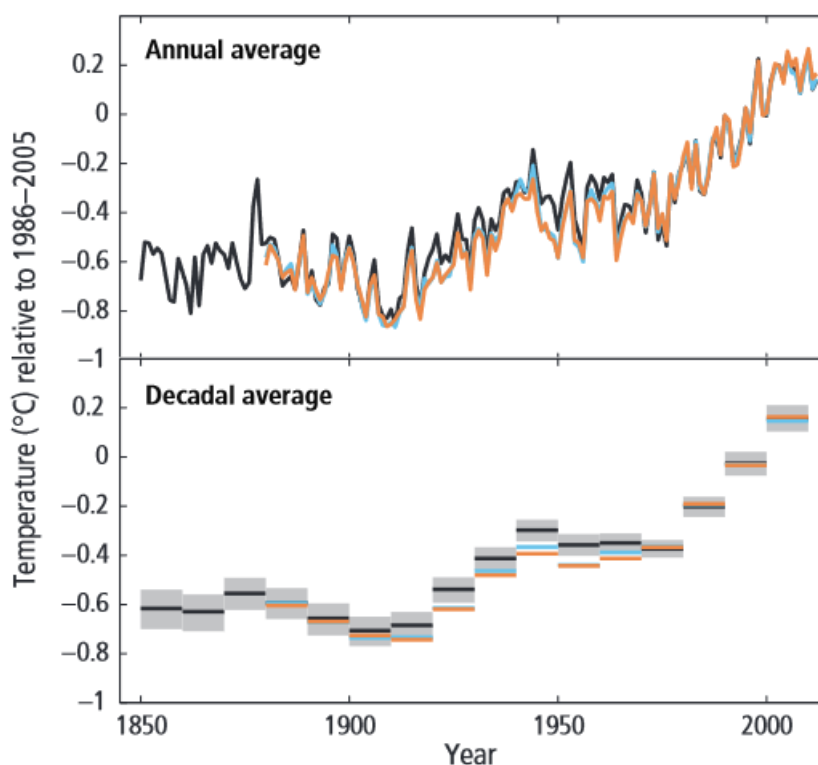


Figure 2 : Evolution de la température surfacique océanique et terrestre entre 1850 et 2012^v

Il y a donc un besoin urgent de développer des sources d'énergie plus abondantes, plus renouvelables et moins polluantes telles que les énergies hydraulique, solaire et éolienne, la biomasse et l'énergie géothermique. Cependant, la plupart de ces énergies renouvelables sont intermittentes et doivent être couplées avec des solutions de stockage afin d'équilibrer l'offre et la demande.

Si l'on regarde quels sont les dispositifs de stockage dans le monde et leurs poids respectifs, on s'aperçoit que nous arrivons à stocker seulement 1% de notre consommation, dont 98% pour les technologies hydrauliques, pour une consommation mondiale de 17 TW en 2010, avec des prévisions de 30 TW pour 2050. Face à ce constat, il est impératif de développer d'autres moyens de stockage et parmi les options disponibles, les dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie (les accumulateurs couramment appelés batteries, les piles à combustibles, les supercondensateurs) apparaissent comme l'une des stratégies les plus prometteuses à l'heure actuelle.

Les batteries convertissent l'énergie électrique en énergie chimique lors de la charge et inversement lors de la décharge, avec un taux de conversion élevé (entre 60 et 90%) et aucune émission de GES. De plus, ces dispositifs sont adaptables en forme et en taille et peuvent être à la fois utilisés pour des applications stationnaires (onduleurs, serveurs,

antennes-relais de téléphonie mobile) ou mobiles (appareils électroniques portables, véhicules électriques).

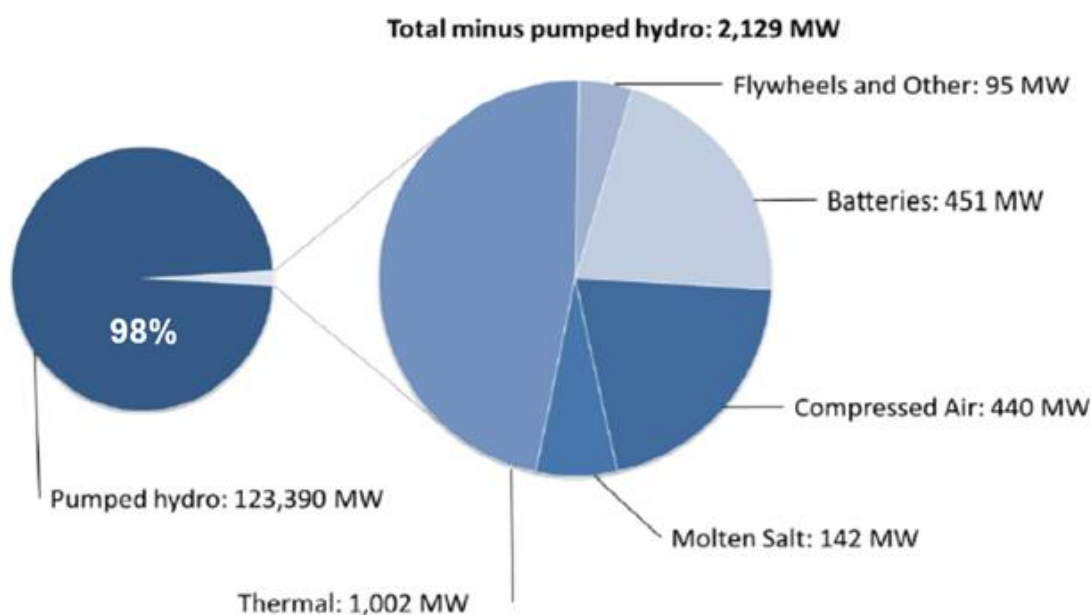


Figure 3 : Répartition par technologie de l'énergie stockée dans le monde en 2010^{vi}

Plusieurs technologies de batteries existent, notamment les accumulateurs au lithium (batteries Li-ion) qui, grâce à leur densité énergétique très élevée, ont inondé le marché des appareils électroniques portables depuis le début des années 90. Malgré quelques décennies de recherche active sur cette technologie, de nombreuses améliorations restent à apporter et les efforts s'intensifient afin d'augmenter la densité énergétique de ces systèmes tout en essayant de baisser leur coût. Ces éléments sont primordiaux, notamment pour le secteur de l'automobile qui entame une véritable révolution.

En effet, le secteur de l'automobile est actuellement très polluant, représentant à lui-seul environ 15 % des émissions mondiales de GES, jusqu'alors uniquement concurrencé par le secteur du bâtiment au niveau de ces émissions. Une mutation vers une industrie moins polluante est nécessaire. Dans ce contexte, le véhicule électrique est (re)devenu pertinent, principalement en raison de la production nulle de CO₂ lors de son utilisation (**Figure 6**). Ainsi en Europe et particulièrement en France, les émissions totales de CO₂ liées au véhicule électrique sont plus faibles que pour celles du véhicule thermique (**Figure 4**).

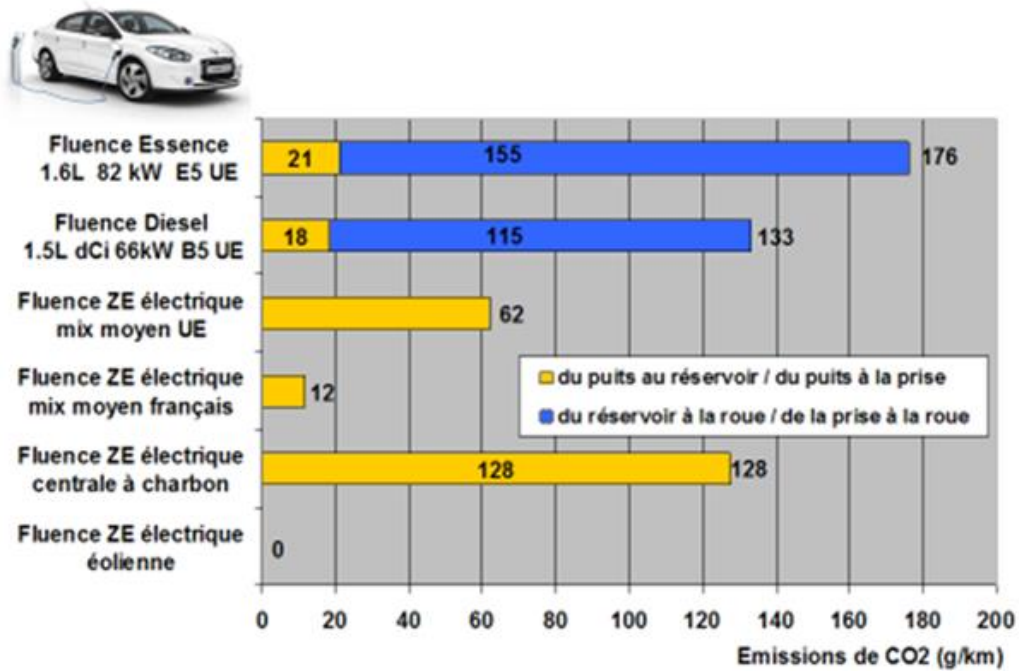


Figure 4 : Emissions de CO₂ liées à la fabrication et à l'utilisation de différents types de véhicules^{vii}

Néanmoins, d'autres paramètres ont servi de déclencheurs de cette révolution sociale et industrielle. Le premier est le prix et la rareté du pétrole, en raison de la fluctuation du cours du baril avec les tensions géopolitiques et l'épuisement des réserves (Figure 5).

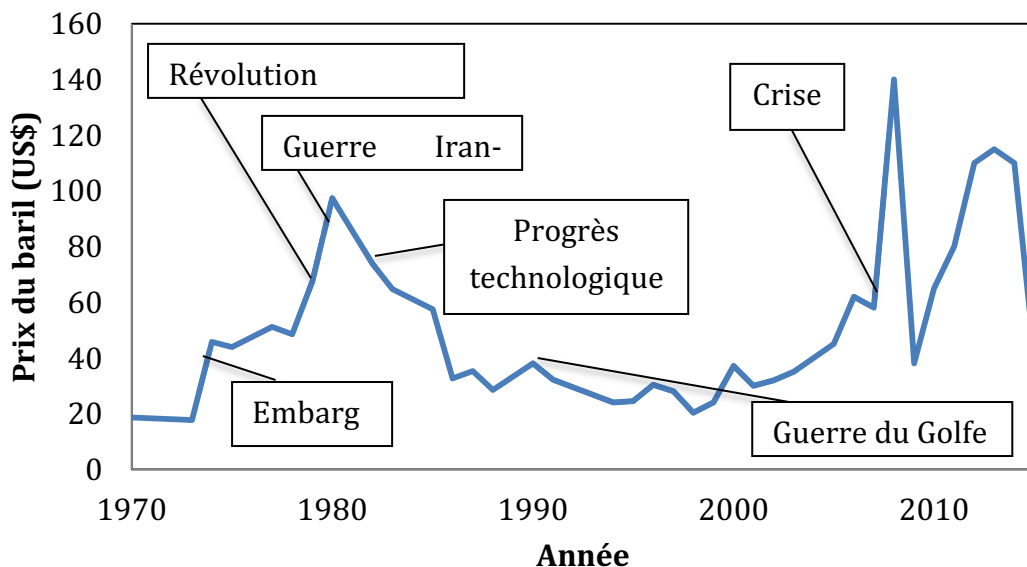


Figure 5 : Evolution du prix du pétrole depuis 1970^{viii}

Le second est lié à l'avancée des nouvelles technologies. En effet, malgré sa mise en place dès le début des années 1900 (William Morrison met au point la première vraie voiture

électrique en 1891), les véhicules électriques ont été rapidement délaissés au profit des véhicules thermiques en raison de leur faible autonomie (souvent moins de 50 km), de leur vitesse trop faible (généralement < 50 km/h), de la disponibilité du pétrole et du prix environ deux fois plus élevé que la première Ford à essence qui a vu le jour en 1908^{ix}.

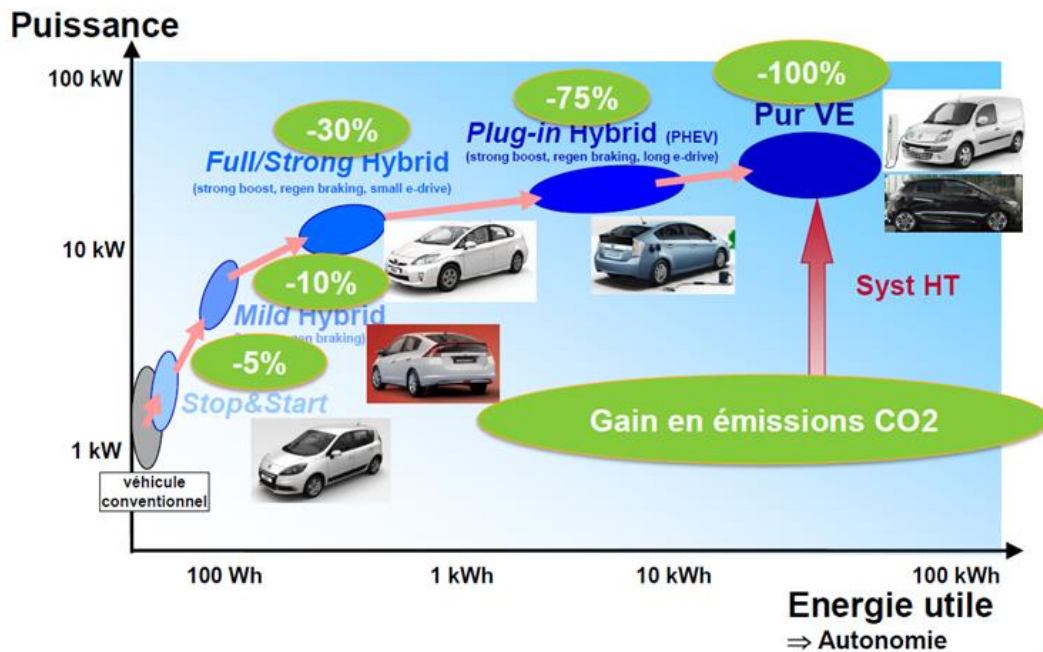


Figure 6 : Gain en émissions de CO₂, puissance et énergie utile selon le type de véhicule

Du coup, sur un marché du Li-ion évalué à 50 milliards de dollars pour 2020^x, les revenus liés au transport sont prévus pour être en constante augmentation entre 2012 et 2020 (Figure 7), pour un prix moyen du kWh de batterie en chute exponentielle (Figure 8).

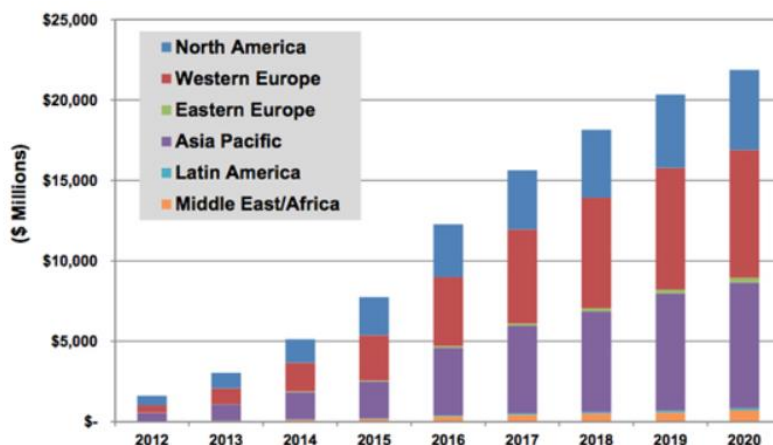


Figure 7: Revenus liés au marché Li-ion dans les transports par région, d'après Navigant Research^{xi}

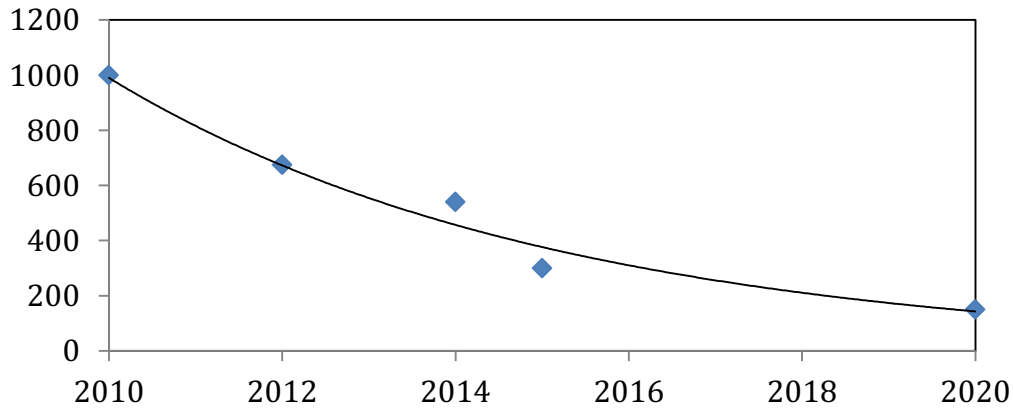


Figure 8 : Evolution du prix moyen du kWh de batterie Li-ion, modélisation par une exponentielle^{xii}

Or, l'autonomie du véhicule électrique, facteur essentiel à son développement, dépend directement du coût de ce kWh.

L'autonomie dépend cependant également de la conduite, que ce soit au niveau du parcours (dénivelés ou autre), du style de conduite (amplitude des accélérations, utilisation ou non du freinage récupératif), de la vitesse moyenne (qui a un impact sur les parties aérodynamiques) ou encore du confort thermique (climatisation, chauffage).

Elle n'est pas le seul paramètre à prendre en compte pour un véhicule électrique, la puissance a également son importance en ce qui concerne l'accélération et donc les performances et dépend en partie de l'état de charge de la batterie, de la température et de la durée de la sollicitation.

Enfin, la durée de vie est un autre paramètre essentiel.

Depuis 2012, Renault propose ainsi à ses clients une gamme entière de véhicules électriques et accentue ses efforts afin de rendre compétitif ces derniers par rapport aux véhicules à moteur thermique traditionnels, que ce soit au niveau du coût comme de l'autonomie. En tant que leader sur le marché français du véhicule électrique (**Figure 9**), Renault a donc un intérêt particulier à développer au mieux cette technologie afin d'augmenter une autonomie qui est une préoccupation majeure chez le consommateur.

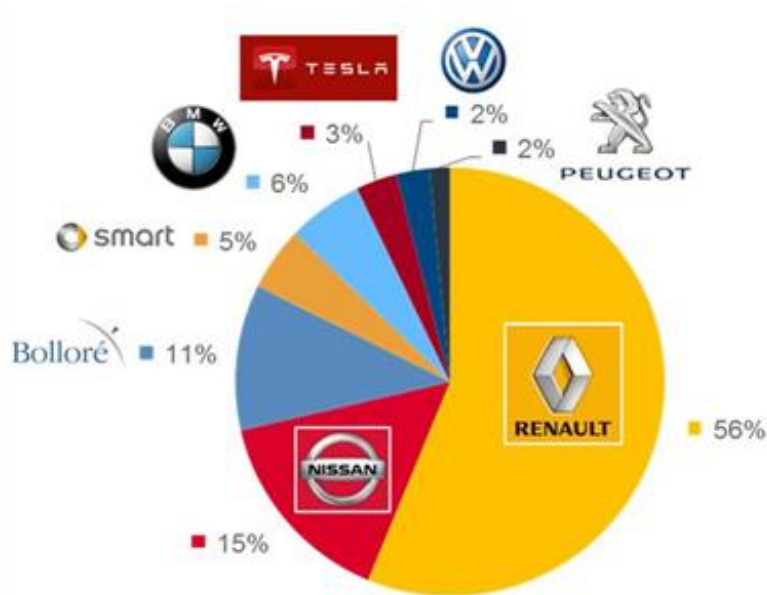


Figure 9 : Marché des véhicules électriques particuliers en France en 2014^{xiii}

Le travail présenté ici s'inscrit dans cette volonté d'augmenter l'autonomie des véhicules électriques, l'objectif étant de trouver de nouveaux matériaux d'électrodes positives susceptibles de monter à haut potentiel qui conféreront une plus grande densité énergétique à l'ensemble de l'accumulateur. Afin d'atteindre ce but, nous avons exploré de nouveaux matériaux d'insertion du lithium contenant du cuivre. Ce manuscrit décrit les principaux résultats obtenus à travers cette étude.

Cette thèse est divisée en 4 chapitres :

Non sans rappeler quelques éléments concernant le développement des batteries, le premier chapitre propose une vue d'ensemble des accumulateurs et du Li-ion en particulier, aborde ensuite la partie industrielle avec son utilisation dans le véhicule électrique, puis détaille cette technologie du point de vue de sa chimie, particulièrement au niveau de l'électrode positive en passant également en revue les différentes électrodes existantes contenant du cuivre. Cela permet alors de mettre en évidence une stratégie à adopter concernant la recherche de nouveaux matériaux d'électrodes.

Le deuxième chapitre décrit notre démarche scientifique concernant la synthèse de phosphates de cuivre lithiés, les voies de synthèses et de caractérisations utilisées, ainsi que les résultats sur ces matériaux d'électrode positive au cuivre.

Le troisième chapitre traite de la synthèse de sulfates de cuivre lithiés et plus particulièrement de la découverte d'un nouveau matériau au cuivre pouvant monter jusqu'à

Introduction générale

4,65 V en potentiel d'insertion du lithium, pour une extraction aux alentours de 4,8 V vs Li^+/Li . Y sera détaillé comment la découverte d'une activité électrochimique à haut potentiel à l'issue d'une synthèse par voie solide a mené à l'isolation et à la caractérisation structurale et électrochimique complète de la phase de composition $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$.

Un quatrième et dernier chapitre relate enfin nos efforts afin d'optimiser structurellement et électrochimiquement cette nouvelle phase, par substitution par voie solide de différents éléments chimiques.

Afin de conclure, nous synthétiserons les principaux résultats de ce travail de thèse et comparerons les performances de ce nouveau matériau par rapport à ce que l'on a pu observer dans la littérature, en insistant sur les points à améliorer et en discutant de la viabilité scientifique et économique d'un tel matériau, en espérant qu'il nous aidera à comprendre et à former d'autres matériaux à « haut potentiel » plus performants en termes de densité d'énergie et de cyclabilité.

Références

- ⁱ CEA, <http://portail.cea.fr/multimedia/Pages/animations/energies/grandes-dates-de-l-energie.aspx>
- ⁱⁱ Beltran, A., Symposium International Energie et société, UNESCO 1993
- ⁱⁱⁱ bCO2 énergie (2013) http://www.bco2.fr/energie_164.htm
- ^{iv} Van Eeckhout, L., Houcart, S. (2015), *Le Monde*, Le changement climatique, facteur de déstabilisation et de migration : http://www.lemonde.fr/climat/article/2015/09/11/le-changement-climatique-facteur-de-destabilisation-et-de-migrations_4752611_1652612.html
- ^v Climate Change 2014, Synthesis report (2014) IPCC http://ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/syr/SYR_AR5_FINAL_full.pdf
- ^{vi} Christensen, C. (2014), Energy storage procurement in California, *Electric power Conference and Expo* : <http://fr.slideshare.net/cedricchristensen/electric-power-conference-2014-41-final>
- ^{vii} Beziat, J. C., Perrin, J. (2008) Renault, d'après Well to wheels analysis of future automobile fuels and powertrains in the European context, JRC-EUCAR-CONCAW
- ^{viii} US Energy Information Administration, US Department of Labour (2009) : <http://www.rncan.gc.ca/energie/publications/marches/652>
- ^{ix} Womack, J. P., Jones, D. T., & Roos, D. (1990). *Machine that changed the world*. Simon and Schuster.
- ^x Etacheri, V., Marom, R., Elazari, R., Salitra, G., & Aurbach, D. (2011). Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. *Energy & Environmental Science*, 4(9), 3243-3262.
- ^{xi} Sam Jaffe (2013), *Navigant Research* : <http://www.batterypoweronline.com/main/articles/the-lithium-ion-inflection-point/>
- ^{xii} *Les Echos*, chiffres 2015 et 2020, estimation des fabricants, www.themavision.fr
- ^{xiii} *Baromètre Avere-France – Bilan 2014* (2015) : <http://transportshaker-solucom.fr/vehicules-electriques-ou-en-est/>

Chapitre I :

Etat de l'art

Sommaire

Chapitre I - Etat de l'art	27
I.1 Technologies.....	27
I.1.1 Principe d'une batterie	27
I.1.2 Batteries au plomb.....	28
I.1.3 Technologies du nickel.....	29
I.1.4 Batteries liquides	29
I.1.5 Accumulateurs lithium-ion	30
I.1.5.1 Les débuts	30
I.1.5.2 La technologie Lithium-Polymère	31
I.1.5.3 La technologie Li-ion	32
I.1.5.4 Le marché.....	32
I.1.6 Accumulateurs sodium-ion	34
I.1.7 Accumulateurs métal-air.....	35
I.1.7.1 Les accumulateurs Zinc-Air	35
I.1.7.2 Les accumulateurs Lithium-air	35
I.1.8 Supercondensateurs	36
I.1.9 Conclusion sur les technologies pour le VE	37
I.2 Architecture des accumulateurs Li-ion.....	39
I.2.1 Différents constituants d'une batterie Li-ion	40
I.2.2 Mise en forme du pack	41
I.2.3 Comment augmenter les densités d'énergie d'un accumulateur Li-ion ?	42
I.3 Chimie des accumulateurs Li-ion	46
I.3.1 Electrode négative	47
I.3.2 Electrolyte	48
I.3.3 Electrode positive	50
I.3.3.1 Types de structure	51
I.3.3.2 TiS_2 : première avancée importante dans le Li-ion.....	52
I.3.3.3 Oxydes lamellaires	52
I.3.3.4 Composés Li-rich	55
I.3.3.5 Spinelles	56
I.3.3.6 Phases polyanioniques.....	60
I.3.4 Conclusion sur les matériaux d'électrodes positives à haut potentiel.....	65
I.5 Chimie du cuivre	66
I.5.1 Choix du couple Cu^{3+}/Cu^{2+}	66

I.5.2 L'effet Jahn-Teller	67
I.5.3 Matériaux d'insertion au cuivre.....	68
I.5.4 Conclusion sur le cuivre	74
I.6 Conclusion	75
<i>Table des illustrations.....</i>	76
<i>Références.....</i>	79

Chapitre I - Etat de l'art

Ce premier chapitre a pour but de donner un aperçu de l'avancée de la recherche sur les batteries au moment où nous avons commencé ce travail de thèse sur les électrodes positives à haut potentiel de batteries Li-ion. Cependant, il convient de préciser que ce n'est en aucun cas une revue exhaustive de l'état de l'art dans ce domaine et que certains éléments seront évidemment manquants.

I.1 Technologies

I.1.1 Principe d'une batterie

Toutes les batteries sont basées sur un même et simple concept. Une cellule électrochimique est constituée de deux électrodes, une positive et une négative (souvent appelées de manière incorrecte cathode et anode, respectivement) séparées par un milieu conducteur ionique et isolant électronique, appelé électrolyte. Les deux électrodes ont un potentiel électrochimique, déterminé par leur chimie respective (souvent un couple redox associé à un métal de transition). Lorsque ces électrodes sont reliées à un circuit extérieur, des réactions électrochimiques ont lieu simultanément sur chacune d'entre elles et les électrons se déplacent dans le circuit extérieur de la négative vers la positive au cours de la décharge. A chaque instant, l'électroneutralité est assurée par un transport ionique qui se fait en sens inverse à travers l'électrolyte. Lorsque l'une des réactions d'oxydoréduction est terminée, le flux d'électrons, donc le courant, s'arrête. Si le procédé peut être inversé lors de l'application d'un potentiel aux bornes du système électrochimique, on parle alors de batterie rechargeable. En principe, tout système permettant des réactions redox peut être utilisé, mais on ne compte aujourd'hui qu'une douzaine de couples d'électrodes commercialisés.

Les batteries rechargeables les plus commercialisées sont celles au plomb (Pb), au nickel-cadmium (Ni-Cd), au nickel-hydrure (Ni-MH) de métal ainsi que les batteries au lithium (Li-ion). L'utilisation de l'une ou de l'autre va dépendre des performances requises pour une application donnée, qui vont alors faire appel à une technologie en particulier. Les trois critères les plus importants sont la tension d'opération (V), la quantité d'énergie (capacité spécifique en $\text{mAh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ou $\text{mAh}\cdot\text{L}^{-1}$ ou encore densité d'énergie en $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ou $\text{Wh}\cdot\text{L}^{-1}$) et la densité de puissance électrique ($\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$ ou $\text{W}\cdot\text{L}^{-1}$) que la batterie doit fournir à un appareillage donné.

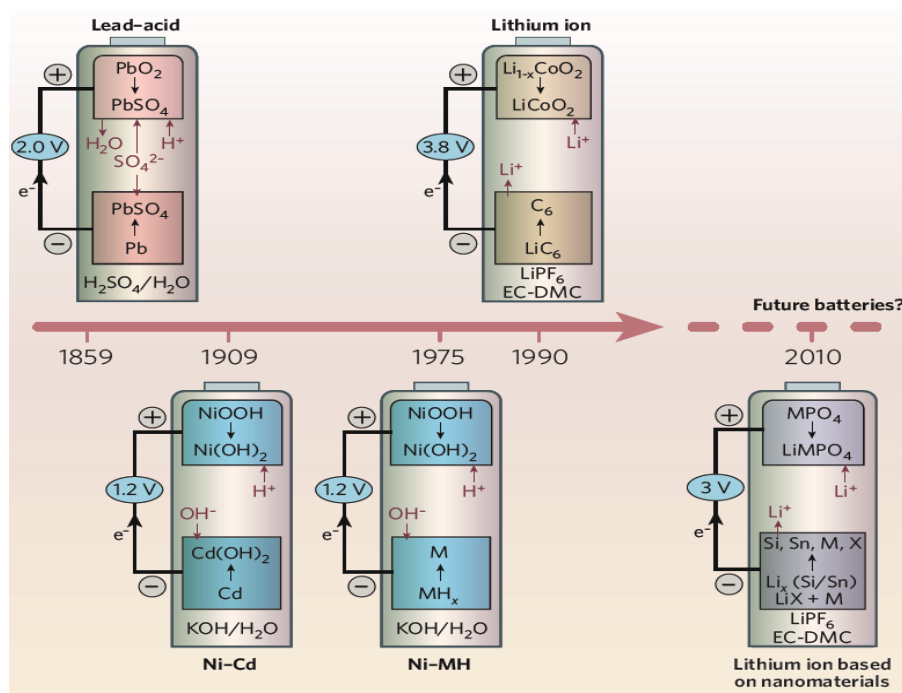


Figure 1 : Différents accumulateurs et réactions électrochimiques correspondantes, d’après Armand et Tarascon¹

D’autres caractéristiques sont également à prendre en compte comme le volume et la masse de la batterie, sa fiabilité, sa durabilité, son coût ainsi que sa sûreté. Certaines applications vont préférer les performances électrochimiques, comme c’est le cas des téléphones portables ou d’autres systèmes mobiles comme la voiture électrique, d’autres vont avoir le coût comme facteur primordial d’optimisation, ce qui est généralement le cas pour les systèmes de stockage de masse.

Pour l’application du véhicule électrique, on cherche à atteindre l’autonomie la plus grande possible, 500 km étant un objectif idéal, ce qui contraint à augmenter l’énergie massique à plus de 500 Wh.kg^{-1} (actuellement elle est à moins de 200 Wh.kg^{-1}). Le volume du véhicule et donc de l’accumulateur étant limité, l’énergie volumique doit également être augmentée. La puissance doit être suffisante pour pouvoir démarrer le véhicule, bien que deux systèmes de stockage distincts puissent intervenir à ce niveau-là. Enfin, en tant qu’application industrielle commercialisée à grande échelle, le nombre de cycles possibles (objectif de 1 000 cycles, 500 suffisants), le coût et la sécurité ne sont nullement à négliger.

1.1.2 Batteries au plomb

Les cellules utilisant les couples électrochimiques du plomb sont les premières à avoir été rechargeables et ont été proposées par Gaston Planté en 1860^{2,3,4}, soit 60 ans après la

première pile conçue par Volta⁵. Les deux électrodes sont constituées respectivement de Pb et de PbO₂ et séparées par un électrolyte à base d’acide sulfurique, ce qui permet de faire intervenir les couples Pb/PbSO₄ et PbSO₄/PbO₂ (**Figure 1**). Etant peu coûteuses et surtout très fiables, elles sont actuellement les batteries les plus vendues dans le monde, alimentant notamment la majorité de notre parc automobile de plus de 900 millions de véhicules^{6,7}. Cependant, bien que possédant une tension de fonctionnement d’environ 2 V, la toxicité du plomb empêche un usage à encore plus grande échelle dans les véhicules électriques.

I.1.3 Technologies du nickel

Vers la fin du 19^{ème} siècle, les batteries basées sur des technologies au nickel voient le jour^{8,9}. Si elles présentent une densité de puissance plus importante que les précédentes batteries au plomb, elles sont néanmoins plus coûteuses et sont réservées majoritairement à l’aéronautique, les télécommunications et les alimentations statiques sans coupures. Ces systèmes Ni-Cd vont peu à peu être remplacés par les batteries Ni-MH¹⁰ à partir des années 1990 pour des raisons de performance avant tout mais également de sûreté, le cadmium que l’on remplace étant hautement toxique à haute température. On peut néanmoins toujours en trouver dans certains outillages portatifs. Concernant les accumulateurs Ni-MH, ils se déchargent assez vite et peuvent donc être utilisés en puissance, on les trouve aujourd’hui dans certains véhicules hybrides¹¹. Si la tension d’utilisation est inférieure à celle des accumulateurs au plomb (1,2 V), la toxicité bien moindre du nickel a permis de développer massivement ces systèmes électrochimiques.

Un cas particulier des accumulateurs au nickel sont les batteries ZEBRA¹², composées d’une anode au sodium, ainsi que d’une cathode de chlorure de nickel NiCl₂. Depuis 2004, la société Suisse MES-DEA commercialise des Renault Twingo Quickschift Elettrica équipées de batteries ZEBRA¹³. Avec une autonomie de 130 km et une vitesse maximum limitée électroniquement à 120 km/h, ces modèles sont plus performants que les Renault et PSA alimentées par des batteries NiCd (80 km et 105 km/h). Cependant, leur température d’utilisation (270°C-350°C) contraint à une utilisation permanente ou une connexion à un réseau électrique, ce qui limite fortement ce genre d’accumulateurs dans les véhicules.

I.1.4 Batteries liquides

Toujours à la recherche d’une densité énergétique supérieure, la communauté scientifique s’est penchée sur les électrodes négatives à base de métaux alcalins. En effet, les alcalins sont des éléments parmi les plus légers et les plus électropositifs : le lithium Li a une masse molaire de seulement 6,941 g.mol⁻¹ et un potentiel par rapport à l’électrode standard à

Chapitre I – Etat de l’art

hydrogène (ESH) de -3,045 V pour le couple Li^+/Li . (à comparer à 22,990 g.mol⁻¹ et -2,714 V pour le couple Na^+/Na). Cependant, à cause de leur instabilité dans l’eau, le développement de nouveaux électrolytes a été nécessaire et ce alors que l’électrochimie de ces derniers avait été beaucoup moins étudiée. La Ford Motor Company a ainsi développé la première cellule au sodium, constituée de soufre fondu comme électrode positive et de sodium fondu comme négative en 1980¹⁴. L’électrolyte était quant à lui de l’alumine- β solide et le tout fonctionnait aux alentours de 300°C^{15,16}. Des batteries Na/S ont été développées à grande échelle pour du stockage stationnaire et d’autres alternatives se sont développées, mais cette technologie reste relativement peu exploitée.

La première batterie au lithium rechargeable a été quant à elle développée à l’Argonne National Laboratory (ANL) en suivant le modèle des batteries Na/S et en remplaçant le sodium fondu par du lithium fondu et en séparant les deux électrodes par des sels fondus LiCl-KCl, pour une température de fonctionnement avoisinant les 450°C¹⁷. Ces électrodes ont par la suite été remplacées par des électrodes solides, à savoir un alliage lithium-aluminium (LiAl) à l’anode et un sulfure de métal à la cathode, dont FeS et FeS₂^{18,19}.

Suite à de trop nombreuses difficultés à surmonter pour pouvoir être viable, ce projet scientifique a également pris fin.

I.1.5 Accumulateurs lithium-ion

I.1.5.1 Les débuts

La découverte de composés inorganiques réagissant réversiblement avec des cations alcalins selon des mécanismes d’intercalation a rendu possible le développement des batteries au lithium fonctionnant à température ambiante, avec utilisation d’électrolytes organiques. Whittingham fut le premier à démontrer l’existence d’une batterie au lithium rechargeable non-aqueuse. La cathode alors employée était du sulfure de titane (TiS₂) tandis que l’anode n’était autre que du lithium métallique^{20, 21, 22, 23, 24, 25}. D’autres chalcogénures furent ensuite étudiés (FeS₂, NiPS₃)^{26,27,28,29,30,31,32} ainsi que des oxydes potentiellement intéressants comme le V₂O₅, MoO₃ ou LiCoO₂ qui avaient de plus grands potentiels redox^{33,34,35,36}.

Cependant, leur commercialisation, notamment par Moli Energy au Canada (Lithium et MoS₂) ou Tanidran en Israël (Lithium et MnO₂) a été un échec lié au fait que dans de tels accumulateurs, le lithium métallique à l’anode constitue un problème de sûreté relativement grave. En effet, lorsque l’on utilise une anode entièrement constituée de lithium métallique, un dépôt de lithium non uniforme s’y forme au cours du cyclage : des dendrites, pouvant mener à un court-circuit et être à l’origine d’une explosion (**Figure 2**).

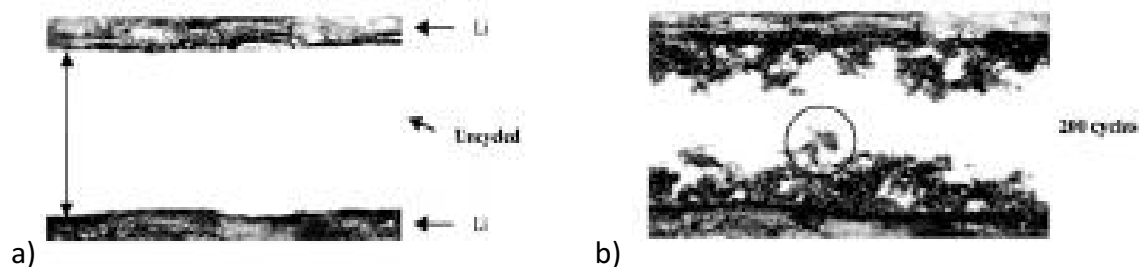


Figure 2 : Visualisation de dendrites de lithium dans un accumulateur. Images de l’espace entre les électrodes d’une cellule polarisée à 1 mA/cm² avant a) et après 200 cycles b) dans un électrolyte à base de liquide aprotique (LiPF₆ 1M dans du PC) d’après Howlett et al.³⁷

Afin de parer à cette éventualité et d’améliorer la sécurité des batteries, la recherche se porta alors sur la modification de l’interaction entre l’électrolyte et l’électrode négative.

I.1.5.2 La technologie Lithium-Polymère

C’est ainsi que Armand et al. proposèrent dès 1978 de remplacer l’électrolyte organique liquide par un électrolyte polymère à base de PEO (PolyEthyleneOxide) fondu chargé en sel de lithium afin de limiter la croissance des dendrites de lithium, ce qui donna naissance aux batteries lithium-polymère³⁸. L’avantage de l’utilisation du lithium pur à l’anode est de pouvoir conserver une très grande capacité (quantité d’ions lithium qui vont effectivement se déplacer pendant la charge ou la décharge) avec une telle technologie. Un exemple commercial célèbre de ces accumulateurs est celui de l’entreprise Bolloré qui a conçu les Autolib’ pour la ville de Paris³⁹, véhicules de partage quatre places entièrement électriques, dont les batteries Li-Polymère ont pour cathode le composé d’insertion LiFePO₄ (LFP). Cependant, l’inconvénient majeur de ces accumulateurs vient de leur température de fonctionnement comme de stockage, qui varie entre 60°C et 80°C, et qui les exclut du marché des petits appareils électroniques portables^{40,41}.

D’autres types de polymère vivent également le jour, dont des polymères hybrides (gels) pour lesquels une matrice polymérique abrite des solvants liquides ainsi que les sels de lithium^{42,43,44}.

Vinrent ensuite les batteries plastiques (PliON), mises au point par Bellcore, pour lesquelles l’électrolyte reste un polymère mais les électrodes sont toutes les deux des composés d’insertion également noyés dans un polymère^{45,46}.

Les dernières technologies en date sont des batteries contenant un électrolyte sous forme de gel microporeux tels que les utilise Apple pour ses derniers produits commercialisés.

I.1.5.3 La technologie Li-ion

En parallèle, d’autres proposèrent de changer la nature-même de l’électrode négative pour éviter la formation de dendrites au cours du cyclage. Une première étape fut de tester des alliages au lithium afin de réduire la quantité de ce dernier au niveau de la surface d’échange avec l’électrolyte. De gros problèmes de modification de volume au cours des cycles de charge-décharge compliquèrent grandement la tâche^{47,48,49,50}.

Ce n’est qu’alors que l’on pensa à utiliser des matériaux d’insertion à l’électrode négative⁵¹, par similarité avec l’électrode positive, afin de créer les premières batteries « rocking chair », en allusion au lithium qui oscillerait d’une électrode à l’autre sous forme ionique au cours des cycles de charge et décharge⁵². Ce sont ces accumulateurs que nous appelons désormais batteries Li-ion. Ils concentrent la majorité des recherches, et des familles entières de matériaux les composant ont été aujourd’hui développées.

Les composés d’intercalation au graphite se montrèrent être des composés d’insertion du lithium. Cependant, leur propriété de matériaux hôtes ne fut pas évidente à établir, une préolithiation étant nécessaire à leur usage en cellule complète^{53,54,55,56}. L’emploi de matériaux carbonés en face d’une électrode positive contenant quant à elle préalablement du lithium, comme LiCoO_2 , permet de contourner ce problème. En 1991, Sony développa alors le premier accumulateur Li-ion commercial, composé d’une anode de graphite et d’un oxyde de cobalt lithié comme cathode⁵⁷, pour un potentiel avoisinant les 3,6 V et une densité d’énergie d’environ 70 Wh.kg^{-1} . Cet assemblage est toujours l’un des dispositifs électrochimiques à haute performance les plus utilisés depuis près de 20 ans.

I.1.5.4 Le marché

De manière générale, le marché des accumulateurs Li-ion ne cesse de croître et de se diversifier depuis plusieurs décennies (**Figure 3**).

Ce phénomène est dû essentiellement à la forte densité énergétique de ces batteries, compatible avec la majorité des applications portables actuelles. En effet, si l’on regarde le diagramme de Ragone plaçant différents systèmes électrochimiques en fonction de leur puissance et de leur énergie spécifique (**Figure 4**), qui nous montre par ailleurs qu’un compromis sera toujours à faire entre la puissance et l’énergie, on s’aperçoit que les batteries li-ion possèdent la plus grande énergie spécifique pour des systèmes rechargeables, et vont donc conférer aux appareils électroniques portables une plus grande autonomie.

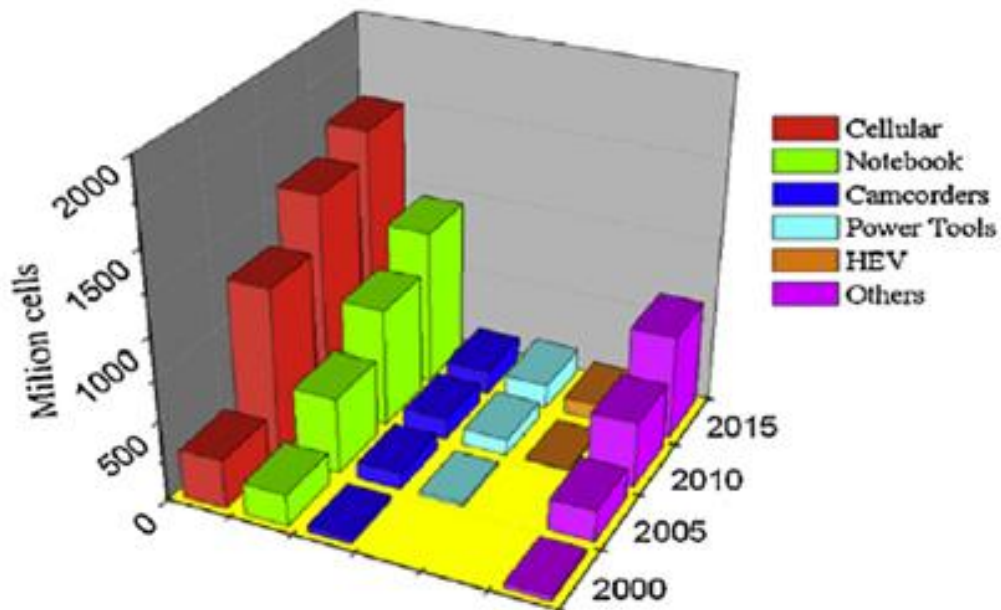


Figure 3 : Evolution du marché des batteries li-ion pour le marché des appareils électroniques portables et le véhicule électrique hybride, d’après Scrosati et al.⁵⁸

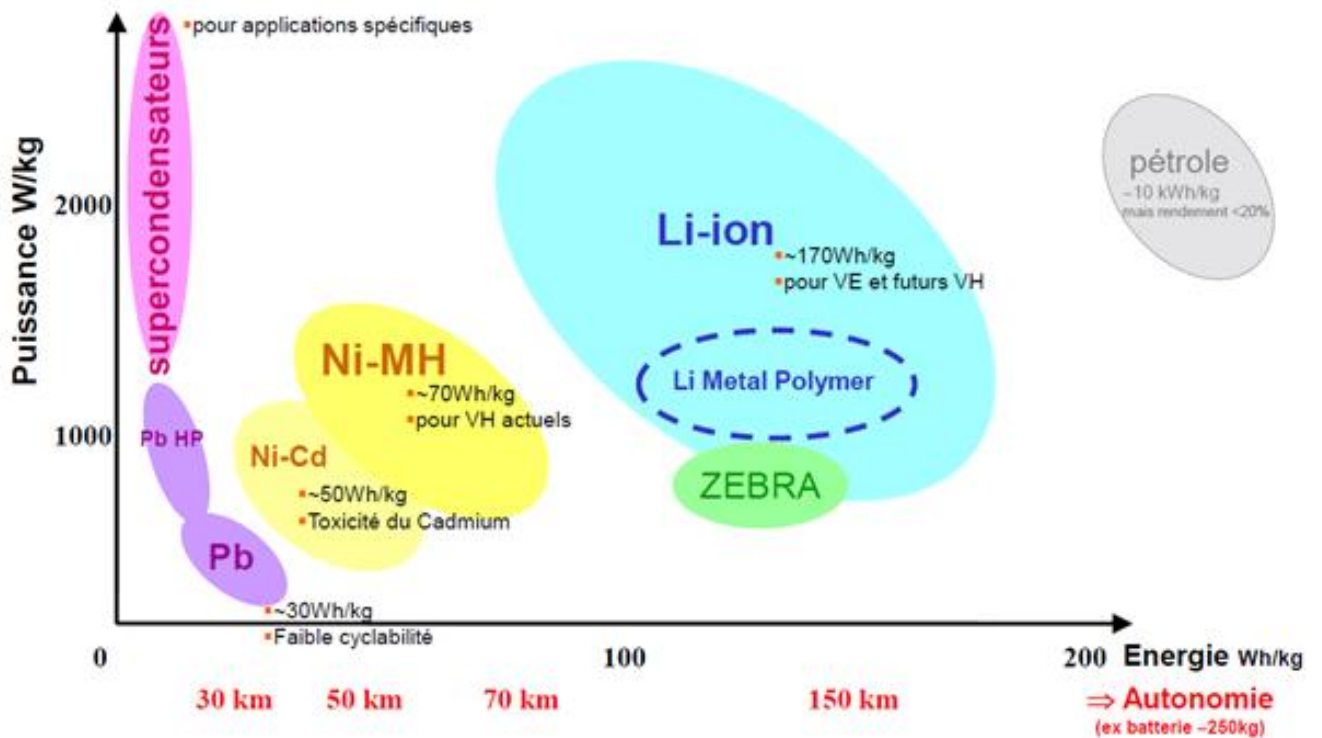


Figure 4 : Comparatif des principales technologies d’accumulateurs pour les véhicules

I.1.6 Accumulateurs sodium-ion

Bien qu’étudiés en même temps que les batteries Li-ion, l’échec du développement d’une cellule Na-ion à température ambiante a fortement ralenti leur étude dans les années 90^{59,60,61,62,63}. Ce n’est que récemment que les recherches ont repris, poussées par la crainte grandissante quant à l’épuisement futur des réserves mondiales et la hausse des prix du lithium, bien que ne concernant pas des entreprises comme Renault à l’heure actuelle, mais qui confèreraient un monopole stratégique à une minorité d’Etats et majoritairement à la Bolivie, zone politique actuellement très instable (**Figure 5**).

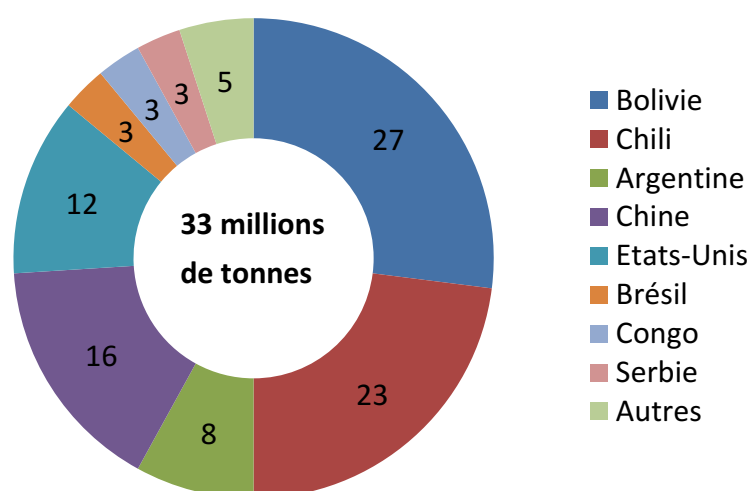


Figure 5 : Répartition des réserves de lithium mondiales identifiées en 2011, en pourcentage, d’après US Geological Survey⁶⁴

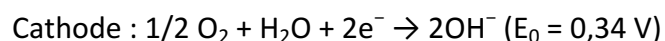
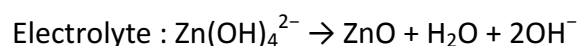
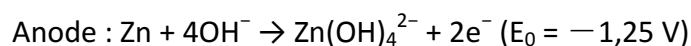
En effet, un retour aux accumulateurs sodium-ion (Na-ion) permettrait d’atteindre le principe de durabilité que l’on cherche à atteindre. Le sodium est présent en quantité beaucoup plus importante que le lithium sur terre (3,5% de la croûte terrestre vs 10^3 ppm) comme en mer (10,78 g/kg vs 10^5 ppm), et présente en outre l’avantage d’être mieux réparti que le lithium dans le monde. N’oublions pas non plus le facteur économique, le coût du carbonate de sodium étant 35 fois plus faible que celui du carbonate de lithium. L’objectif pour la communauté scientifique est dans ce cas d’augmenter la densité énergétique des cellules Na-ion, qui est à l’heure actuelle toujours plus faible que pour le Li-ion, afin de rendre cette technologie compétitive.

I.1.7 Accumulateurs métal-air

Afin d’augmenter l’énergie spécifique massique des batteries basées sur la technologie du lithium, une approche consiste à essayer de s’affranchir du poids de l’électrode positive. Ceci peut être réalisé en utilisant le dioxygène de l’air comme oxydant à l’électrode positive. Différents accumulateurs ont ainsi vu le jour.

I.1.7.1 Les accumulateurs Zinc-Air

Les accumulateurs Zn-air fonctionnent sur le principe de l’oxydation du zinc par l’oxygène de l’air, à une tension nominale d’environ 1,65 V^{65,66}. Ces accumulateurs possèdent une énergie spécifique très forte (470-1370 Wh.kg⁻¹) et sont relativement bon marché d’un point de vue de la production. Durant la décharge, l’oxygène réagit à la cathode et forme des ions hydroxydes qui migrent vers le zinc et forment Zn(OH)₄²⁻, libérant deux électrons dans le circuit externe. Les réactions aux différentes électrodes et dans l’électrolyte sont les suivantes :



Ces piles possèdent aussi bien des propriétés de pile à combustible que d’accumulateur, la réaction pouvant être contrôlée par le flux d’air. Cependant, ces systèmes ne sont pas encore utilisables à grande échelle bien que très prometteurs pour le marché du véhicule électrique.

I.1.7.2 Les accumulateurs Lithium-air

Les systèmes Li-O₂ sont étudiés depuis extrêmement peu de temps mais de nombreuses difficultés sont rencontrées^{65,67,68,69,70}. Ce type d’accumulateur affiche des performances électrochimiques théoriques incroyables comme l’indique la **Figure 6**, qui pourraient conférer au véhicule électrique une autonomie au-delà de 500 km.

A l’instar du Zn-air, cette technologie n’est pas disponible actuellement pour le développement à grande échelle, mais est à étudier le plus intensivement possible afin de préparer la prochaine génération du stockage de l’énergie électrochimique. Bien évidemment, la technologie Li-O₂ posera également certains soucis d’un point de vue système.

Accumulateur	Tension de la cellule (V)	Energie spécifique théorique (Wh.kg ⁻¹)	Densité d’énergie théorique (Wh.L ⁻¹)
Li-ion	3,8	387	1 015
Zn-air	1,65	1 086	6 091 (ZnO)
Li-S	2,2	2 567	2 199 (Li + LiS)
Li-O ₂ non aqueux	3,0	3 505	3 436 (Li + Li ₂ O ₂)
Li-O ₂ aqueux	3,2	3 582	2 234 (Li + H ₂ O + LiOH)

Figure 6 : Comparaison des énergies spécifiques et de la densité d’énergie des accumulateurs Li-ion, Zn-air et Li-air, d’après Bruce et Tarascon⁷¹

I.1.8 Supercondensateurs

Les supercondensateurs sont des systèmes moins étudiés jusqu’à récemment, on essayait surtout de développer des batteries Li-ion à haute performance afin de pallier leur faible puissance, mais de nombreuses applications ont contribué à leur développement⁷². Ces systèmes électrochimiques peuvent être chargés ou déchargés en quelques secondes⁷³ et possèdent donc une faible densité d’énergie, environ 5 Wh.kg⁻¹, mais la puissance délivrée est bien supérieure que pour le Li-ion, avec environ 10 kW.kg⁻¹. Leur rôle a toujours été complémentaire aux accumulateurs Li-ion, ou bien en remplacement pour certaines applications, mais leur développement phénoménal pourrait bientôt les placer comme concurrents à grande échelle du Li-ion⁷⁴.

On trouve différentes familles de supercondensateurs : les condensateurs double couche (EDLCs) utilisant une matière active à base de carbone à grande surface spécifique, des pseudo-condensateurs ou condensateurs redox (oxydes de métaux de transition ou polymères conducteurs) faisant intervenir des réactions en surface pour des systèmes plus rapides, ou encore des systèmes hybrides combinant un électrode capacitive ou pseudo-capacitive avec une électrode d’accumulateur Li-ion, afin de regrouper les avantages des deux technologies.

Cependant, aucun supercondensateur n’est à même de concurrencer le Li-ion à ce jour d’un point de vue de la densité d’énergie et donc de l’autonomie du véhicule électrique. Leur utilisation est aujourd’hui concentrée sur les véhicules hybrides comme la Toyota Yaris Hybrid-R ou encore jusque très récemment pour le démarrage de véhicules électriques, comme sur la Bluecar de Bolloré (Autolib’).

I.1.9 Conclusion sur les technologies pour le VE

Après avoir passé en revue toutes les technologies d’accumulateurs disponibles, nous remarquons que certaines technologies sont trop récentes ou pas encore assez développées pour une application à grande échelle et ne concernent donc pas encore l’industrie automobile.

Pour les technologies existantes, un tableau comparatif de leurs caractéristiques a été dressé par l’ADEME (**Figure 7**).

	Plomb	Ni/Cd	Ni/MH	ZEBRA	Li phosphate	Li ion	Li polymère
Energie spécifique (Wh/kg)*	30-50	45-80	60-110	120	120-140	150-190	150-190
Densité d’énergie (Wh/litre)*	75-120	80-150	220-330	180	190-220	220-330	220-330
Puissance en pointe (W/kg)	Jusqu’à 700		Jusqu’à 900	200	Jusqu’à 800	Jusqu’à 1500	Jusqu’à 250
Nombre de cycle (charge/décharge)	400-600(1) 1200(2)	2000	1500	800	>2000	500-1000	200-300
Autodécharge par mois	5%	20%	30%	12 % par jour	5%	10%	10%
Tension nominale d’un élément	2V	1,2V	1,2V	2,6 V	3,2V	3,6V	3,7V
Gamme de température de fonctionnement	-20°C à 60°C	-40°C à 60°C	-20°C à 60°C	- 40°C à 50°C	0°C à 45°C (charge) -20°C à 60°C (décharge)	-20°C à 60°C	0°C à 60°C
Avantages	Faible coût	Fiabilité Performances à froid	Très bonne densité d’énergie	Très bonne densité d’énergie Bonne cyclabilité	Très bonne densité d’énergie, sécurité, coût, cyclabilité	Excellente énergie et puissance	Batteries minces possibles
Inconvénients	Faible énergie Mort subite	Relativement basse énergie Toxicité	Coût des matériaux de base Comportement en température	Puissance limitée Auto-consommation	Charge à basse T°	Sécurité des gros éléments Coût	Performances à froid Coût
Coûts Indicatifs ⁽³⁾ (€/kWh)	200 à 250 ⁽¹⁾ 200 ⁽²⁾	600	1500 à 2000	800 à 900	1000 à 1800	2000	1500 à 2000

Figure 7 : Comparaison des caractéristiques techniques des accumulateurs utilisés dans les véhicules, d’après l’ADEME⁷⁵

Chapitre I – Etat de l’art

Si l’on compare l’énergie spécifique ainsi que la densité d’énergie, facteurs primordiaux en ce qui concerne l’autonomie des véhicules électriques, ainsi que la durée de vie en nombre de cycles de ces différents systèmes, il apparaît clairement que les nouvelles technologies, notamment celles basées sur le Li-ion, sont plus performantes que les batteries au plomb classique, même si des problèmes d’autodécharge persistent, ainsi qu’une limitation de la puissance en pointe. Les gammes de températures sont sensiblement les mêmes quel que soit le système de stockage utilisé et correspondent aux températures extérieures à la surface du globe. Cependant le coût, qui peut varier fortement, reste le paramètre décisif. Nous comprenons alors l’utilisation massive des accumulateurs au plomb qui sont de loin les moins chers du marché, et qui présentent le plus faible taux de décharge avec le Li-ion. Nous comprenons également pourquoi tant d’efforts sont menés sur la technologie Li-ion pour les véhicules électriques. En effet, si l’on représente ces technologies sur un diagramme de Ragone, on voit que c’est la technologie la plus avancée en ce qui concerne une énergie (donc une autonomie) élevée (**Figure 4**), pouvant de nos jours conférer une mobilité sur une distance d’environ 150 km. De plus, la fiabilité du système électrochimique, sa toxicité moindre, la tension d’utilisation élevée et son faible taux d’autodécharge en font un candidat idéal pour des applications mobiles à grande échelle.

Les alternatives aux accumulateurs Li-ion les plus immédiates sont des solutions d’appoint comme l’énergie solaire couplée à une batterie ou encore la pile à combustible, non évoquée précédemment et faisant intervenir une réaction entre de l’hydrogène et l’oxygène de l’air pour ne former que de l’eau. A l’heure actuelle, cette technologie qui présente encore des verrous importants comme le stockage de l’hydrogène et le réapprovisionnement à grande échelle, n’est utilisée qu’en complément du Li-ion afin d’en augmenter légèrement l’autonomie.

Si l’on regarde à l’échelle du temps, on peut représenter l’évolution des accumulateurs dans le véhicule électrique comme indiqué sur la **Figure 8**.

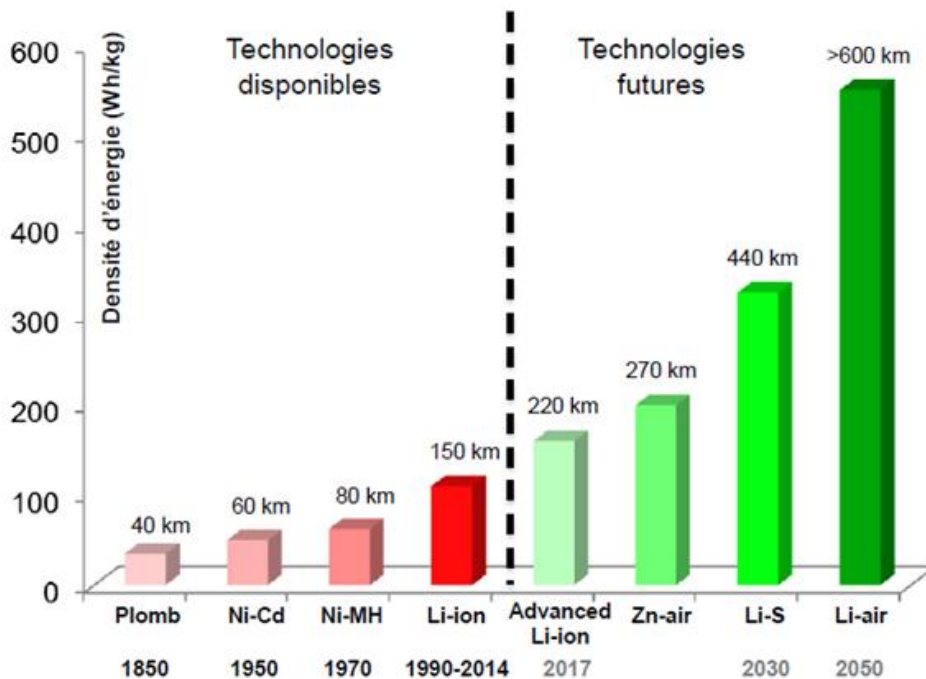


Figure 8 : Evolution des technologies de batteries dans le domaine de l’automobile, d’après Bruce et Tarascon⁷¹

Cette étude des différentes technologies de stockage de l’énergie électrochimique montre l’importance du Li-ion de nos jours, bien que celui-ci soit voué à être remplacé d’ici plusieurs dizaines d’années. En effet, ses performances au niveau de l’énergie spécifique ou encore de la densité d’énergie, de même que le niveau élevé de sa maturité permettent un développement à grande échelle et par conséquent une commercialisation de véhicules électriques déjà mise en place.

Il est donc logique, d’un point de vue stratégique, de continuer les recherches sur cette technologie afin de chercher à embarquer toujours plus d’énergie à bord des véhicules. La suite de ce chapitre concernera uniquement cette technologie.

I.2 Architecture des accumulateurs Li-ion

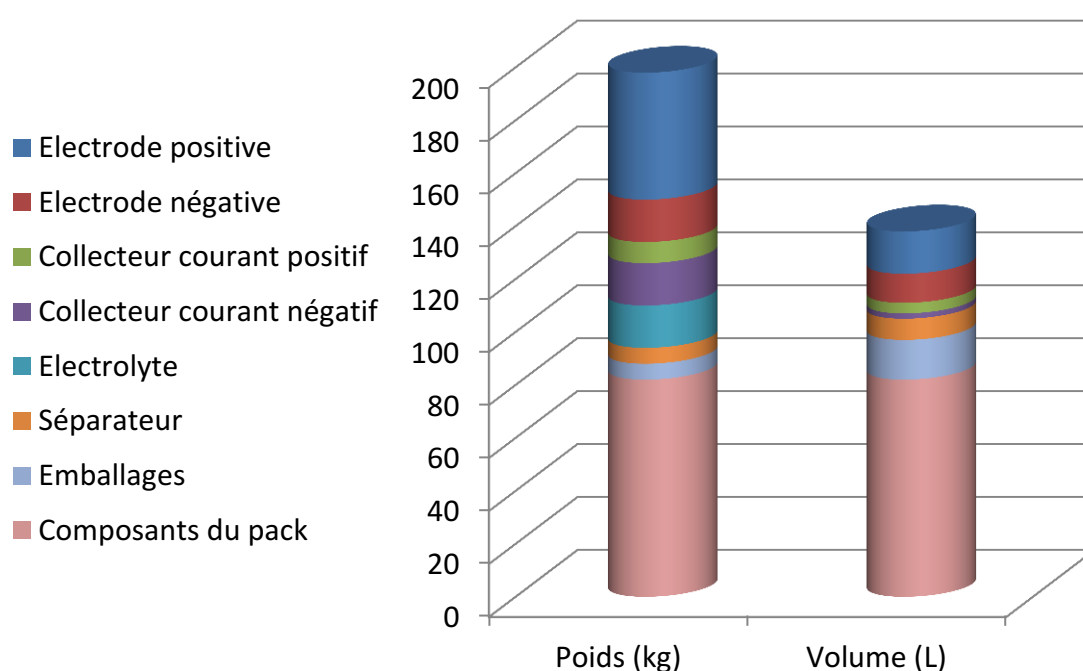
Nous venons de le voir, la technologie utilisée pour le développement de véhicules électriques, en particulier chez Renault, n’est autre que le stockage d’énergie électrochimique via des accumulateurs Li-ion. Comment cette énergie est-elle embarquée à bord d’un véhicule ?

I.2.1 Différents constituants d’une batterie Li-ion

Les constituants essentiels d’une batterie de véhicule électrique sont la matière active, où les réactions vont avoir lieu. Il s’agit de l’électrode négative, de la positive et de l’électrolyte, qui seront détaillés en I.3.

En plus de cette matière active, d’autres composants importants sont à mentionner : le séparateur, qui prévient d’éventuels court-circuits et assure la sûreté de la cellule, le collecteur de courant au niveau des électrodes, le carbone conducteur et le binder qui assure une bonne connexion entre le carbone et la matière active. Enfin, le packaging permettant d’isoler le tout est nécessaire.

La **Figure 9** présente la répartition par composants du poids et du volume du pack d’une batterie Li-ion. Nous voyons que ce packaging occupe 57% du volume ou encore 40% en masse sur le total de la batterie, dont le poids est actuellement de l’ordre de 200 kg pour un volume de l’ordre de 150 L.



Cellule	140 Wh/kg	280Wh/L
Pack	80 Wh/kg	115 Wh/L

Figure 9 : Répartition du poids et du volume du pack d'une batterie Li-ion selon les composants, d'après Greszler⁷⁶

Afin de gagner en autonomie, et donc en densité d’énergie embarquée, il faut insérer plus de matière active mais également des autres composants, et cela signifie augmenter drastiquement le poids et le volume du pack.

Une recherche de type industrielle est menée quant à l’allègement de tous les éléments externes à la matière active, mais la marge de manœuvre est beaucoup plus faible en ce qui concerne le volume des composants du pack, en raison des normes et des standards industriels.

I.2.2 Mise en forme du pack

Le pack est composé de l’assemblage de plusieurs modules, eux-mêmes constitués de plusieurs cellules dans lesquelles sont empilées les électrodes, préalablement mises en forme par enduction de la matière active (Figure 10).

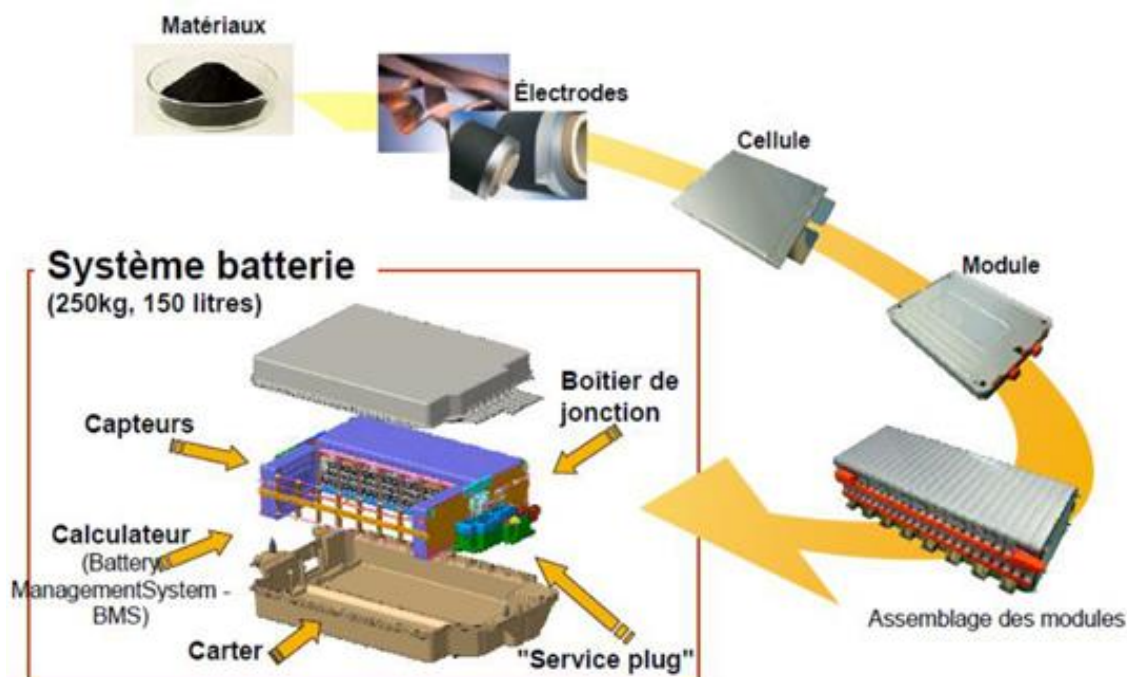
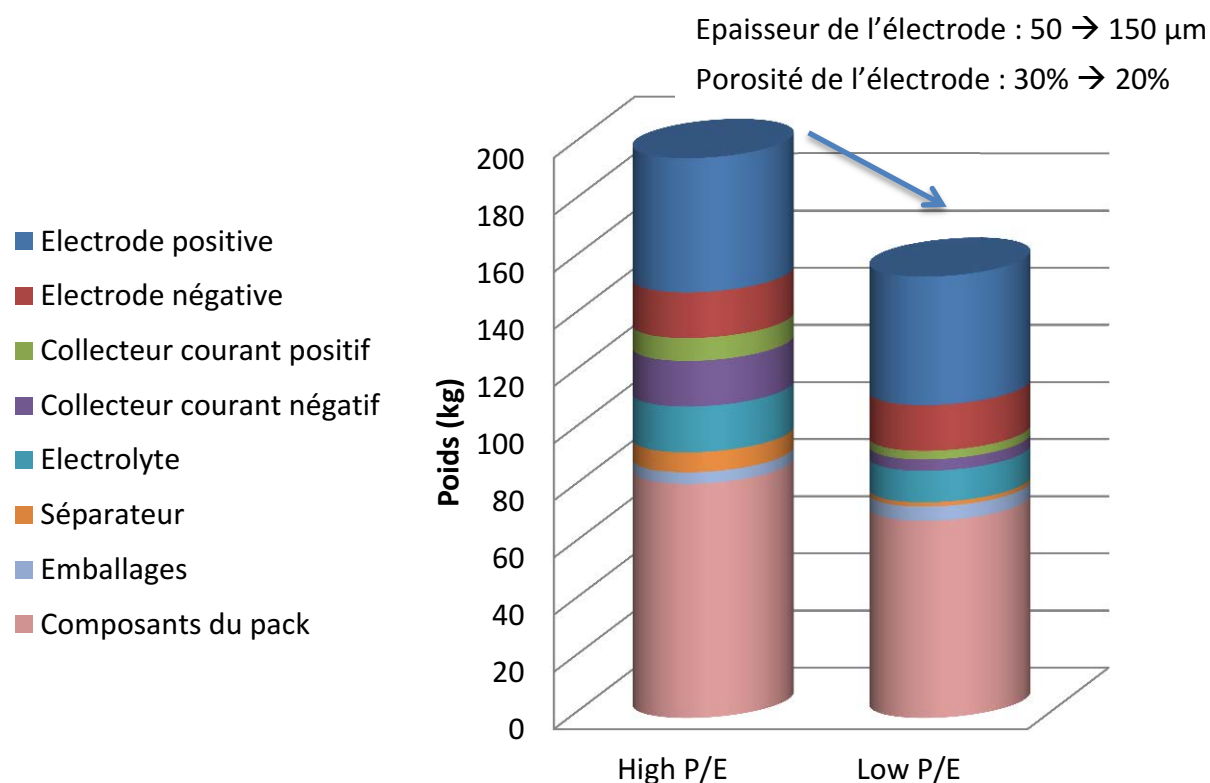


Figure 10 : De la matière active au pack : les matériaux sont assemblés sous forme d'électrodes qui vont constituer une cellule, un assemblage de cellules formant un module. Un assemblage de modules est alors intégré au pack.

Comme évoqué précédemment, la variable majeure concernant l’augmentation de la densité d’énergie est située au niveau des électrodes. Toute amélioration de ces électrodes aura une répercussion de taille sur l’ensemble du pack et donc sur l’autonomie du véhicule électrique.

I.2.3 Comment augmenter les densités d’énergie d’un accumulateur Li-ion ?

Travailler sur les électrodes actives est donc le défi de taille afin d’améliorer les performances de la batterie dans son ensemble. Cela signifie travailler sur la formulation et la mise en forme des électrodes, que ce soit à l’échelle du laboratoire ou encore à l’échelle industrielle. On peut dans un premier temps jouer sur l’épaisseur ou encore la porosité des électrodes et légèrement augmenter la densité d’énergie du pack, malheureusement au détriment de la puissance (**Figure 11**).

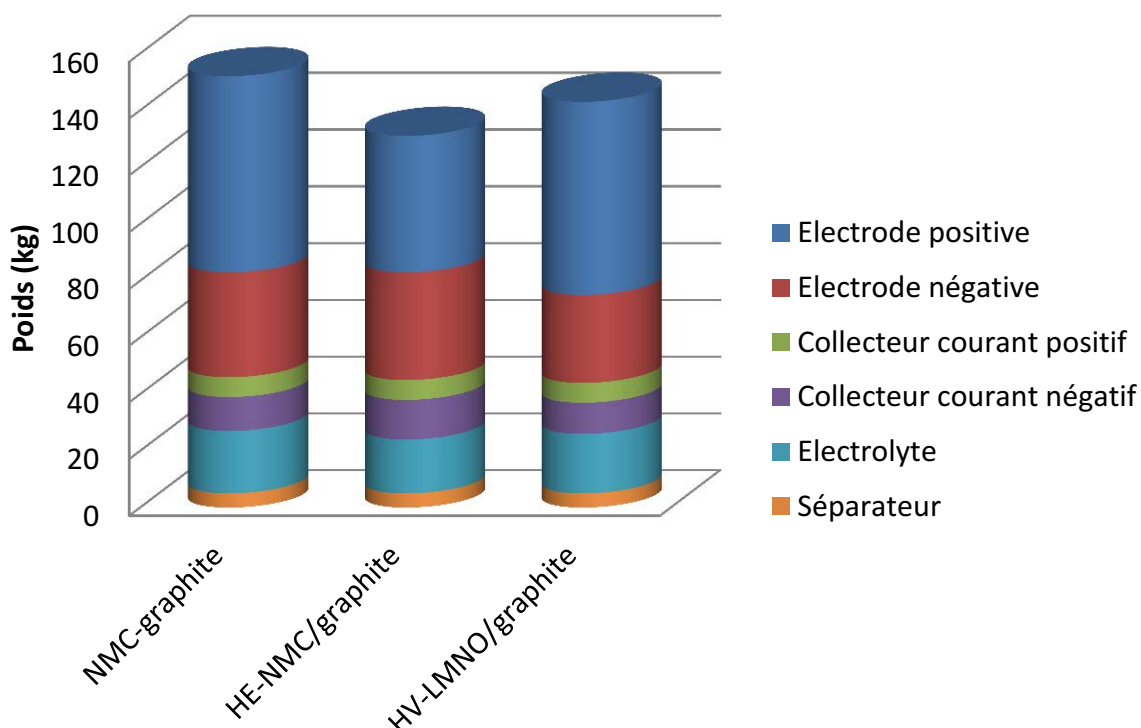


	High P/E	Low P/E
Cellule	140 Wh/kg	280Wh/L
Pack	80 Wh/kg	115 Wh/L
Energie	16 kWh	16 kWh
P/E	8	1

Figure 11 : Influence de la réduction de la porosité et de l’augmentation de l’épaisseur des électrodes, d’après Greszler⁷⁶

Cependant, la variation de la densité d’énergie en fonction de la nature du matériau des électrodes nous montre l’impact majeur de la nature des matières actives, et c’est plutôt de

ce côté qu’il faut se tourner afin de faire varier drastiquement la densité d’énergie et l’énergie spécifique du pack (**Figure 12** et **Figure 13**).

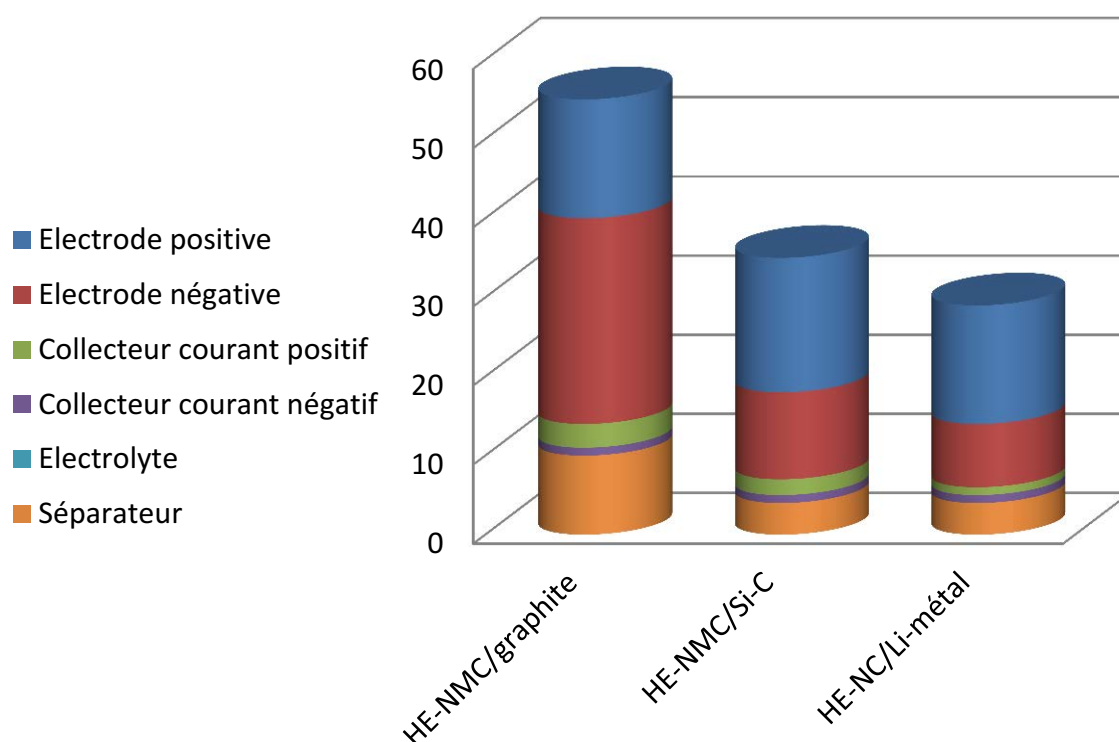


	NMC/graphite	HE-NMC/graphite	HV-LMNO/graphite
Cellule	250 Wh/kg	285 Wh/kg	265 Wh/kg
Pack	150 Wh/kg	170 Wh/kg	160 Wh/kg
P/E	3-4	3-4	3-4

Figure 12 : Impact de l’électrode positive sur la densité gravimétrique du pack, d’après Greszler⁷⁶

NMC : $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$; **HE-NMC** : $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ haut potentiel ; **LMNO** : $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

Sur la **Figure 12**, on voit effectivement que l’électrode positive est l’élément du pack influençant le plus l’énergie massique de l’ensemble. Pour des constituants identiques, modifier cette électrode peut faire gagner jusqu’à 20 kg, en remplaçant par exemple le matériau NMC par du LMNO. Indépendamment du type de matière active utilisée, on remarque également que le poids total du pack dépend entre 25% et 35% de cette électrode, contribution la plus importante en pourcentage. Un simple changement de matière active peut alors faire évoluer la densité d’énergie du pack de 150 Wh.kg^{-1} à 170 Wh.kg^{-1} .



	HE-NMC/graphite	HE-NMC/Si-C	HE-NMC/Li-métal
Cellule	575 Wh/L	850 Wh/L	1050 Wh/L
Pack	250 Wh/L	325 Wh/L	375 Wh/L
Epaisseur de l'électrode positive	57 μm	100 μm	100 μm

Figure 13 : Impact de l'électrode négative sur la densité volumétrique du pack, d'après Greszler⁷⁶

HE-NMC : électrode positive $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ haut potentiel ; Si-C : électrode négative, matériau composite silicium-carbone ; Li-métal : électrode négative, lithium métallique

L'énergie volumétrique dépend quant à elle drastiquement du matériau d'électrode négative utilisé, le volume du pack pouvant dépendre à plus de 50% de cette électrode (Figure 13). En utilisant du lithium métallique à la place du graphite, l'énergie spécifique volumétrique du pack peut ainsi passer de 575 Wh.L^{-1} à 850 Wh.L^{-1} . Ceci est dû au fait que le graphite est un composé d'insertion tandis que le lithium métallique va simplement se réduire. Le silicium est quant à lui également un composé d'insertion, qui va subir une variation de volume importante lors des cycles de charge et de décharge mais qui va

délivrer une capacité extrêmement grande, d’où la faible différence observée avec le lithium métallique sur cette figure, au niveau du volume utilisé.

On remarque que l’électrode positive a également une forte influence sur cette énergie spécifique et dans les cas où l’électrode négative n’est pas du graphite, c’est encore une fois le composant qui a le plus d’influence sur l’ensemble du pack. Ceci donne déjà à penser que cette électrode est celle sur laquelle la recherche a le plus besoin de se focaliser, ce que nous confirmerons dans la suite de cet état de l’art. De plus, les anodes à base de carbone pèsent en moyenne 2,5 fois moins que les cathodes à base d’oxydes (à iso-capacité), qui contribuent à environ 50% du poids de la cellule, raison de plus pour accentuer la recherche sur des matériaux d’insertion pour électrodes positives⁷⁷.

Les matières actives à l’origine des performances de l’accumulateur se divisent en 3 sujets d’étude : l’électrode négative, l’électrolyte et l’électrode positive. Chaque partie de la cellule ne se résume pas à un composé mais bien à une famille de composés, possédant des propriétés distinctes.

Concernant les électrodes, un compromis est souvent à faire entre le coût, la sécurité, la durabilité, l’énergie (tension moyenne et capacité) et la puissance. L’énergie d’une cellule est le produit de sa capacité et de sa tension moyenne. Afin d’augmenter l’énergie de chaque cellule, ce qui conférerait une plus grande autonomie à l’ensemble du pack, la **Figure 14** nous montre qu’il est plus avantageux d’augmenter la tension moyenne que la capacité⁷⁸, qui est moyennée sur l’ensemble des composants. L’axe d’étude 1 de cette figure est donc envisagé.

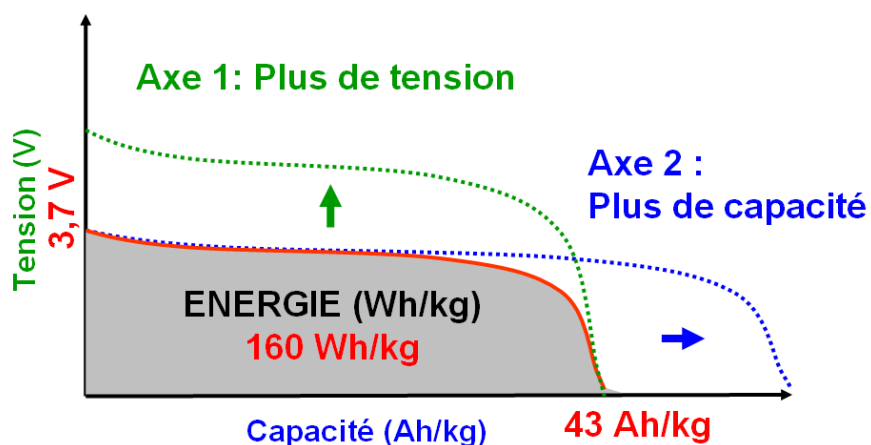


Figure 14 : Axes de travail afin d’augmenter la densité d’énergie d’une cellule : augmenter la tension ou la capacité. Le gain sur la tension est cependant plus avantageux

Par la suite, nous verrons donc plus en détail quel est l’état de l’art sur les électrodes et les électrolytes, afin d’avoir une vision globale de cette technologie.

I.3 Chimie des accumulateurs Li-ion

Une batterie Li-ion est un dispositif de stockage électrochimique de l’énergie composé de deux électrodes, une positive et une négative appelées respectivement cathode et anode et séparées par un électrolyte, tel que représenté schématiquement sur la **Figure 15**.

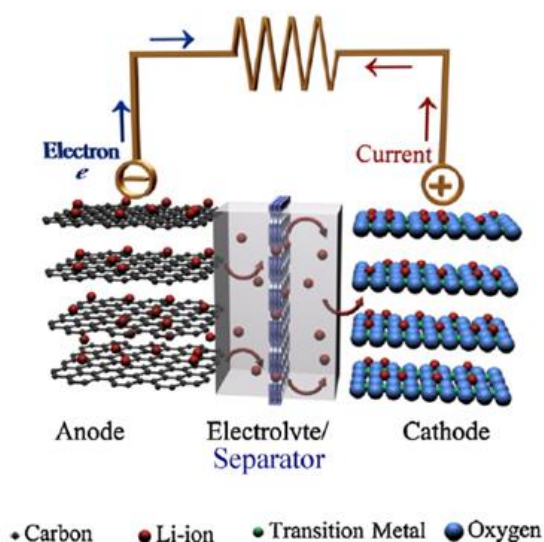


Figure 15 : Schéma du fonctionnement d’un accumulateur lithium-ion lors de la décharge, d’après Song et al.⁷⁹. L’accumulateur est composé de 2 électrodes constituées de matériaux d’insertion du lithium (généralement du graphite à l’électrode négative et un oxyde de métal de transition à l’électrode positive) séparées par un électrolyte.

Lors de la décharge, les électrons vont se déplacer de l’électrode négative vers l’électrode positive par l’intermédiaire d’un circuit extérieur et afin d’assurer la neutralité des charges, les ions Li^+ vont également se déplacer entre ces deux électrodes, en passant quant à eux par l’électrolyte. Ces ions vont donc sortir de l’anode et s’insérer dans la cathode, d’où la nécessité d’avoir deux électrodes hôtes compatibles et performantes vis-à-vis du lithium.

Chaque électrode est caractérisée par un potentiel d’oxydoréduction lors de l’insertion et de l’extraction du lithium, et la différence de potentiel entre les deux électrodes va définir la tension de notre système.

Une autre grandeur également importante est la capacité de notre batterie, qui est directement liée à la quantité d’ions lithium qui vont effectivement se déplacer lors de la charge ou de la décharge, et dont le calcul est détaillé dans le chapitre II.

Mises à part ces deux caractéristiques fondamentales, l’étude de ces systèmes va également porter sur leur coût, leur sécurité et leur durabilité d’un point de vue des performances tout autant que d’un point de vue environnemental.

I.3.1 Electrode négative

Les électrodes négatives doivent posséder la capacité la plus grande possible, ainsi qu’une tension d’insertion/extraction du lithium la plus faible possible, afin d’augmenter au maximum la différence de potentiel entre les deux électrodes.

La **Figure 16** recense les principaux matériaux d’électrode négative et positive actuellement étudiés, et l’on s’aperçoit que de très grandes capacités peuvent être atteintes, pour des potentiels très faibles, la cyclabilité restant une performance primordiale à améliorer.

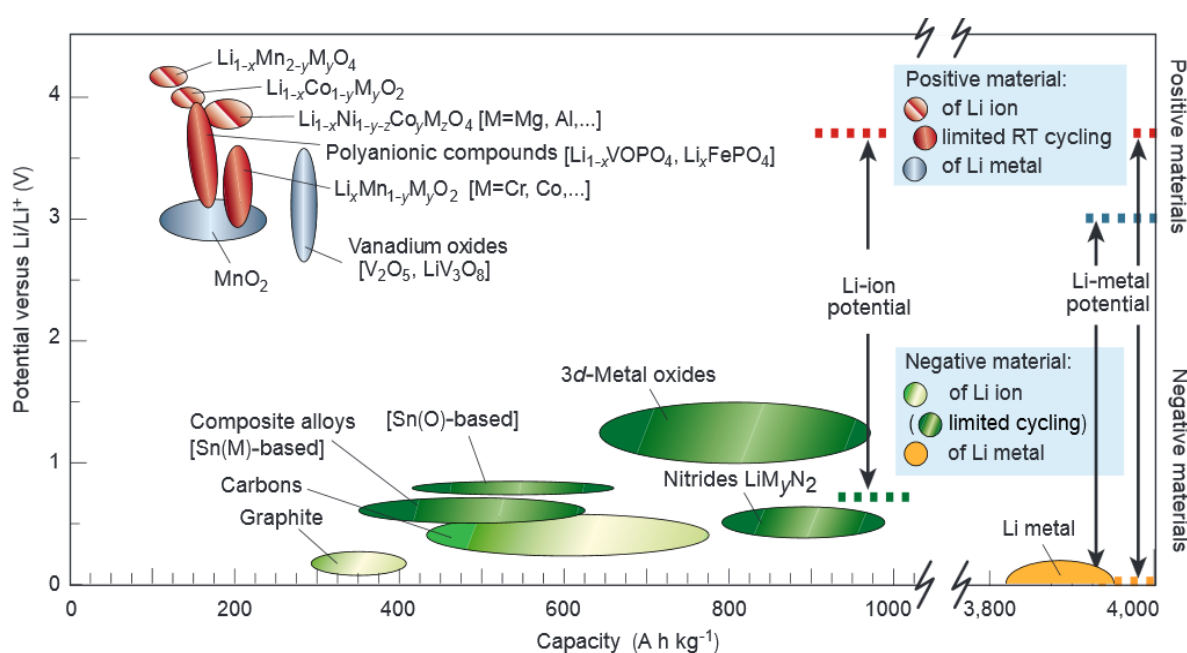


Figure 16 : Performances électrochimiques de différents matériaux d’électrodes positives et négatives, d’après Tarascon et Armand⁸⁰ Les électrodes négatives atteignent de grandes capacités tandis que les électrodes positives atteignent de grands potentiels.

Parmi ces matériaux, le plus couramment utilisé est le graphite, composé d’insertion qui a remplacé le lithium pur et dont la tension est très proche de 0 V vs Li^+/Li (environ 0,05 V vs Li^+/Li ⁸¹). Le grand défi de la recherche sur ces électrodes est donc principalement d’augmenter leur capacité et leur cyclabilité, qui va souvent être mise à l’épreuve des changements de volume très importants lors de l’insertion du lithium. D’autres composés carbonés existent^{82,83,84}, avec un potentiel légèrement supérieur mais pouvant atteindre de plus grandes capacités, puis une grande gamme d’alliages aux propriétés électrochimiques variées mais présentant toujours un potentiel d’insertion inférieur à 0,5 V^{85, 86, 87}. Actuellement, de nombreuses recherches ont lieu sur le silicium qui présente une capacité

Chapitre I – Etat de l’art

extrêmement élevée pouvant atteindre 4000 Ah.kg^{-1} mais dont les variations de volume posent toujours problème^{88,89,90,91,92}.

D’autres matériaux ont également été étudiés, comme les sulfures^{93, 94, 95}, les phosphures^{96,97,98,99} et les nitrures^{100,101,102} dont la capacité varie entre 500 et 1200 Ah.kg^{-1} , pour un potentiel cette-fois-ci bien plus élevé, entre $0,5 \text{ V}$ et $1,2 \text{ V}$. Enfin, plusieurs oxydes ont été recensés comme matériaux d’électrode négative, dont le très étudié $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), qui présente une capacité relativement faible et une tension d’insertion élevée, de l’ordre de $1,55 \text{ V}$ par rapport à Li^+/Li , mais qui est extrêmement stable¹⁰³ et permet une étude simplifiée de composés d’électrodes positives¹⁰⁴.

I.3.2 Electrolyte

Le défi actuel majeur des accumulateurs Li-ion afin de pouvoir étudier des matériaux à forte densité énergétique et particulièrement à haut potentiel, comme c’est le cas dans cette étude, concerne les électrolytes, qui ne sont pas encore suffisamment développés. En effet, en plus de ne pas être aqueux, de devoir posséder de bonnes diffusivités ioniques, de devoir interagir le moins possible avec les matériaux d’électrodes et de ne pas présenter de problèmes de sécurité, ils doivent également avoir une fenêtre de stabilité la plus élevée possible.

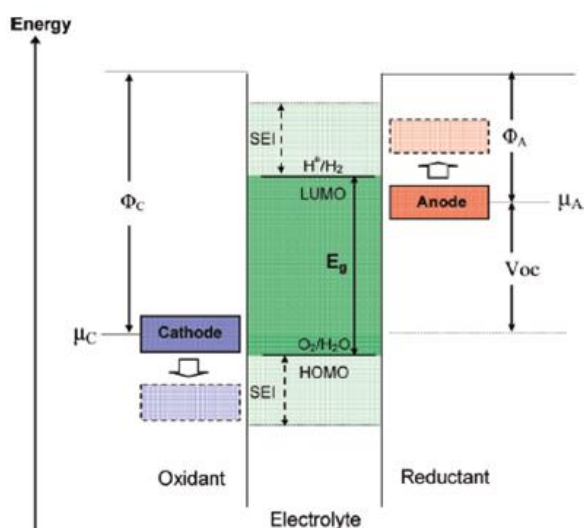


Figure 17 : Représentation schématique de la fenêtre de stabilité en énergie d’un électrolyte, d’après Goodenough et al.¹⁰⁵. Les énergies varient dans le sens opposé des potentiels électrochimique du fait de la charge négative de l’électron ($\Delta G = -nFE$)

Leur fenêtre électrochimique est l’écart entre l’énergie de la LUMO et celle de l’HOMO : une cathode avec une énergie de l’électron plus basse que l’HOMO de l’électrolyte va être à

Chapitre I – Etat de l’art

l’origine de transferts d’électrons de l’électrolyte vers la cathode et oxydera ainsi l’électrolyte (**Figure 17**). Le développement des cathodes à haut potentiel est donc un challenge pour les électrolytes conventionnels qui sont oxydés vers 4,5 V vs Li⁺/Li en général¹⁰⁶. Bien que le potentiel d’oxydation des solvants organiques avec carbonates soit proche de 5 V vs Li⁺/Li, le matériau d’électrode positive peut catalyser la réaction d’oxydation et accélérer la décomposition de l’électrolyte à potentiel plus faible, ce qui mène à une perte de la capacité¹⁰⁷.

Le développement d’électrolytes avec une grande stabilité anodique et une bonne cinétique de diffusion reste donc primordial, afin d’éviter la décomposition importante des électrolytes qui dégrade les performances de la batterie à haute tension et peut engendrer des problèmes de stockage comme de sécurité.

Un travail de thèse lancé par l’Institut de la Mobilité Durable (Renault et ParisTech) en parallèle de celui-ci, réalisé par Elise Nanini-Maury et soutenu au mois de janvier 2014, a justement traité de la recherche d’électrolytes à « haut potentiel »¹⁰⁸.

Les principaux électrolytes disponibles sont présentés dans le **Tableau 1**, le plus utilisé étant un sel de lithium LiPF₆ en concentration 1 mol.L⁻¹ dans un mélange équimassique de carbonates (ethylcarbonate EC et diméthylcarbonate DMC), son nom commercial étant le LP30[®]. Certains, comme les liquides ioniques, ont une fenêtre de stabilité théoriquement compatible avec des hauts potentiels.

Electrolytes	Example of classical electrolytes	Ionic conductivity (× 10 ⁻³ s/cm) at room temp	Electrochemical window (V) vs Li ⁺ /Li ⁰	
			Reduction	Oxidation
Liquid organic	1M LiPF ₆ in EC:DEC (1:1)	7 ³	1.3 ⁷	4.5 ⁶
	1M LiPF ₆ in EC:DMC (1:1)	10 ³	1.3 ⁷	> 5.0 ³
Ionic liquids	1M LiTFSI in EMI-TFSI	2.0 ¹⁵	1.0 ¹⁵	5.3 ¹⁵
	1M LiBF ₄ in EMI-BF ₄	8.0 ¹⁵	0.9 ¹⁶	5.3 ¹⁶
Polymer	LiTFSI-P(EO/MEEGE)	0.1 ²⁴	<0.0 ²⁴	4.7 ²⁴
	LiClO ₄ -PEO ₈ + 10 wt % TiO ₂	0.02 ²⁶	<0.0 ²⁶	5.0 ²⁶
Inorganic solid	Li _{4-x} Ge _{1-x} P _x S ₄ (x = 0.75)	2.2 ²⁸	<0.0 ²⁸	> 5.0 ²⁸
	0.05Li ₄ SiO ₄ + 0.57Li ₂ S + 0.38SiS ₂	1.0 ³⁰	<0.0 ³⁰	> 8.0 ³⁰
Inorganic liquid	LiAlCl ₄ + SO ₂	70 ²⁰	-	4.4 ²⁰
Liquid organic + Polymer	0.04LiPF ₆ + 0.2EC + 0.62DMC + 0.14PAN	4.2 ³⁸	-	4.4 ³⁸
	LiClO ₄ + EC + PC + PVdF	3.0 ³⁹	-	5.0 ³⁹
Ionic liquid + Polymer	1M LiTFSI + P ₁₃ TFSI + PVdF-HFP	0.18 ⁴³	<0.0 ⁴³	5.8 ⁴³
Ionic liquid + Polymer + Liquid organic	56 wt % LiTFSI-Py ₂₄ TFSI + 30 wt % PVdF-HFP + 14 wt % EC/PC	0.81 ⁴⁴	1.5 ⁴⁴	4.2 ⁴⁴
Polymer + Inorganic solid	2 vol % LiClO ₄ -TEC-19 + 98 vol % 95 (0.6Li ₂ S + 0.4Li ₂ S) + 5Li ₄ SiO ₄	0.03 ⁴⁶	<0.0 ⁴⁶	> 4.5 ⁴⁶
Ionic liquid + Liquid organic ¹⁹		-	-	-

Tableau 1 : Divers électrolytes courants et leurs performances électrochimiques, d’après Witthigham¹⁰⁵

Cependant, même si de plus en plus d’électrolytes avec une tension supérieure à 5 V vs Li^+/Li et une haute conductivité voient actuellement le jour^{109,110,111,112,113,114}, aucun ne présente de performances durables et stables vis-à-vis d’une large gamme de composés d’insertion, notamment en ce qui concerne les composés à haut potentiel, ce qui pourra éventuellement limiter l’étude présentée ici.

I.3.3 Electrode positive

L’électrode positive est l’objet de notre étude et avant de commencer à travailler sur de nouveaux matériaux, on peut déjà s’apercevoir de l’ampleur de la tâche en évaluant les caractéristiques requises par ces cathodes.

Tout d’abord, le matériau doit présenter un élément, comme un métal de transition, qui va participer aux réactions d’oxydoréduction lors de l’insertion et de l’extraction du lithium. Il va donc devoir réagir de manière réversible selon une réaction de type intercalation et doit posséder comme propriétés :

- une grande capacité d’insertion du lithium, de préférence un ion lithium par atome de métal de transition,
- une grande tension, limitée par l’électrolyte, afin de mener à un stockage énergétique important.
- l’insertion et l’extraction du lithium doivent se faire le plus rapidement possible afin d’obtenir de grandes densités de puissance mais comme nous l’avons vu sur le diagramme de Ragone, l’allure des courbes de chaque système électrochimique semble indiquer un compromis puissance-énergie. Dans le cas des véhicules électriques avec freinage régénératif, une densité de puissance minimale est évidemment requise.
- le matériau doit également être un bon conducteur électronique, les métaux étant alors privilégiés, afin de permettre l’échange d’électrons entre le matériau d’électrode et le collecteur de courant lors des réactions électrochimiques et ne pas avoir à se limiter aux zones où un éventuel additif conducteur serait présent (noir de carbone, par exemple). En effet, l’ajout de ces additifs fait baisser la densité énergétique globale et est donc à éviter au maximum, bien qu’indispensable pour certains matériaux prometteurs, comme nous le verrons par la suite.

- La structure du matériau doit être stable lors des cyclages dans la gamme de potentiel testée. Notamment, la structure hôte ne doit pas être modifiée lors de l’intercalation du lithium, ou tout au moins ne pas s’effondrer.
- le matériau doit être à plus bas coût possible et non néfaste pour l’environnement. Face à cette contrainte, l’utilisation du fer comme métal de transition est extrêmement prometteuse mais ce dernier est limité en potentiel, une solution alternative étant le manganèse ou le nickel, malheureusement moins abondants, ou encore le cuivre.

Contrairement aux matériaux d’électrodes négatives, on voit sur la **Figure 16** que l’axe à travailler sur les positives, qui atteignent rarement des capacités exceptionnelles, est la montée à de plus hauts potentiel.

I.3.3.1 Types de structure

3 classes de matériaux d’électrode positive (**Figure 18**) sont majoritairement étudiées^{115,116} :

- les composés lamellaires avec une structure anionique compacte de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ou presque compacte avec alternance de feuillets de lithium et feuillets de polyèdre du métal de transition (LiTiS_2 , LiVSe_2 , LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_y\text{Mn}_y\text{Co}_{1-2y}\text{O}_2\dots$)^{115,117,118,119}. Cette configuration confère un avantage inhérent en terme d’énergie stockée par unité de volume du fait de la compacité de la structure ;
- les spinelles, cas particulier de composés lamellaires présentant une symétrie F_{d-3m} où les cations du métal de transition se trouvent dans tous les feuillets^{120,121,122} ;
- les structures ouvertes de types olivine ou similaires, de symétrie P_{nma} , comme les oxydes de vanadium et les phosphates de métaux de transition^{123,124,125,126}.

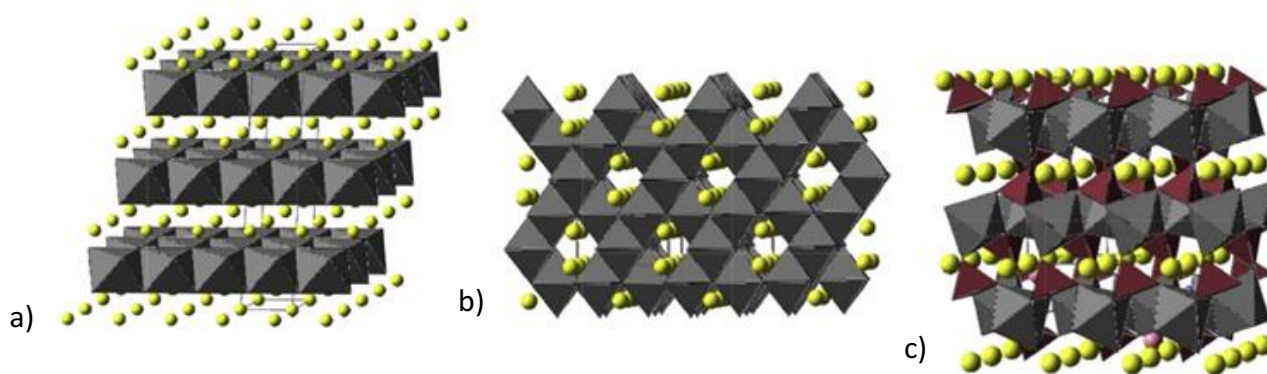


Figure 18 : Types de structure des matériaux d’insertion d’électrodes positives, réalisées avec le logiciel Balls & Sticks. a) oxydes lamellaires (LiMO_2), structure $\alpha\text{-NaFeO}_2$; b) spinelles (LiMn_2O_4), structure F_{d-3m} ; c) phases polyanioniques (LiFePO_4), structure P_{nma}

Il est important de connaître la nature des phases lorsque le lithium se (dés)insère, car ces changements structuraux vont modifier l’activité électrochimique du matériau.

I.3.3.2 TiS₂ : première avancée importante dans le Li-ion

De tous les dichalcogénures, le disulfure de titane (TiS₂) était le plus attirant comme électrode de stockage d’énergie, en raison de sa faible masse. C’est un semi-métal¹²⁷ donc ne nécessite pas de diluant et forme une phase unique avec le lithium pour les composés Li_xTiS₂, avec 0 ≤ x ≤ 1. Cette absence de changement de phase rend possible l’insertion réversible du lithium sans apport d’énergie nécessaire à la nucléation de phases nouvelles ou aux lentes réactions ayant lieu lors du réarrangement de la phase hôte, comme cela arrive souvent lorsque la teneur en lithium est changée.

TiS₂ présente une structure compacte hexagonale d’ions sulfures, avec les ions titane en sites octaédriques situés entre les plans de soufre¹²⁸. Les feuillets de TiS₂ sont ainsi empilés les uns sur les autres. Pour les sulfures non-stoechiométriques ou pour TiS₂ préparé à haute température, on trouve des ions titane dans les couches de Van der Waals vides, qui bloquent les ions plus gros ou plus petits et diminuent donc le coefficient de diffusion. Ce matériau doit avoir une structure parfaitement ordonnée et est donc préparé à des températures autour de 600°C.

Le travail sur TiS₂ déboucha sur l’étude des sulfures et des chalcogénures dans les années 70 et 80, mais aucune tension supérieure à 2,5 V vs Li⁺/Li ne fut alors atteinte^{129,130,131}. La plupart des dichalcogénures sont électrochimiquement actifs et beaucoup ont cette particularité d’avoir une phase unique lors de l’intercalation du lithium, sauf le disulfure de vanadium¹³² (VSe₂) qui présente deux phases distinctes et qui permet d’intercaler deux ions lithium¹³³.

LiVS₂ et LiCrS₂ n’ont pas pu être synthétisés car VS₂ et CrS₂ sont instables à température de synthèse, donc Murphy et al.¹³⁴ les ont synthétisés en désintercalant le lithium à haute température, ce qui a ouvert de nouvelles voies de synthèse de composés métastables à partir de composés stables. Par exemple, la spinelle métastable TiS₂ a été synthétisée à partir de CuTi₂S₄¹³⁵, pour des performances néanmoins inférieures à celles de structure lamellaire.

I.3.3.3 Oxydes lamellaires

Les oxydes ont été laissés de côté à l’époque de l’étude des chalcogénures, alors que possédant la même structure lamellaire. Cependant, le remplacement du soufre par de l’oxygène plus électronégatif rend la liaison MX plus ionique (M=métal de transition, X=S,O),

ce qui a pour effet de stabiliser les orbitales anti-liantes du métal et donc d’augmenter le potentiel du couple redox $M^{(n+1)+}/M^{n+}$. Ces oxydes ont donc été étudiés pour leurs propriétés électrochimiques.

Le premier oxyde lamellaire à avoir démontré une (dés)insertion réversible du lithium fut LiCoO_2 , notamment grâce aux travaux de Goodenough³⁶. Le composé cristallise dans la structure $\alpha\text{-NaFeO}_2$, selon un arrangement cubique face centrée dans lequel les cations du métal de transition occupent tous les sites octaédriques. Les interactions ioniques sont minimisées par cet arrangement de couches $(\text{MO}_2)_n$.

Il est possible de désinsérer l’intégralité des ions lithium en montant en potentiel, la délithiation ayant lieu vers 4 V vs Li^+/Li . Cependant, de nouvelles phases apparaissent, dont certaines sont métastables, rendant impossible une réversibilité acceptable, et limitant la délithiation à 0,5 lithium par ion cobalt, que ce soit pour des raisons de sûreté ou de cyclage. La capacité effective baisse alors jusqu’à la valeur de 138 mAh.g^{-1} (**Figure 19**).

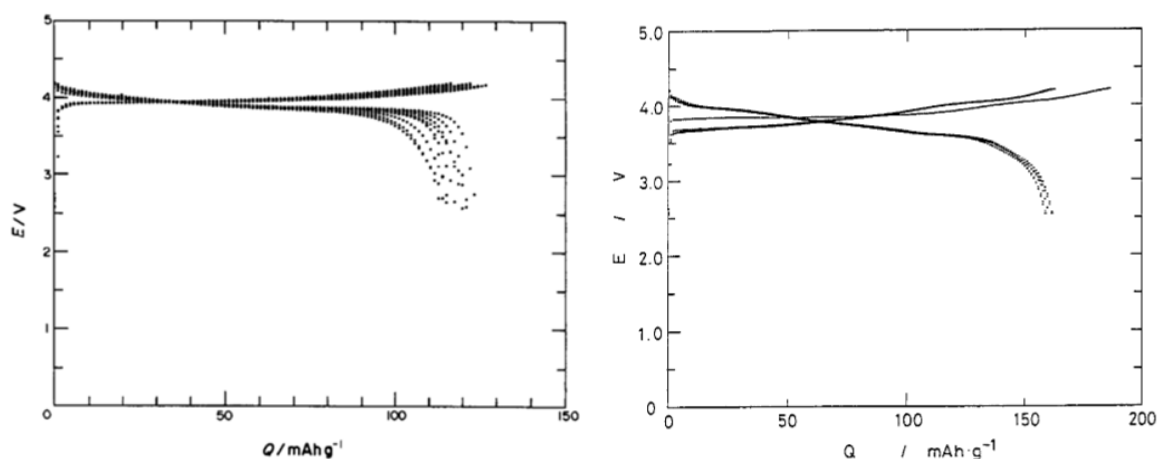


Figure 19 : Profils de charge/décharge de LiCoO_2 et LiNiO_2 entre 2,5 V et 4,2 V vs Li^+/Li , LiClO_4 (1M) dans PC, d’après Mizushima et al.³⁶ et Ohzuku et al.¹³⁶

Une fois ce matériau découvert, les recherches se sont intensifiées sur les oxydes de métaux de transition et se portèrent rapidement sur LiNiO_2 , dont on pensait qu’il réagirait de la même manière mais à plus haut potentiel étant donné sa structure similaire.

L’étude de ce matériau a montré une cyclabilité plus faible que LiCoO_2 en raison de la présence d’ions Ni^{2+} dans les couches du lithium qui empêchaient alors une diffusion correcte de ces derniers. De plus, ce matériau a tendance à libérer de l’oxygène lors du cyclage, ce qui est incompatible avec l’utilisation de solvants organiques pour des raisons de sécurité¹³⁷.

Les recherches se portèrent alors sur des métaux de transition plus abondants, moins coûteux et si possible moins nocifs pour l’environnement, comme le manganèse ou le fer.

Les travaux sur les oxydes de fer ne portèrent pas réellement leurs fruits, contrairement à ceux sur le manganèse. En effet, même si peu de succès fut rencontré pour l’oxyde LiMnO_2 à cause de son instabilité thermodynamique, le très stable LiMn_2O_4 ^{138,139}, de structure spinelle et issu de la semi-délithiation de LiMnO_2 ^{140,141,142,143}, a tenu toutes ses promesses (voir I.4.1).

Une autre approche fut également de tester la substitution d’une partie du métal de transition par d’autres cations, dans l’espoir de stabiliser les phases et d’améliorer les performances électrochimiques. Parmi les candidats les plus prometteurs, on peut citer $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ ^{118,144,145,146,147,148}, qui bien que possédant une capacité plus faible que LiCoO_2 permet une cyclabilité plus importante en stabilisant la structure à partir de $x=0,3$. De même, la substitution d’une partie du cobalt par de l’aluminium donna le NCA ($\text{LiNi}_{0,7}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,15}\text{O}_2$), qui possède une cyclabilité encore supérieure et une bonne stabilité thermique^{149,150,151,152,153}.

Afin de stabiliser ces structures, le remplacement des ions nickel par du manganèse mena à la phase $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$. Le manganèse qui passe alors à l’état d’oxydation +4 permet au nickel de conserver sa charge à +2 et donc d’éviter une instabilité du composé. De cette manière, plus de lithium peut être extrait, pour une capacité pouvant aller jusqu’à 200 mAh.g^{-1} .

Du cobalt a ensuite été ajouté afin de pallier les défauts de la structure, donnant naissance à des phases du type $\text{LiNi}_{1/2-x}\text{Mn}_{1/2-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ¹⁵⁴ et plus particulièrement le composé NMC ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$) qui présente un bon compromis entre le coût, la stabilité et les performances électrochimiques^{155,156,157}.

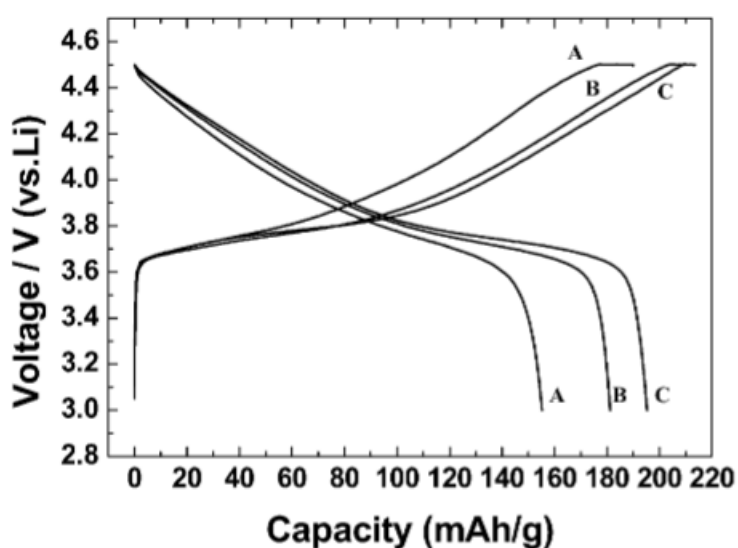


Figure 20 : Profils de charge/décharge du NMC à $0,2 \text{ mA/cm}^2$ entre 3 V et 4,5 V, LiPF_6 (1M) dans un mélange EC/DMC (1:2), d’après Li et al.¹⁵⁸

Ce composé presque idéal est déjà largement commercialisé, surtout dans le domaine des véhicules électriques. Cependant, la présence de cobalt toxique n’est pas souhaitée et le plateau de potentiel encore un peu trop faible qui confère une densité d’énergie pas assez augmentée par rapport à LiCoO_2 limite son utilisation pour de telles applications.

Par la suite, nous passerons en revue différents matériaux d’électrode positive à « haut potentiel » en y cherchant une source d’inspiration pour la présente étude.

I.3.3.4 Composés Li-rich

Ces dernières années, beaucoup de chercheurs travaillent encore sur les oxydes et plus particulièrement sur les composés que l’on appelle Li-rich, en référence à des oxydes dont la stœchiométrie présente un excès de lithium. Comme nous l’avons vu, le dopage de matériaux LiMO_2 (M=Ni, Co et Mn) abaisse le coût et l’instabilité structurale du matériau¹⁵⁹, mais la densité d’énergie n’est pas suffisamment augmentée par rapport à LiCoO_2 .

Les composés Li-rich sont similaires à LiMO_2 , mais une partie des ions du métal de transition est remplacée par des ions Li^+ en excès qui occupent les sites octaédriques de MO_6 . Il existe actuellement un débat afin de déterminer si l’on a affaire à une solution solide homogène¹⁶⁰ ou bien à un matériau composite^{161,162}. Ils ont tout d’abord été formés à partir de Li_2MnO_3 ayant subi un traitement acide ou électrochimique : lorsque l’on charge au-delà de 4,5 V vs Li^+/Li , une partie des ions de métaux de transition est réduite et le lithium comme l’oxygène sortent de la structure. Les ions manganèse sont activés et participent alors à l’activité électrochimique^{163,164,165}.

Petit à petit, la substitution du manganèse par du cobalt a donné naissance à des composés de la forme $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$, avec pour LiMO_2 tous les différents oxydes lamellaires évoqués précédemment (**Figure 21**).

La capacité atteinte par un composé Li-rich peut être supérieure à 300 mAh.g^{-1} lorsque cyclé entre 2,0 V et 4,8 V vs Li^+/Li , même si l’origine d’une capacité si élevée n’est pas tout à fait claire à l’heure actuelle, les mécanismes d’oxydation et de réduction étant encore mal compris. Des travaux récents ont démontré l’existence de processus redox à la fois anioniques et cationiques, pouvant être à l’origine de cette grande capacité¹⁶⁶.

Bien que possédant de hautes densités d’énergie lorsqu’opérés à haute tension, les composés Li-rich présentent une instabilité structurale et des réactions surfaciques avec l’électrolyte qui mènent à une perte de la capacité après cyclage, de même qu’à une faible efficacité coulombienne. De plus, leur faible conductivité électronique limite encore ces matériaux et une diminution de la taille des grains s’avère nécessaire.

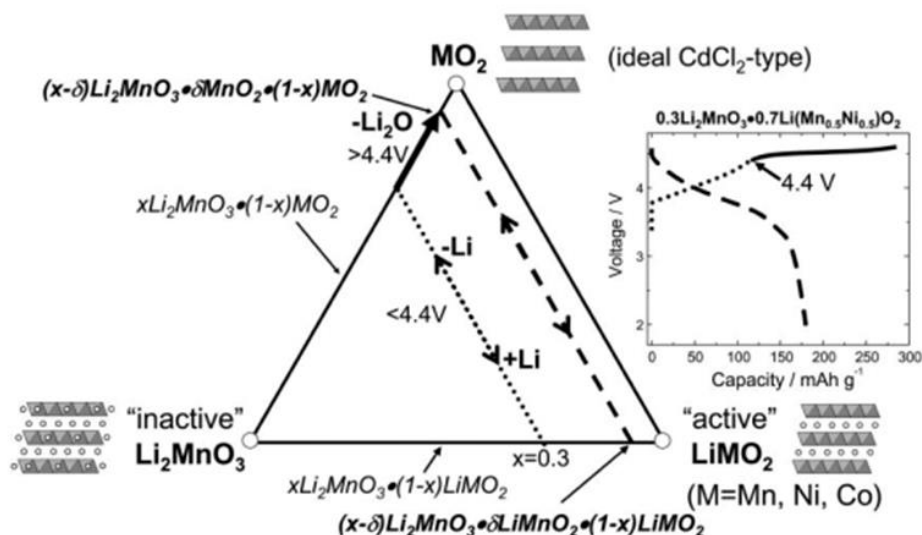


Figure 21 : Diagramme ternaire représentant les domaines d’activité électrochimique des phases $x\text{Li}_2\text{MnO}_3.(1-x)\text{LiMO}_2$, d’après Thackeray et al.¹⁶⁷

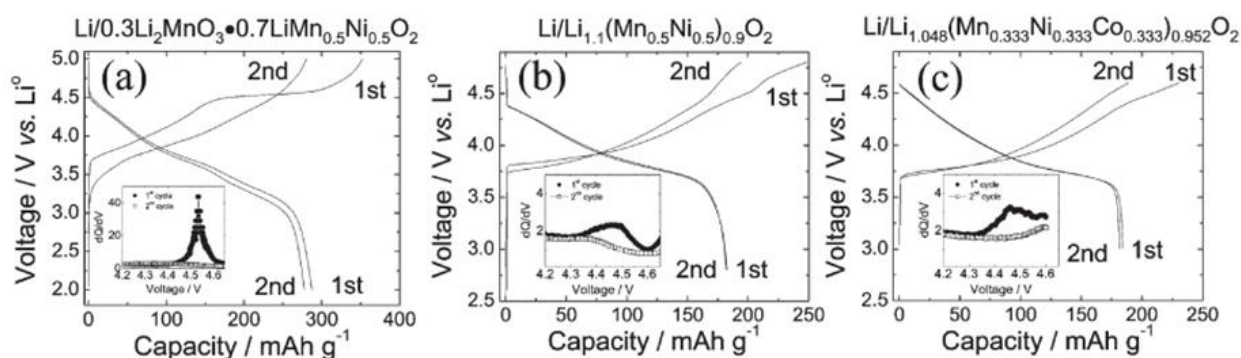


Figure 22 : Profils de charge/décharge entre 2 V et 5 V vs Li^+/Li^0 à $0,05 \text{ mA}/\text{cm}^2$ de certains composés Li-rich, d’après Thackeray et al.¹⁶⁷

I.3.3.5 Spinelles

Les spinelles sont des matériaux présentant une formule AB_2O_4 , et portent le nom du minéral MgAl_2O_4 . En électrochimie et plus particulièrement dans le domaine des accumulateurs Li-ion, on parle du composé LiMn_2O_4 ^{168, 169} ainsi que toutes ses substitutions^{170,171,172,173,174}.

Dans ces composés, les oxygènes forment une structure cubique compacte¹⁷⁵, les cations métalliques se trouvant dans les sites octaédriques et les ions Li^+ dans les sites tétraédriques. Ces matériaux présentent une bonne conductivité (conductivité électronique : $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, diffusivité Li^+ : $10^{-9} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ^{176,177}). Les spinelles sont généralement plus stables que les composés lamellaires, grâce à la présence du couple $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ et

surtout grâce à sa structure ouverte (3D), mais certains dopages peuvent diminuer ces propriétés, notamment en ce qui concerne l'utilisation du nickel.

La tension à délithiation maximale de LiMn_2O_4 est légèrement supérieure à 4 V vs Li^+/Li ¹⁷⁸ : ce spinelle non substitué n'est pas considéré comme un matériau « haute tension ».

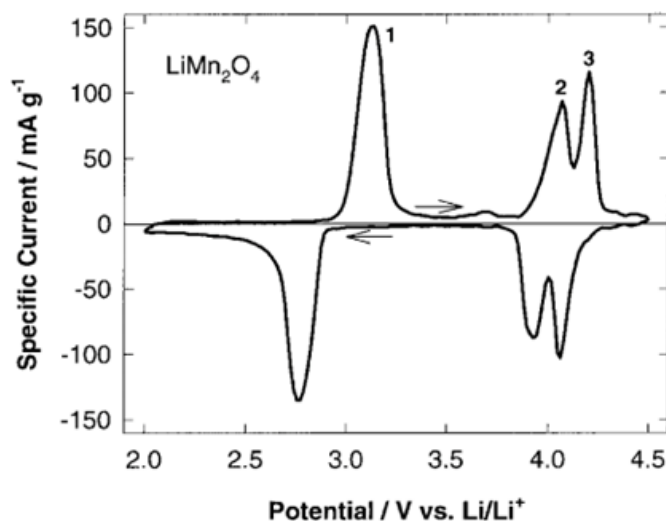


Figure 23 : Voltampérométrie cyclique entre 2 V et 4,5 V vs Li^+/Li de LiMn_2O_4 , d'après Winter et al.¹⁷⁹

Plus précisément, on peut observer deux plateaux de décharge, respectivement vers 3 V et vers 4 V vs Li^+/Li . Le plateau à 3 V n'étant pas utilisé en utilisation dans un accumulateur au lithium, la capacité utile en est réduite à 150 mAh.g^{-1} . Cette limitation peut être levée pour des composés avec un excès de lithium (les composés Li-rich), qui compense cette perte de capacité.

Thackeray et al., entre autres, ont essayé de remplacer totalement le manganèse par d'autres métaux de transition, ce qui a donné lieu à d'autres spinelles ayant un potentiel légèrement supérieur à 4,0 V, comme LiV_2O_4 ¹⁸⁰ ou encore LiCo_2O_4 ¹⁸¹. Cependant, les meilleures performances sont obtenues par substitution d'une partie seulement du manganèse. On a recensé des matériaux susceptibles de monter à haut potentiel de type $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cr}, \dots$), avec des potentiels de délithiation maximale supérieurs à 4,8 V et parfois 5,0 V vs Li^+/Li ¹⁸² :

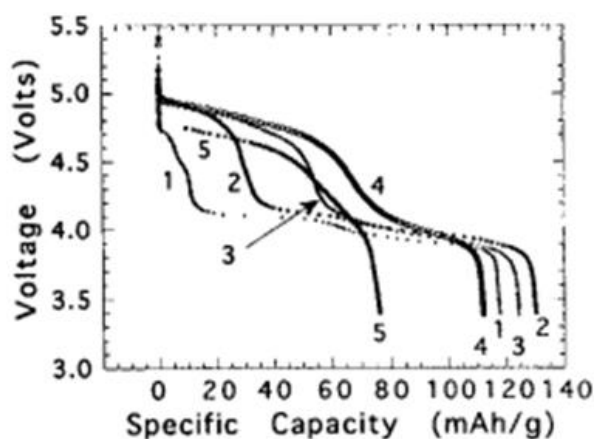


Figure 24 : Profils de décharge de $\text{Li}_2\text{CrMn}_3\text{O}_8$, à C/6 entre 3,5 V et 5,5 V vs Li^+/Li , LiPF_6 (1M) dans un mélange EC/DMC/PC (3:1:2), d’après Sigala et al.¹⁷²

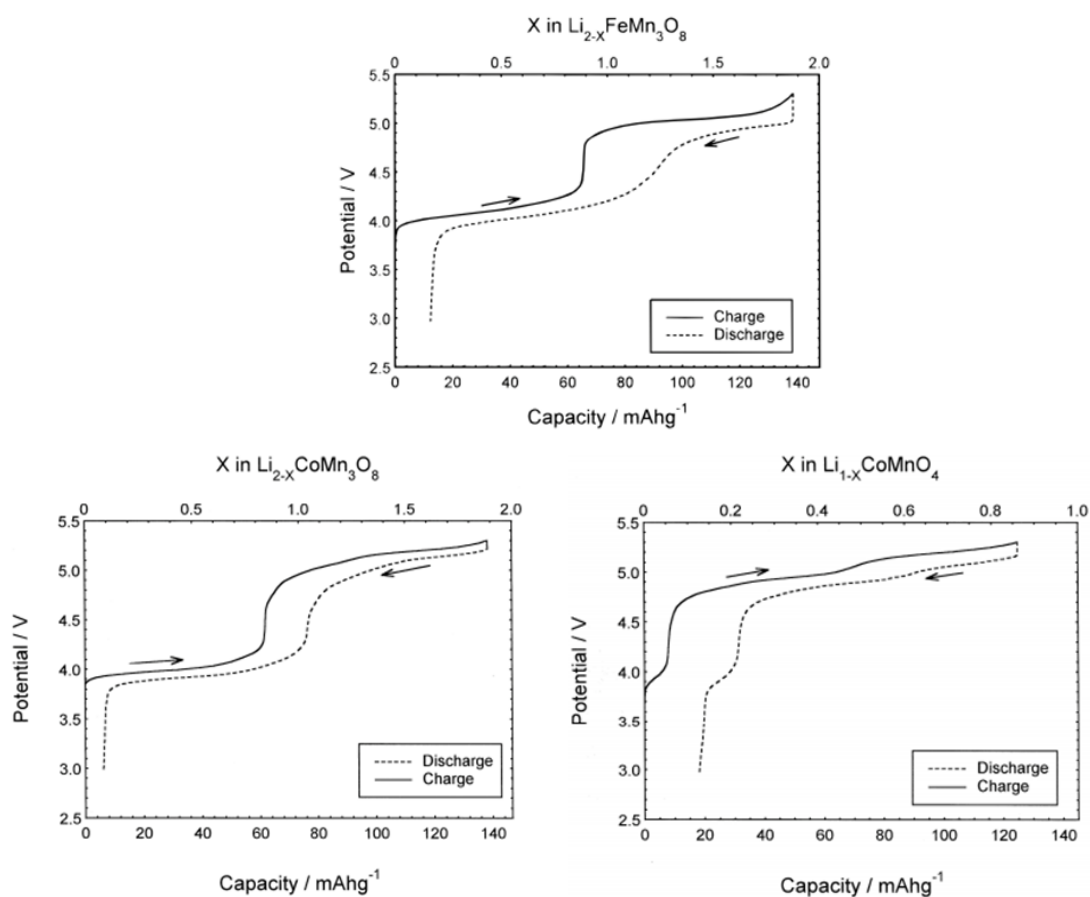


Figure 25 : Profils de charge/décharge entre 3 V et 5,2 V vs Li^+/Li de $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$, $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$ et LiCoMnO_4 , LiPF_6 (1M) dans PC, d’après Kawai et al.¹⁸³

De nombreuses autres spinelles opèrent à une tension supérieure à 4,5 V vs Li^+/Li , mais lors de la décharge, 2 plateaux sont observés : le premier à basse tension étant dû à l’oxydation des ions Mn, le second correspondant à l’oxydation de l’autre métal. Ceci résulte en une tension de décharge moyenne, malgré la présence d’un plateau très élevé.

Chapitre I – Etat de l’art

La seule exception est $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ qui, préparé correctement, donne un seul plateau de décharge pouvant aller jusqu’à 4,7 V vs Li^+/Li ^{184,185,186}, pour une capacité d’environ 130 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ¹⁸⁷. Ce plateau élevé est dû au couple $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$ et permet même de monter jusqu’à 4,8 V vs Li^+/Li ¹⁸⁸.

En plus d’excellentes performances électrochimiques, ce matériau ne se décompose qu’au-dessus de 250°C avec un dégazage d’oxygène, ce qui en fait un composé sûr.

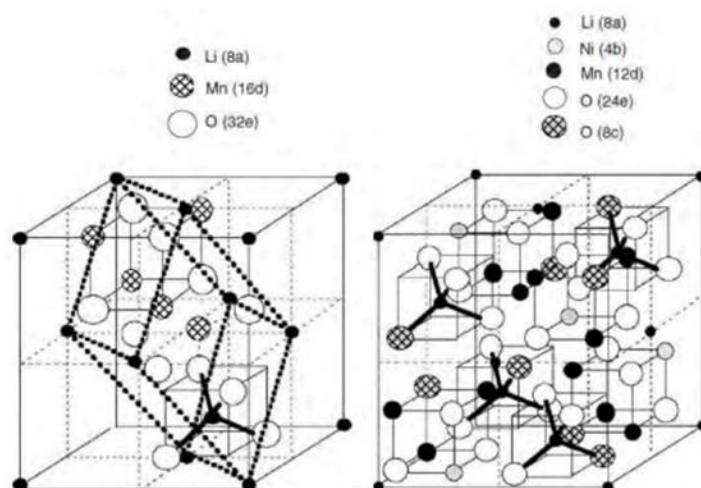


Figure 26 : Représentation cristallographique de $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, d’après Amdouni et al.¹⁸⁹

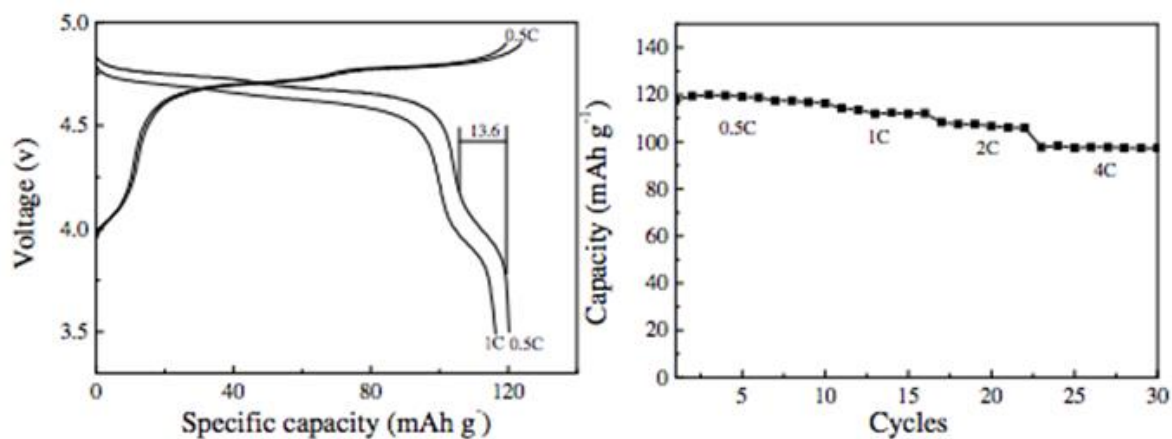


Figure 27 : Profils de charge/décharge entre 3 V et 4,9 V vs Li^+/Li , LiPF_6 (1M) dans EC/DMC (1:1), de $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, d’après Chen et al.¹⁹⁰

Bien que présentant une capacité plus faible que les oxydes lamellaires, les spinelles sont tout de même de très bons candidats comme matériaux de cathode, notamment en raison de leur potentiel élevé, du bas coût et de la non-toxicité du manganèse.

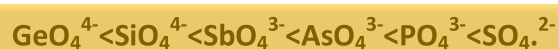
De nombreux travaux ont donc cherché à optimiser ce matériau tant du point de vue de sa stabilité ou de sa perte de capacité après cyclage par de nombreuses techniques, ce qui en fait un matériau très utilisé dans le véhicule électrique et en particulier chez Renault.

I.3.3.6 Phases polyanioniques

Après avoir développé des oxydes lamellaires présentant un plateau de décharge moyennement élevé et de grandes capacités, puis des spinelles haute tension à plus faible capacité, la communauté scientifique s’est penchée ces quinze dernières années sur les structures polyanioniques après les travaux préliminaires de Padhi, Goodenough et al. ^{191,192}, notamment sur LiFePO₄.

Un polyanion a comme formule chimique XO_zⁿ⁻, avec X=S, P, Si, B... La liaison covalente X-O à l’intérieur du polyanion est très forte et induit une polarisation de la liaison métal-oxygène par effet inductif ^{193,194,195}, ce qui abaisse l’énergie d’oxydoréduction du couple du métal de transition lié au polyanion ¹⁹⁶. Plus X est électro-négatif, plus la liaison X-O est forte et plus le potentiel du métal de transition sera élevé.

On peut alors classer théoriquement les polyanions selon leur potentiel avec des calculs ab-initio, ordre qui a ensuite été vérifié expérimentalement :



Les matériaux polyanioniques présentent une masse molaire supérieure aux oxydes correspondant, ce qui réduit leur capacité théorique, mais présente tout de même plusieurs avantages, surtout si l’on réduit ce phénomène en choisissant les éléments les plus légers comme P, S et Si :

- leur structure ouverte en trois dimensions (3D) est très stable, ce qui conduit à une très bonne cyclabilité ;
- la nature du polyanion permet d’augmenter le potentiel redox du couple du métal de transition ;
- une grande variété d’arrangements peut être synthétisée, le domaine à explorer reste encore très vaste ;
- le coût de ces matériaux peut potentiellement être moins élevé, notamment pour les sulfates et les phosphates, et ils sont moins touchés par le dégazage de l’oxygène à températures élevées par rapport aux oxydes ou spinelles correspondants ^{197,198}, ce qui en fait des matériaux prometteurs pour les accumulateurs Li-ion, notamment dans le domaine du véhicule électrique.

Goodenough avait déjà prévu l’intérêt de ces structures pour augmenter le potentiel redox du couple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ et le faire évoluer de 3,0 V vs Li^+/Li dans $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ à 3,6 V vs Li^+/Li pour $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ¹⁹⁹, ouvrant la voie à de nombreuses études sur des polyanions différents.

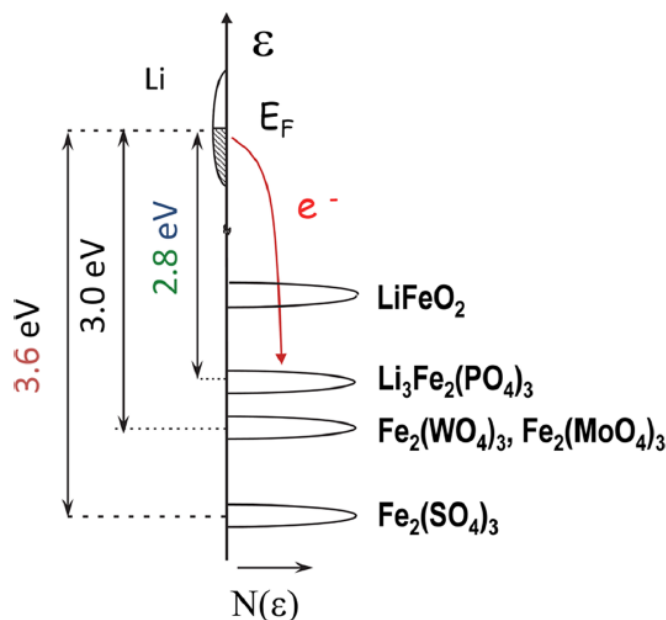


Figure 28 : Différences de potentiels redox entre plusieurs composés d’insertion au fer, d’après Croguennec et Masquelier²⁰⁰

Selon la méthode de synthèse, un matériau polyanionique peut adopter plusieurs structures, généralement anti-NASICON, monoclinique $P_{21/n}$ ou orthorhombique P_{can} .

Depuis 1976, la structure NASICON fait l’objet de recherches intenses en raison de la rapidité du transport ionique. Les caractéristiques du NASICON sont d’avoir un large espace interstitiel dans une structure 3D très covalente, une grande souplesse de la maille face aux variations de volume et des couloirs tridimensionnels favorables à la migration des ions Li^+ et Na^+ .

Bien que l’assemblage entre les octaèdres MO_6 et les tétraèdres XO_4 génère une conductivité ionique rapide, aucune délocalisation électronique M-O-M n’est possible structurellement, ce qui se traduit en une très faible conductivité électronique. La plupart de ces matériaux sont d’ailleurs colorés, synonyme de cette faible conductivité.

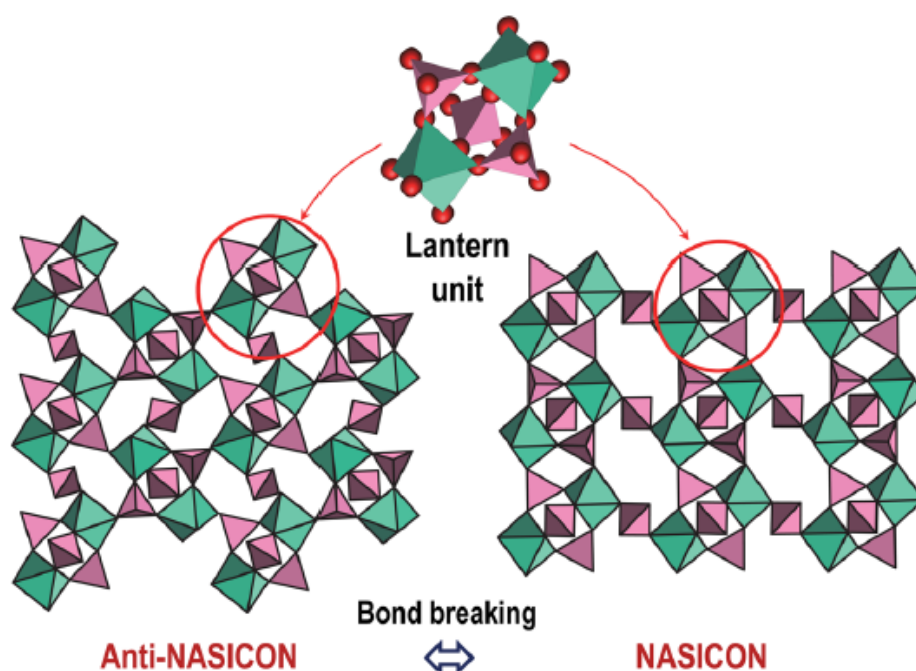


Figure 29 : Structures NASICON et anti-NASICON, où les tétraèdres XO_4 sont représentés en rose et les octaèdres MO_6 en vert, d’après Croguennec et Masquelier²⁰⁰

Après avoir beaucoup étudié les matériaux de formule générale $(Na/Li)_3M_2(XO_4)_3$, que ce soit avec le couple Ti^{4+}/Ti^{3+} , Fe^{3+}/Fe^{2+} ou encore $V^{(n+1)+}/V^{n+}$, les études se portent de nos jours plutôt sur les matériaux de formule $LiMPO_4$, basés sur les structures olivines, notamment depuis que Padhi et al.^{196,201} ont montré l’insertion réversible de Li^+ dans $LiFePO_4$ à 3,5 V vs Li^+/Li .

$LiFePO_4$ possède donc une structure olivine, où l’oxygène forme une maille hexagonale distordue et dans laquelle les ions Li^+ et Fe^{2+} occupent une moitié des sites octaédriques et P^{5+} un huitième des sites tétraédriques. La distance entre les ions Fe et O est plus grande que pour un octaèdre FeO_6 classique, les répulsions électrostatiques entre Fe et P affaiblissent cette liaison et sont donc à l’origine de l’augmentation du potentiel.

Ce n’est cependant qu’en 2001 qu’Armand et al. rendirent une quelconque utilisation dans un accumulateur possible, grâce à l’enrobage de ce matériau dans un revêtement en carbone qui augmenta suffisamment la conductivité électronique de l’électrode²⁰². Suivirent des années d’étude de ce matériau, de la réduction de la taille des particules au revêtement de carbone plus performant, en passant par l’amélioration de la stabilité thermique et la substitution d’une partie du fer par du manganèse ou du cobalt²⁰³ afin d’augmenter la densité énergétique. Les voies de synthèse de ces matériaux se sont multipliées, que ce soit par voie solide ou en solution, de même que les techniques de revêtements.

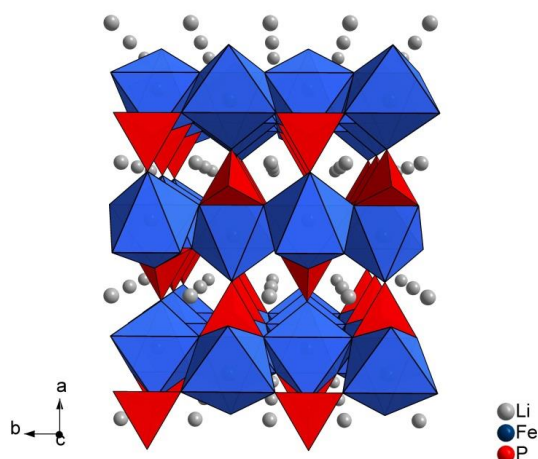


Figure 30 : Structure de LiFePO_4 de type olivine, où les tétraèdres PO_4 sont représentés en rouge et les octaèdres FeO_6 en bleu, d’après Molenda et Molenda²⁰⁴

Suivant les travaux réalisés sur ce matériau, d’autres familles de compositions et de structures polyanioniques ont vu le jour, notamment des phosphates hydratés^{205,206}, des diphosphates^{207,208}, des silicates^{209,210,211} et des borates^{212,213}.

Parmi les plus notables, on peut citer $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ qui, malgré une capacité théorique plus faible d’environ 140 mAh.g^{-1} , présente une forte diffusion ionique, probablement accélérée par les molécules d’eau présentes²¹⁴.

Les formules $\text{Li}_x\text{MX}_2\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Fe}, \text{V}, \text{Mn}$), qui sont certes pénalisées par une masse molaire très importante mais qui ont des arrangements de structures ainsi que des mécanismes d’insertion du lithium intéressants, sont également très étudiées^{215,216} : $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ opère à 3,5 V par rapport à Li^+/Li ²¹⁷, les calculs théoriques prévoyant l’extraction du second lithium au-delà de 5 V²¹⁸. Un plateau moyen à 4,9 V a également été vérifié expérimentalement pour $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ mais encore une fois, les études sont limitées par la fenêtre de l’électrolyte et la capacité n’est pas satisfaisante en décharge.

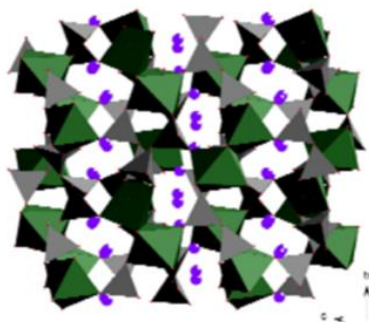


Figure 31 : Structure de $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$: atomes de lithium en violet, tétraèdres PO_4^{3-} en gris et octaèdres FeO_6 en vert, d’après Croguennec et Masquelier²⁰⁰

Chapitre I – Etat de l'art

Les silicates Li_2MSiO_4 sont également une alternative sérieuse en raison de leur faible coût et de la possibilité théorique d'extraire 2 ions lithium par formule unitaire. Dans $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, le premier lithium est extrait à environ 3V, et le deuxième lithium a un potentiel d'extraction théorique de 4,7 V vs Li^+/Li , mais des distorsions ont lieu dans la maille et empêchent toujours une quelconque réversibilité à haut potentiel. De plus, ces matériaux ont une conductivité intrinsèque tellement faible que la plupart des données électrochimiques ont été reportées à plus de 60°C.

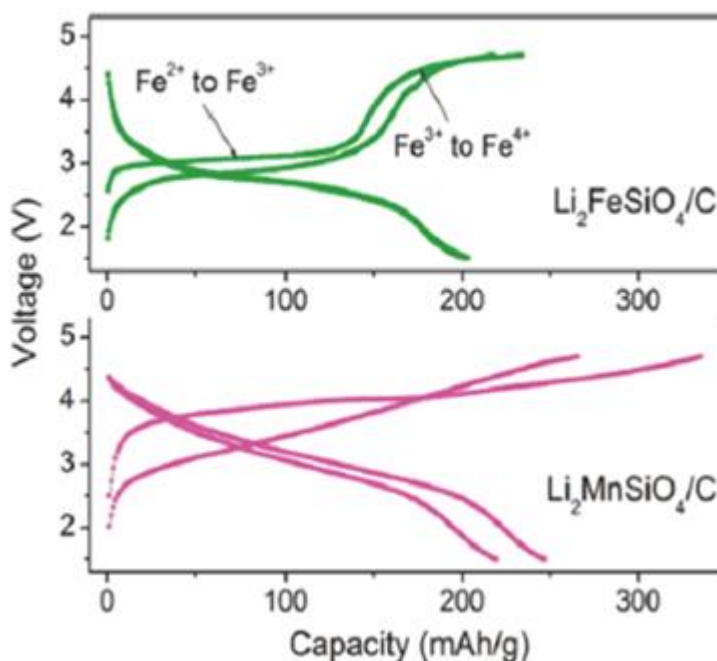


Figure 32 : Profils de charge/décharge entre 1,5 V et 4,5 V de Li_2MSiO_4 pour M=Fe, Mn, LiPF_6 (1M) dans un mélange DEC-EC (1:1), d'après Muraliganth et al.²¹⁹

Les borates n'ont vu le jour qu'il y a une dizaine d'années et ont été étudiés afin de pouvoir augmenter la capacité théorique des matériaux polyanioniques en diminuant leur masse. Des capacités réversibles très faibles ont été mises en évidence, avec un potentiel autour de 3,0 V pour $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ par rapport à Li^+/Li ²²⁰. Les voies de synthèses s'améliorent néanmoins et LiFeBO_3 a montré récemment une capacité supérieure à 190 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ pour 1 Li par Fe²²¹.

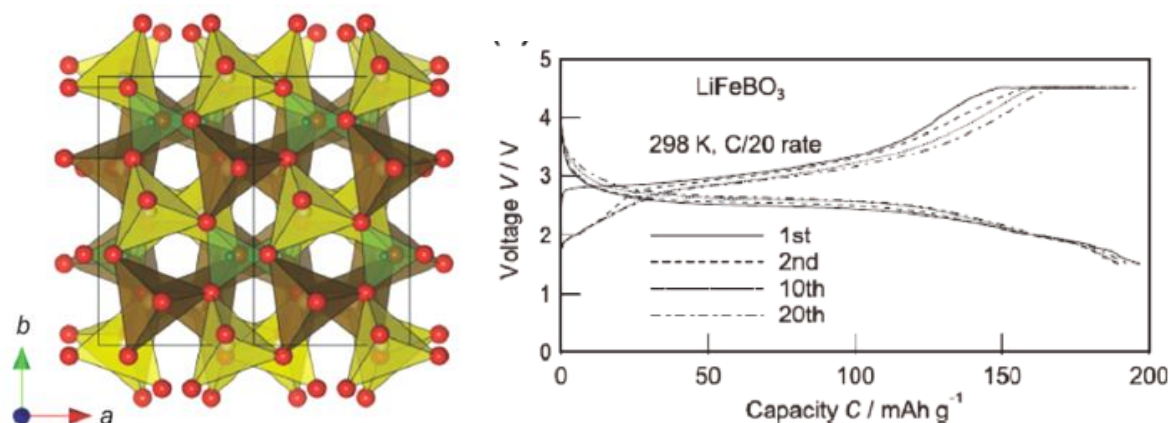


Figure 33 : Structure et performances électrochimiques à C/20 entre 1,8 V et 4,2 V vs Li⁺/Li de LiFeBO₃, d'après Yamada et al.²¹³ et Seo et al.²²²

Derniers nés de cette famille de matériaux polyanioniques, les (oxy/hydroxy/fluoro)-phosphates et/ou sulfates semblent les candidats les plus prometteurs pour des matériaux d'électrode positive d'accumulateur Li-ion. Ces compositions découlent des travaux menés sur les tavorites LiVPO₄F et LiFeSO₄F et sont de formule Li_xMXO₄Y avec M= Metal de Transition, X= P ou S, et Y=O, OH, F.

La nature inductive du fluor a pour effet d'augmenter encore un peu plus le potentiel d'intercalation du lithium²²³ et la structure tavorite mène à de grandes vitesses de diffusion du lithium selon un chemin unidimensionnel.

Ces différents matériaux sont analysés plus en détail dans les chapitres II et III.

I.3.4 Conclusion sur les matériaux d'électrodes positives à haut potentiel

Au cours de cette recherche sur les matériaux d'électrode positive à haut potentiel, trois catégories se distinguent. Tout d'abord, les composés de type Li-rich, oxydes lamellaires présentant un excès de lithium, ont montré des potentiels d'intercalation supérieurs à 4 V couplés à une assez grande capacité.

Ensuite, les spinelles dopées LiM_xMn_{2-x}O₄ avec M= Métal de Transition ont montré des plateaux de potentiel encore plus élevés, allant même au-delà de 5 V, mais la présence d'un autre plateau à bas potentiel diminue la tension moyenne d'intercalation.

Ces deux premières catégories de matériaux sont extrêmement étudiées.

La jeune famille des composés d'insertion polyanioniques présente quant à elle comme avantages le faible coût des matériaux, leur stabilité et le potentiel d'extraction du lithium plus élevé en raison d'un effet inductif important. Cette famille de matériaux va particulièrement nous intéresser, notre but étant de monter au plus haut potentiel possible.

Ces structures semblent diverses mais très stables et permettent d’exploiter au maximum le potentiel d’oxydoréduction d’un couple de métal de transition.

Nous sommes conscients que la faible conductivité électronique sera un inconvénient mais il est possible de passer outre moyennant un bon revêtement conducteur et une optimisation de la taille de grains et de la morphologie, en s’inspirant notamment des travaux réalisés sur LiFePO_4 .

I.5 Chimie du cuivre

I.5.1 Choix du couple $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$

Le couple du métal de transition choisi régit le potentiel d’intercalation du lithium dans les matériaux d’électrode : plus le potentiel du couple du ou des métaux de transition est élevé pour un même degré d’oxydation, plus la tension moyenne d’intercalation a de chances de l’être également s’il s’agit du même type de composé.

De nombreux couples de métaux de transition ont été étudiés pour des électrodes positives d’accumulateur lithium-ion. Parmi les métaux de transition de la 4^{ème} période, le fer est populaire pour son faible coût et son impact négligeable sur l’environnement comme sur la santé, mais ne permet pas d’atteindre un potentiel supérieur à 4V environ. Le manganèse, également peu coûteux et non nocif, se distingue surtout à travers les structures spinelles susceptibles de monter à haut potentiel mais devant être stabilisées ou améliorées par l’introduction d’autres éléments de transition comme le nickel, par exemple. Ce dernier présente de sérieux problèmes de cyclabilité en l’absence d’autres cations. Le cobalt permet également de monter à de hauts potentiels, mais il reste une ressource chère et un élément très toxique, particulièrement sous sa forme nanoscopique. Plusieurs autres métaux comme le chrome, le titane ou le vanadium ont également donné des matériaux avec des performances électrochimiques intéressantes. En revanche, il existe très peu de structures au cuivre ayant montré une réversibilité du lithium, encore moins à haut potentiel.

Face à ce constat, nous avons décidé de travailler avec le couple ayant le potentiel le plus élevé des métaux de transition de la 4^{ème} période, à savoir le couple du cuivre $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ (**Figure 34**).

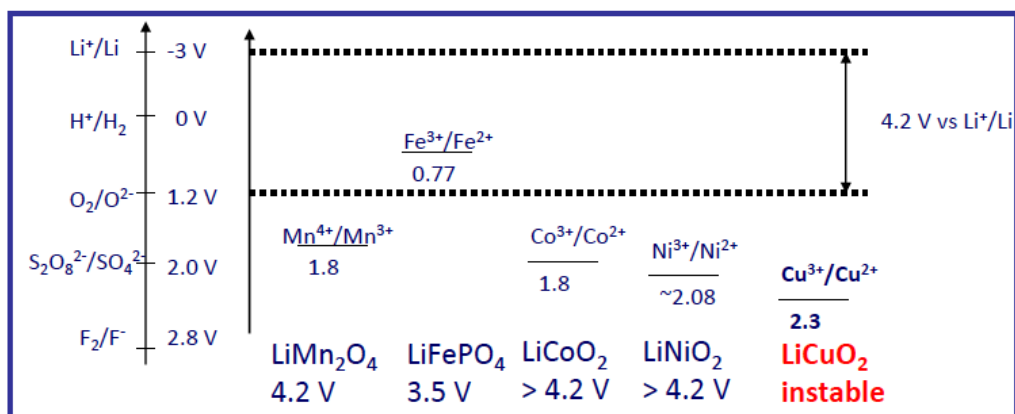


Figure 34 : Potentiels d’oxydoréduction des principaux couples de métaux de transition utilisés dans les batteries Li-ion (vs. ESH et vs. Li⁺/Li)

Ceci n’est pas sans risque. En effet, l’effet Jahn-Teller des phases comportant Cu²⁺ peut laisser prévoir une synthèse délicate, des structures déformées et une réversibilité de l’insertion du lithium difficile. Afin de pallier ces problèmes, nous comptons sur l’apport des groupements polyanioniques qui peuvent stabiliser les phases en raison de leur taille et de l’effet inductif évoqué.

1.5.2 L’effet Jahn-Teller

L’effet Jahn-Teller, ou distorsion Jahn-Teller, décrit la distorsion de la géométrie des molécules non-linéaires dans certaines situations. Elle a été proposée par Hermann Arthur Jahn et Edward Teller, qui ont démontré que toute molécule non-linéaire possédant un niveau électronique fondamental dégénéré subit une distorsion géométrique qui lève cette dégénérescence, ce qui a pour effet de diminuer l’énergie totale de la molécule (**Figure 35**).

Cet effet est notamment observé dans les complexes octaédriques de certains métaux de transition hexacoordonnés. En particulier, le cuivre (II), le chrome (II) et le manganèse (III). Placées dans un champ de ligands octaédrique, les cinq orbitales d dégénérées d’un métal de transition se subdivise en deux groupes d’orbitales, t_{2g} (d_{xy} d_{xz} et d_{yz}) non-liantes et e_g^{*} (d_{x²-y²} et d_{z²}) anti-liantes. Les orbitales t_{2g} sont triplement dégénérées tandis que les orbitales e_g^{*} sont doublement dégénérées. L’ion Cu²⁺ étant de configuration d⁹, le niveau e_g^{*} contient trois électrons dont l’un n’est pas apparié, l’électron célibataire peut se placer indifféremment dans l’une ou l’autre des orbitales d_{x²-y²} ou d_{z²}, conduisant à l’existence d’un niveau fondamental de symétrie E_g dégénéré, ce qui donne lieu à l’effet Jahn-Teller. Ce type de complexe va subir une distorsion le long d’un des axes de symétrie quaternaire, ce qui a pour effet de lever la dégénérescence orbitale et de diminuer l’énergie totale du complexe. Cette distorsion se manifeste généralement par une élongation des distances

métal-ligand le long de l'axe z, mais peut occasionnellement provoquer un raccourcissement de cette liaison. Lorsque ce type de distorsion se produit, cela a pour effet de diminuer la répulsion électrostatique entre le doublet électronique du ligand, qui est une base de Lewis, et les électrons du métal central possédant une composante selon l'axe z, diminuant ainsi l'énergie du complexe.

Cet effet est particulièrement marqué pour le cuivre Cu^{2+} , en raison de l'orbitale moléculaire anti-liante qui se retrouve ainsi stabilisée. Nous pouvons donc attendre de grandes distorsions des structures habituellement observées avec les autres métaux de transition.

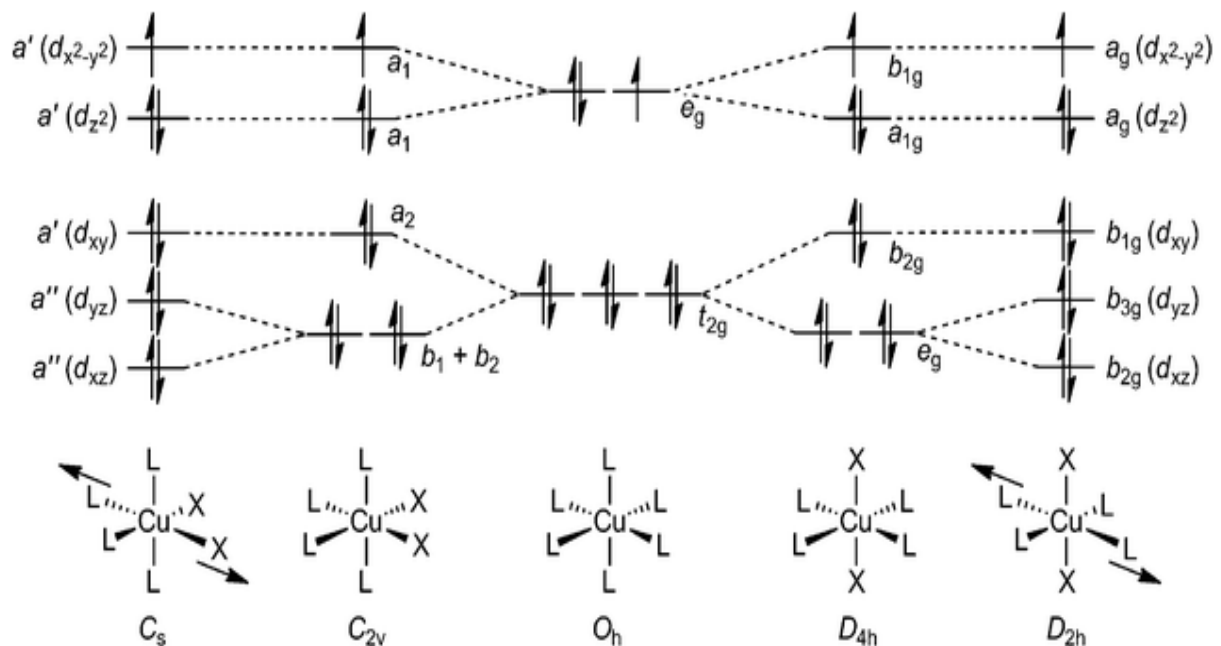


Figure 35 : Effet Jahn-Teller et distorsion de la maille, d'après Halcrow²²⁴

I.5.3 Matériaux d'insertion au cuivre

Les principaux travaux relatant des phases au cuivre concernent des matériaux pour batteries primaires. Il existe très peu de publications traitant du cuivre comme métal de transition pour un matériau d'électrode positive pour batterie Li-ion, ceci étant très certainement dû à la difficulté de synthétiser des phases stables lors de l'insertion et l'extraction du lithium, notamment en raison de l'effet Jahn-Teller du cuivre évoqué précédemment. Néanmoins nous ne prétendons pas faire ici un compte-rendu exhaustif mais présenter les travaux les plus significatifs.

Les premiers matériaux reportés traitaient des couples de bas degrés d'oxydation du cuivre (degré d'oxydation inférieur ou égal à 2).

Le premier exemple significatif n’est autre que le « simple » système Li-Cu, avec du cuivre métallique comme cathode²²⁵ (Figure 36). Un pic cathodique vers 3 V vs Li^+/Li est observé, pour une capacité de 843 mAh.g^{-1} . Si cette capacité est effectivement élevée, en raison de la présence de deux composés métalliques, ce faible potentiel vient du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ et non pas du couple $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$.

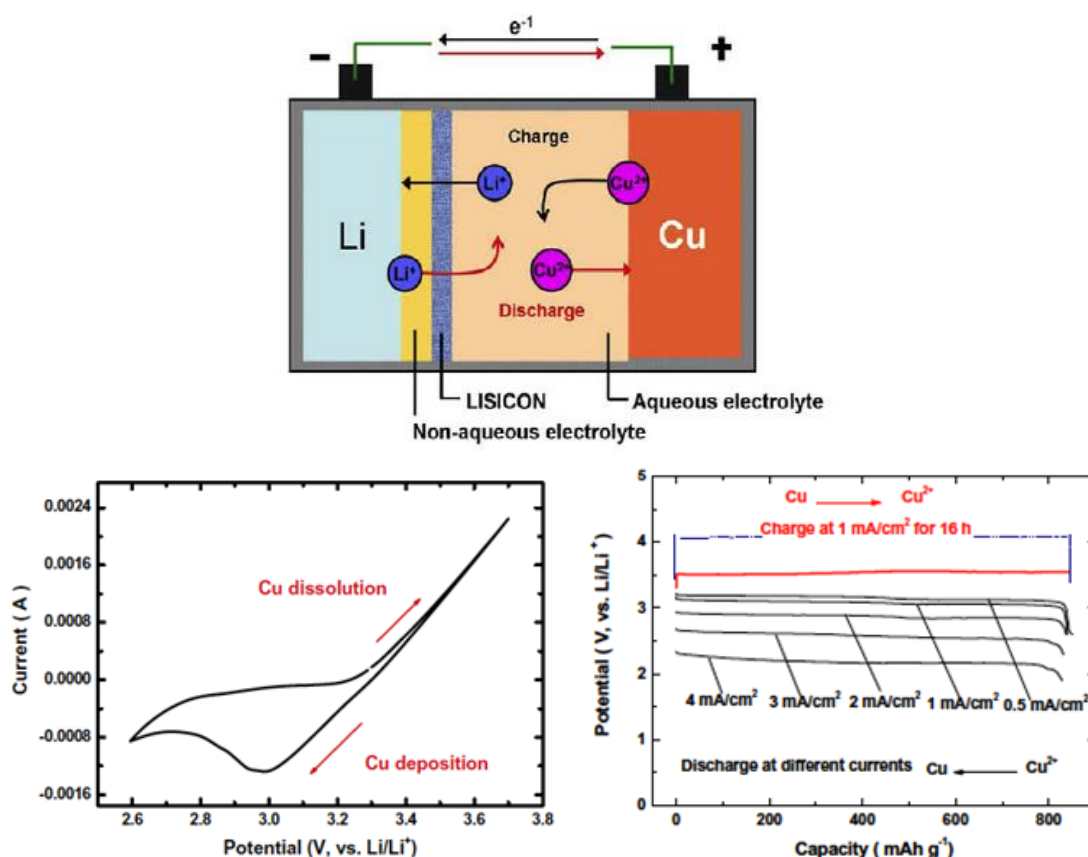


Figure 36 : Schéma et performances électrochimiques du système Li/Cu, LiClO_4 (1M) dans un mélange EC-DMC (1 :1), d’après Wang et al.²²⁵

Quelques travaux traitent de l’étude de sulfures de cuivre. Exnar et al.²²⁶ ont par exemple mis au point une électrode de sulfure de cuivre²²⁶ qui délivrait un plateau moyen de 1,8 V vs Li^+/Li pour une capacité d’environ 60 mAh.g^{-1} , en travaillant sur le couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ (Figure 37).

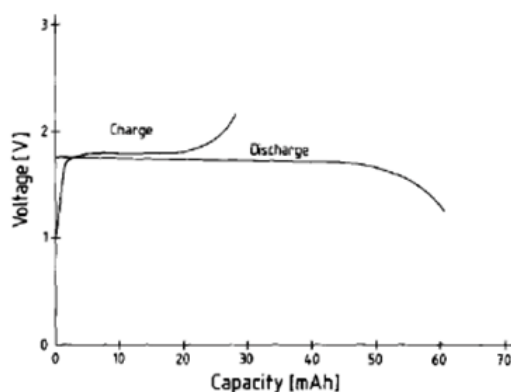


Figure 37 : Performances électrochimiques du système Li/CuS à courant constant de 0,1 mA, LiCF₃SO₃/1,3-dioxolane, d’après Exnar et al.²²⁶

Bien plus tard, en 2012, un film de Cu₂S recouvrant une électrode du cuivre après une synthèse hydrothermale fut mis au point²²⁷ et montra de bonnes performances de cyclage, bien que le plateau moyen de tension ne soit pas augmenté pour autant et le couple à l’origine de cette activité n’étant toujours pas celui désiré (Figure 38).

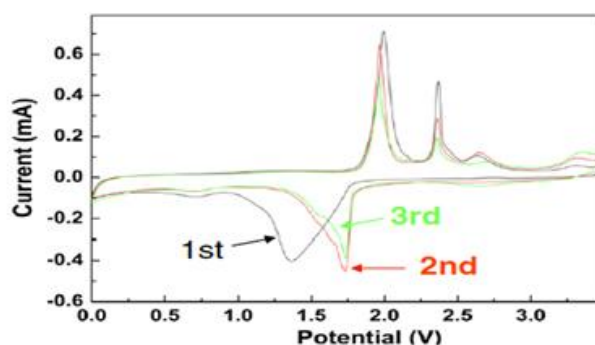


Figure 38 : Voltampérométrie cyclique du système Li/Cu₂S entre 0 V et 3,5 V, 0,5 mV/s, LiPF₆ (1M) dans un mélange EC/DMC/DEC (1:1:1), d’après Ni et al.²²⁷

En ce qui concerne les oxydes de cuivre, quelques publications d’il y a entre 20 et 30 ans proposent de travailler avec CuO²²⁸ et CuO dopé avec du Li²²⁹, pour une tension nominale d’1,5 V vs Li⁺/Li et avec comme produits de dégradation Cu₂O et Li₂CuO₂. Encore une fois, le couple Cu²⁺/Cu⁺ entre en jeu.

Certaines équipes ont également tenté de travailler sur le couple Cu³⁺/Cu²⁺ dans des oxydes.

Prakash et al. tentèrent notamment en 2005 de faire cycliser Li₂CuO₂ et LiCuO₂ synthétisé électrochimiquement à partir de ce dernier²³⁰, mais ces deux phases sont instables à l’air et se transforment facilement en CuO et en sels de lithium.

Les transformations $\text{LiCuO}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{CuO}_2$ font intervenir 3 types de phase différents : $\text{Li}_{1+y}\text{CuO}_2$, $\text{Li}_{1.5}\text{CuO}_2$ et $\text{Li}_{2-z}\text{CuO}_2$ et les cyclages mènent à une forte diminution de la capacité, à l'exception de la transition $\text{LiCuO}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_{1.5}\text{CuO}_2$. Bien que Li_2CuO_2 ait une plus grande capacité de rétention au cours du cyclage que LiCuO_2 , sa capacité moyenne est bien plus faible que celle de l'état chargé initial (100 mAh.g^{-1} contre 190 mAh.g^{-1}).

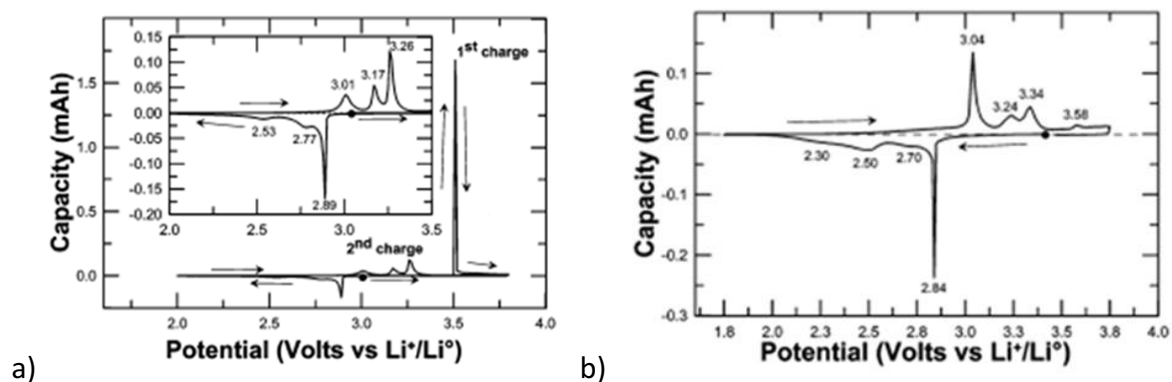


Figure 39 : Courbes chronopotentiométrique de $\text{Li}_2\text{CuO}_2/\text{Li}$ entre 2 V et 3,6 V vs Li^+/Li (a) et LiCuO_2/Li entre 1,8 V et 3,8 V vs Li^+/Li (b), LiPF_6 (1M) dans un mélange EC/DMC (1:1), d'après Prakash et al.²³¹

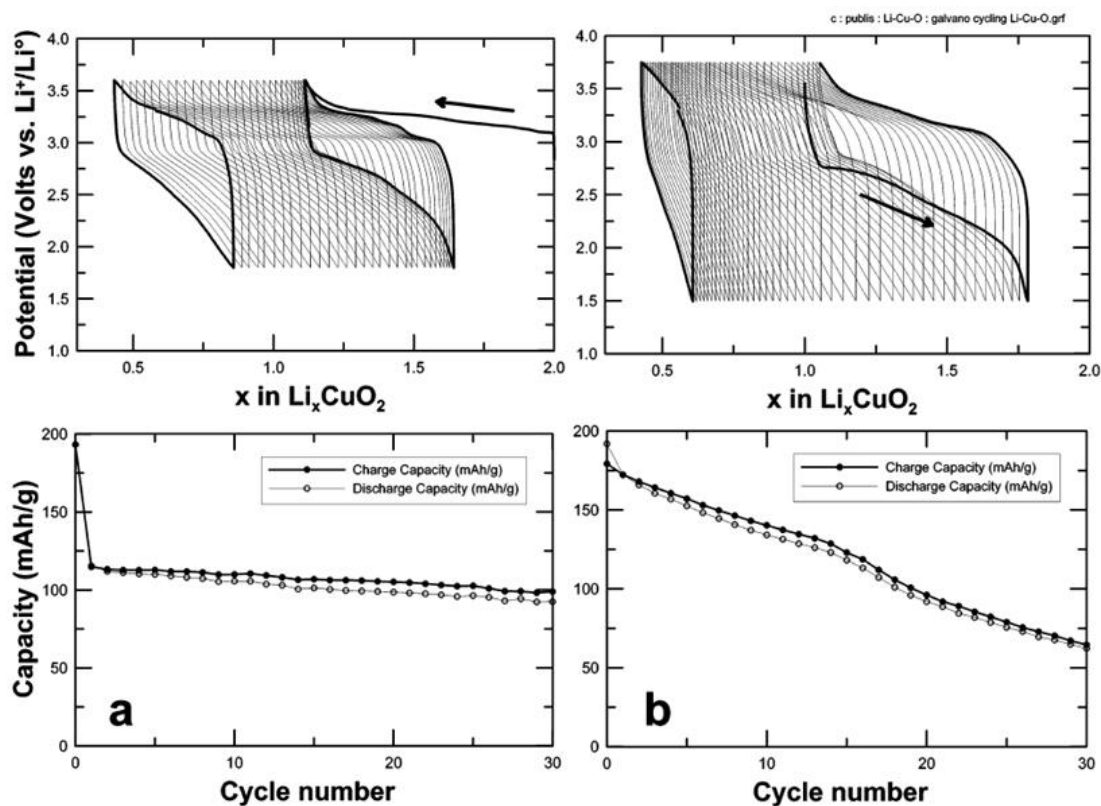


Figure 40 : Cyclage galvanostatique de $\text{Li}_2\text{CuO}_2/\text{Li}$ entre 1,8 et 3,6 V vs Li^+/Li (a) et LiCuO_2/Li entre 1,5 V et 3,7 V vs Li^+/Li (b) (1Li/5h) et évolution de la capacité au cours du cyclage correspondant, LiPF_6 (1M) dans un mélange EC/DMC (1:1), d'après Prakash et al.²³¹

Bien qu’un matériau d’électrode positive faisant intervenir Cu^{2+} fut donc étudié en oxydation, aucune activité à haut potentiel n’a été reportée à ce jour pour un oxyde dont le métal de transition principal serait le cuivre et faisant intervenir le couple $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$.

Certains travaux ont alors consisté à **substituer des oxydes de métaux de transition par du cuivre** afin d’essayer d’augmenter le potentiel.

On trouve ainsi du cuivre dans certains travaux sur des oxydes de vanadium dopés²³². On peut notamment citer les xérogels $\text{Cu}_x\text{Fe}_y\text{V}_2\text{O}_5$, dans lesquels le cuivre et le fer vont améliorer la conductivité de V_2O_5 , augmenter la valeur du plateau de tension et de la capacité²³³ ou encore les phases $\text{Cu}_x\text{Li}_3\text{VO}_8$, où le cuivre permet uniquement d’améliorer la conductivité électronique²³⁴. Plus récemment, l’équipe d’Ein-Eli a mis au point des électrodes de CuV_2O_6 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$, et $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ pour des batteries haute température mais néanmoins potentiellement à haute tension ($> 3 \text{ V}$)²³⁵.

Du côté du cas particulier des spinelles, largement étudiées et dopées ou substituées par d’autres métaux de transition que le manganèse, on trouve bien évidemment quelques études sur le cuivre. L’étude notable dans ce domaine est néanmoins celle d’Ein-Eli et al. qui mirent au point des composés de formule $\text{LiNi}_x\text{Cu}_{0,5-x}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ montant à haut potentiel, entre 4,6 V et 4,9 V vs Li^+/Li ^{236,237}. Si le cuivre permet bien d’augmenter le plateau de tension, son ajout abaisse en revanche la capacité, ce qui semble limiter les performances de ces matériaux pour le moment.

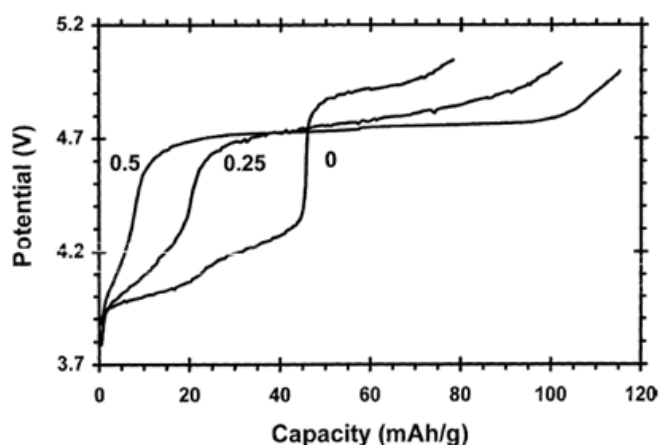


Figure 41 : Profils de charge de $\text{LiNi}_x\text{Cu}_{0,5-x}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ à $0,1 \text{ mA/cm}^2$ entre 3,7 V et 5 V vs Li^+/Li , LiPF_6 (1M) dans un mélange EC/DMC (1:1), pour $x=0, 0,25$ et $0,50$, d’après Ein-Eli et al.²³⁶

Cathode material	Potential (V) plateau's in the 4–5 V region		Discharge capacity (mAh/g)		Capacity in the 3 V region ^a
			3.3–4.5 V	4.5–5.2 V	
LiCu _{0,5} Mn _{1,5} O ₄	4.15	4.9	47	24	61
LiCu _{0,25} Ni _{0,25} Mn _{1,5} O ₄	4.10	4.75	21	79	57
LiNi _{0,5} Mn _{1,5} O ₄	4.10	4.6	12	105	54

^a Capacity measured at the fifth cycle.

Tableau 2 : Caractéristiques électrochimiques de LiNi_xCu_{0,5-x}Mn_{1,5}O₄ pour x=0, 0,25 et 0,50, d’après Ein-Eli et al.²³⁶

Le dopage d’oxydes lamellaires ou de spinelles par le cuivre ne permet pas d’exploiter pleinement le potentiel du couple Cu³⁺/Cu²⁺ et même s’il semble augmenter le potentiel de la spinelle LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄, l’activité électrochimique ne dépend pas directement de ce couple mais des deux autres métaux de transition.

Par conséquent, il est intéressant d’aller voir les études du côté des phases polyanioniques. Quelques travaux ont été reportés sur le dopage de ces phases. Parmi elles, le dopage de LiFePO₄ qui selon la stœchiométrie peut donner une tension et une capacité légèrement plus élevées^{238,239}, mais ne faisant pas intervenir le couple du cuivre.

Enfin, et cette partie concerne le plus cette étude, on trouve quelques exemples de phases polyanioniques au cuivre dans la littérature.

Le germanate de cuivre CuGeO₃ a été étudié en insertion par Patoux²⁴⁰ mais le phénomène est non réversible et fait intervenir le couple Cu²⁺/Cu⁰, pour un plateau a une valeur d’environ 1,9 V.

Ce composé rejoint une famille assez nombreuse regroupant des matériaux de batteries primaires tels que Cu(PO₃)₃ CuP₂O₇ ou encore CuO. Si les capacités atteintes peuvent être assez élevées (jusqu’à 600 mAh.g⁻¹), ces batteries ne sont pas réversibles et le potentiel reste en dessous de 3,5 V vs Li⁺/Li, faisant intervenir plusieurs couples du cuivre mais pas Cu³⁺/Cu²⁺.

Plus récemment, on trouve des travaux sur les sulfates CuSO₄ et CuSO₄.5H₂O et qui font intervenir le couple Cu²⁺/Cu⁰ pour un potentiel légèrement supérieur à 3 V. Bien que prometteurs, ces travaux ne sont pas significatifs dans la recherche de phases insérant du lithium à haut potentiel.

De même, l’hydroxysulfate Cu₄(OH)₆SO₄ présente une très grande capacité mais un plateau de décharge moyen d’environ 1,6 V. Ces travaux sont détaillés dans le chapitre III.

Tous ces matériaux sont reportés sur la **Figure 42**.

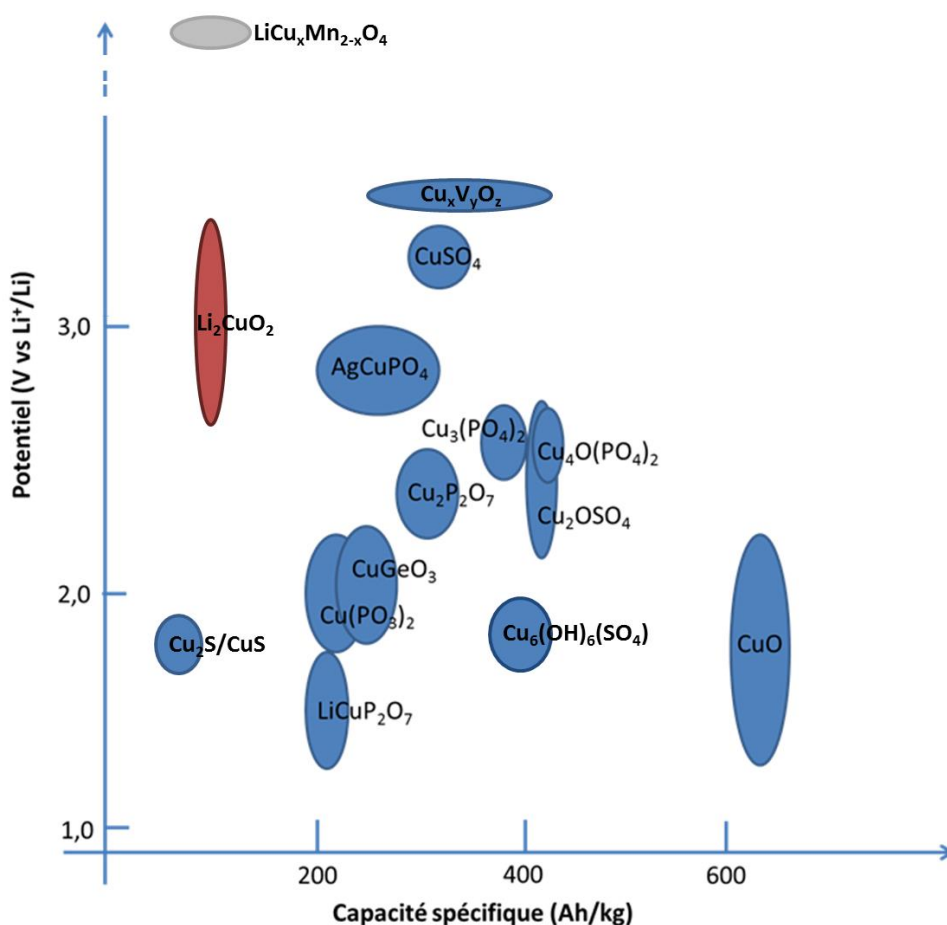


Figure 42 : Classification de matériaux d’électrode à base de cuivre pour les batteries (primaires et secondaires) au lithium, complété d’après Patoux²⁴⁰. Les batteries primaires faisant intervenir les couples $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ et $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ sont représentées en bleu, les matériaux de batteries secondaires en rouge (couple $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$) et en gris (pas d’intervention d’un couple de cuivre)

1.5.4 Conclusion sur le cuivre

Le couple $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ du cuivre semble particulièrement adéquat afin d’atteindre de haut potentiels. Cependant, en raison de l’effet Jahn-Teller fort attendu sur l’ion Cu^{2+} , aucune activité électrochimique réversible faisant intervenir ce couple n’a été reportée sur un matériau, vis-à-vis d’une quelconque insertion du lithium.

L’oxyde étant instable, on compte sur les structures polyanioniques afin de synthétiser un matériau prouvant la possibilité d’une insertion réversible à haut potentiel dans ce genre de composés.

Plus détaillée dans les chapitres II et III, la littérature sur les phosphates et les sulfates de métaux de transition lithiés sera une réelle source d’inspiration pour cette étude.

I.6 Conclusion

Renault a choisi de s’engager et de développer une gamme de véhicules électriques n’émettant aucun gaz à effet de serre lors de leur utilisation. Ces véhicules ont été rendus possibles par l’émergence de nouvelles technologies dans le stockage électrochimique de l’énergie et en particulier dans le domaine des accumulateurs Li-ion.

Bien que n’étant que des dispositifs de stockage de transition, en attendant la levée des verrous technologiques des piles à combustibles ainsi que des accumulateurs Li-S et Li-air, il est nécessaire de développer les systèmes Li-ion afin de conférer aux véhicules une plus grande autonomie, un moindre coût et une plus grande durabilité, le tout en maximisant la sûreté.

Lorsque l’on s’intéresse aux batteries des véhicules électriques, on s’aperçoit que le pack qui les compose est constitué de différents éléments dont la matière active, à savoir les électrodes positive et négative, ainsi que l’électrolyte. Ces derniers sont primordiaux et c’est sur eux qu’il faut le plus travailler afin d’optimiser les performances électrochimiques de l’ensemble, à savoir la tension moyenne et la capacité des cellules.

Parallèlement au développement d’électrodes négatives à grande capacité, il est possible de développer de nouvelles électrodes positives à haut potentiel, à condition que le travail sur les électrolytes soit tout aussi efficace.

Les électrodes positives sont variées : on a affaire à une multitude de familles de matériaux et de méthodes de synthèse leur conférant diverses propriétés électrochimiques, structurales, morphologiques, etc. Les dernières avancées dans ce domaine concernent les phases polyanioniques qui exploitent le mieux le potentiel d’oxydoréduction des métaux de transition qui les compose, en raison de l’effet inductif des polyanions comme les phosphates ou les sulfates.

Afin de chercher à atteindre le plus haut potentiel d’insertion du lithium possible, le pari de cette étude est de travailler avec le couple $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$, possédant le potentiel le plus élevé pour un couple de métal de transition. Cependant, le nombre restreint de travaux concernant le couple $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ et dont aucun ne relate la présence d’une phase possédant une activité électrochimique réversible à haut potentiel, nous montre bien les futures difficultés auxquelles nous devons nous atteler: synthétiser de nouvelles phases stables au cuivre, et y insérer ou y extraire du lithium de manière réversible.

Ceci est donc l’objectif de ce travail, le chapitre suivant traitant de la synthèse de phosphates de métaux de transition lithiés et de leur cyclage face au lithium afin d’essayer de prouver cette activité.

Table des illustrations

Figure 1 : Différents accumulateurs et réactions électrochimiques correspondantes, d’après Armand et Tarascon.....	28
Figure 2 : Visualisation de dendrites de lithium dans un accumulateur. Images de l’espace entre les électrodes d’une cellule polarisée à 1 mA/cm ² avant a) et après 200 cycles b) dans un électrolyte à base de liquide aprotique (LiPF ₆ 1M dans du PC) d’après Howlett et al.....	31
Figure 3 : Evolution du marché des batteries li-ion pour le marché des appareils électroniques portables et le véhicule électrique hybride, d’après Scrosati et al.	33
Figure 4 : Comparatif des principales technologies d’accumulateurs pour les véhicules.....	33
Figure 5 : Répartition des réserves de lithium mondiales identifiées en 2011, en pourcentage, d’après US Geological Survey	34
Figure 6 : Comparaison des énergies spécifiques et de la densité d’énergie des accumulateurs Li-ion, Zn-air et Li-air, d’après Bruce et Tarascon	36
Figure 7 : Comparaison des caractéristiques techniques des accumulateurs utilisés dans les véhicules, d’après l’ADEME.....	37
Figure 8 : Evolution des technologies de batteries dans le domaine de l’automobile, d’après Bruce et Tarascon ⁷¹	39
Figure 9 : Répartition du poids et du volume du pack d’une batterie Li-ion selon les composants, d’après Greszler.....	40
Figure 10 : De la matière active au pack : les matériaux sont assemblés sous forme d’électrodes qui vont constituer une cellule, un assemblage de cellules formant un module. Un assemblage de modules est alors intégré au pack.....	41
Figure 11 : Influence de la réduction de la porosité et de l’augmentation de l’épaisseur des électrodes, d’après Greszler ⁷⁶	42
Figure 12 : Impact de l’électrode positive sur la densité gravimétrique du pack, d’après Greszler ⁷⁶	43
Figure 13 : Impact de l’électrode négative sur la densité volumétrique du pack, d’après Greszler ⁷⁶	44
Figure 14 : Axes de travail afin d’augmenter la densité d’énergie d’une cellule : augmenter la tension ou la capacité. Le gain sur la tension est cependant plus avantageux.....	45
Figure 15 : Schéma du fonctionnement d’un accumulateur lithium-ion lors de la décharge, d’après Song et al.. L’accumulateur est composé de 2 électrodes constituées de matériaux d’insertion du lithium (généralement du graphite à l’électrode négative et un oxyde de métal de transition à l’électrode positive) séparées par un électrolyte.	46

Chapitre I – Etat de l’art

Figure 16 : Performances électrochimiques de différents matériaux d’électrodes positives et négatives, d’après Tarascon et Armand Les électrodes négatives atteignent de grandes capacités tandis que les électrodes positives atteignent de grands potentiels.....	47
Figure 17 : Représentation schématique de la fenêtre de stabilité en énergie d’un électrolyte, d’après Goodenough et al.. Les énergies varient dans le sens opposé des potentiels électrochimique du fait de la charge négative de l’électron ($\Delta G = -nFE$)	48
Figure 18 : Types de structure des matériaux d’insertion d’électrodes positives, réalisées avec le logiciel Balls & Sticks. a) oxydes lamellaires (LiMO_2), structure $\alpha\text{-NaFeO}_2$; b) spinelles (LiMn_2O_4), structure F_{d-3m} ; c) phases polyanioniques (LiFePO_4), structure P_{nma}	51
Figure 19 : Profils de charge/décharge de LiCoO_2 et LiNiO_2 entre 2,5 V et 4,2 V vs Li^+/Li , LiClO_4 (1M) dans PC, d’après Mizushima et al. ³⁶ et Ohzuku et al.....	53
Figure 20 : Profils de charge/décharge du NMC à $0,2\text{mA}/\text{cm}^2$ entre 3 V et 4,5 V, LiPF_6 (1M) dans un mélange EC/DMC (1:2), d’après Li et al.	54
Figure 21 : Diagramme ternaire représentant les domaines d’activité électrochimique des phases $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$, d’après Thackeray et al.	56
Figure 22 : Profils de charge/décharge entre 2 V et 5 V vs Li^+/Li à $0,05\text{ mA}/\text{cm}^2$ de certains composés Li-rich, d’après Thackeray et al. ¹⁶⁷	56
Figure 23 : Voltampérométrie cyclique entre 2 V et 4,5 V vs Li^+/Li de LiMn_2O_4 , d’après Winter et al.	57
Figure 24 : Profils de décharge de $\text{Li}_2\text{CrMn}_3\text{O}_8$, à C/6 entre 3,5 V et 5,5 V vs Li^+/Li , LiPF_6 (1M) dans un mélange EC/DMC/PC (3:1:2), d’après Sigala et al. ¹⁷²	58
Figure 25 : Profils de charge/décharge entre 3 V et 5,2 V vs Li^+/Li de $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$, $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$ et LiCoMnO_4 , LiPF_6 (1M) dans PC, d’après Kawai et al.	58
Figure 26 : Représentation cristallographique de $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, d’après Amdouni et al.	59
Figure 27 : Profils de charge/décharge entre 3 V et 4,9 V vs Li^+/Li , LiPF_6 (1M) dans EC/DMC (1:1), de $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, d’après Chen et al.....	59
Figure 28 : Différences de potentiels redox entre plusieurs composés d’insertion au fer, d’après Croguennec et Masquelier.....	61
Figure 29 : Structures NASICON et anti-NASICON, où les tétraèdres XO_4 sont représentés en rose et les octaèdres MO_6 en vert, d’après Croguennec et Masquelier ²⁰⁰	62
Figure 30 : Structure de LiFePO_4 de type olivine, où les tétraèdres PO_4 sont représentés en rouge et les octaèdres FeO_6 en bleu, d’après Molenda et Molenda.....	63
Figure 31 : Structure de $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$: atomes de lithium en violet, tétraèdres PO_4^{3-} en gris et octaèdres FeO_6 en vert, d’après Croguennec et Masquelier ²⁰⁰	63
Figure 32 : Profils de charge/décharge entre 1,5 V et 4,5 V de Li_2MSiO_4 pour $\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}$, LiPF_6 (1M) dans un mélange DEC-EC (1:1), d’après Muraliganth et al.	64
Figure 33 : Structure et performances électrochimiques à C/20 entre 1,8 V et 4,2 V vs Li^+/Li de LiFeBO_3 , d’après Yamada et al. ²¹³ et Seo et al.	65

Chapitre I – Etat de l’art

Figure 34 : Potentiels d’oxydoréduction des principaux couples de métaux de transition utilisés dans les batteries Li-ion (vs. ESH et vs. Li^+/Li).....	67
Figure 35 : Effet Jahn-Teller et distorsion de la maille, d’après Halcrow	68
Figure 36 : Schéma et performances électrochimiques du système Li/Cu, LiClO_4 (1M) dans un mélange EC-DMC (1 :1), d’après Wang et al.....	69
Figure 37 : Performances électrochimiques du système Li/CuS à courant constant de 0,1 mA, $\text{LiCF}_3\text{SO}_3/1,3$ -dioxolane, d’après Exnar et al.	70
Figure 38 : Voltampérométrie cyclique du système Li/Cu ₂ S entre 0 V et 3,5 V, 0,5 mV/s, LiPF_6 (1M) dans un mélange EC/DMC/DEC (1:1:1), d’après Ni et al.....	70
Figure 39 : Courbes chronopotentiométrique de $\text{Li}_2\text{CuO}_2/\text{Li}$ entre 2 V et 3,6 V vs Li^+/Li (a) et LiCuO_2/Li entre 1,8 V et 3,8 V vs Li^+/Li (b), LiPF_6 (1M) dans un mélange EC/DMC (1:1), d’après Prakash et al.....	71
Figure 40 : Cyclage galvanostatique de $\text{Li}_2\text{CuO}_2/\text{Li}$ entre 1,8 et 3,6 V vs Li^+/Li (a) et LiCuO_2/Li entre 1,5 V et 3,7 V vs Li^+/Li (b) (1Li/5h) et évolution de la capacité au cours du cyclage correspondant, LiPF_6 (1M) dans un mélange EC/DMC (1:1), d’après Prakash et al. ²³¹	71
Figure 41 : Profils de charge de $\text{LiNi}_x\text{Cu}_{0,5-x}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ à 0,1 mA/cm ² entre 3,7 V et 5 V vs Li^+/Li , LiPF_6 (1M) dans un mélange EC/DMC (1:1), pour x=0, 0,25 et 0,50, d’après Ein-Eli et al. ²³⁶ ..	72
Figure 42 : Classification de matériaux d’électrode à base de cuivre pour les batteries (primaires et secondaires) au lithium, complété d’après Patoux ²⁴⁰ . Les batteries primaires faisant intervenir les couples $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ et $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ sont représentées en bleu, les matériaux de batteries secondaires en rouge (couple $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$) et en gris (pas d’intervention d’un couple de cuivre).....	74

Références

- ¹ Armand, M., & Tarascon, J. M. (2008). Building better batteries. *Nature*, 451(7179), 652-657.
- ² Planté, G. (1860). *Nouvelle pile secondaire d'une grande puissance*. Mallet-Bachelier.
- ³ Brodd, R. J., Bullock, K. R., Leising, R. A., Middaugh, R. L., Miller, J. R., & Takeuchi, E. (2004). Batteries, 1977 to 2002. *Journal of the Electrochemical Society*, 151(3), K1-K11.
- ⁴ Bullock, K. R. (1994). Lead/acid batteries. *Journal of Power Sources*, 51(1), 1-17.
- ⁵ Volta, A. (1800). On the electricity excited by the mere contact of conducting substances of different kinds. In a letter from Mr. Alexander Volta, FRS Professor of Natural Philosophy in the University of Pavia, to the Rt. Hon. Sir Joseph Banks, Bart. KBPRS. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 403-431.
- ⁶ <http://www.planetoscope.com/automobile/76-production-mondiale-de-voitures.html>
- ⁷ Khaligh, A., & Li, Z. (2010). Battery, ultracapacitor, fuel cell, and hybrid energy storage systems for electric, hybrid electric, fuel cell, and plug-in hybrid electric vehicles: State of the art. *Vehicular Technology, IEEE Transactions on*, 59(6), 2806-2814
- ⁸ Jungner, E. W. (1903). *U.S. Patent No. 731,308*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- ⁹ Georg, N. (1953). *U.S. Patent No. 2,651,669*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- ¹⁰ Ying, T. K., Gao, X. P., Hu, W. K., Wu, F., & Noréus, D. (2006). Studies on rechargeable NiMH batteries. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(4), 525-530.
- ¹¹ Conte, F. V. (2006). Battery and battery management for hybrid electric vehicles: a review. *e & i Elektrotechnik und Informationstechnik*, 123(10), 424-431.
- ¹² Coetzer, J., & Nolte, M. (1986). *U.S. Patent No. 4,592,969*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- ¹³ Dustmann, C. H. (2004). Advances in ZEBRA batteries. *Journal of Power Sources*, 127(1), 85-92.

- ¹⁴ Mikkor, M. (1980). *U.S. Patent No. 4,226,923*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- ¹⁵ Weber, N. and Kummer, J. T.. (1967). Sodium-sulfur secondary battery. *Annual Power Sources Conference*. 21, 37–39.
- ¹⁶ Kummer, J. T., & Neill, W. (1968). *U.S. Patent No. 3,404,035*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- ¹⁷ Vissers, D. R., Tomczuk, Z., & Steunenberg, R. K. (1974). A preliminary investigation of high temperature Lithium/Iron Sulfide secondary cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 121(5), 665-667.
- ¹⁸ Gay, E. C., Vissers, D. R., Martino, F. J., & Anderson, K. E. (1976). Performance Characteristics of Solid Lithium-Aluminum Alloy Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 123(11), 1591-1596.
- ¹⁹ Kaun, T. D., Nelson, P. A., Redey, L., Vissers, D. R., & Henriksen, G. L. (1993). High temperature lithium/sulfide batteries. *Electrochimica Acta*, 38(9), 1269-1287.
- ²⁰ Whittingham, M. S., & Gamble, F. R. (1975). The lithium intercalates of the transition metal dichalcogenides. *Materials Research Bulletin*, 10(5), 363-371.
- ²¹ Whittingham, M. S. (1976). Electrical energy storage and intercalation chemistry. *Science*, 192(4244), 1126-1127.
- ²² Whittingham, M. S. (1976). The role of ternary phases in cathode reactions. *Journal of The Electrochemical Society*, 123(3), 315-320.
- ²³ Whittingham, M. S. (1977). *U.S. Patent No. 4,007,055*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- ²⁴ Whittingham, M. S. (1978). *U.S. Patent No. 4,084,046*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- ²⁵ Whittingham, M. S., & Jacobson, A. J. (1980). *U.S. Patent No. 4,233,375*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- ²⁶ Murphy, D. W., & Trumbore, F. A. (1977). Metal chalcogenides as reversible electrodes in nonaqueous lithium batteries. *Journal of Crystal Growth*, 39(1), 185-199.

- ²⁷ Whittingham, M. S. (1978). Chemistry of intercalation compounds: metal guests in chalcogenide hosts. *Progress in Solid State Chemistry*, 12(1), 41-99.
- ²⁸ Whittingham, M. S. (1979). Intercalation chemistry and energy storage. *Journal of Solid State Chemistry*, 29(3), 303-310.
- ²⁹ Brec, R., Dugast, A., & Le Mehauté, A. (1980). Chemical and electrochemical study of the Li_xFeS_2 cathodic system ($0 < x \leq 2$). *Materials Research Bulletin*, 15(5), 619-625.
- ³⁰ Stiles, J. A. R., Brandt, K. B., Wainwright, D. S., & Lee, K. C. (1986). *Constant volume lithium battery cell and process* (No. US 4587182).
- ³¹ Thompson, A. H., & Whittingham, M. S. (1977). Transition metal phosphorus trisulfides as battery cathodes. *Materials Research Bulletin*, 12(7), 741-744.
- ³² Le Mehaute, A., Ouvrard, G., Brec, R., & Rouxel, J. (1977). Insertion de lithium la structure lamellaire NiPS_3 . *Materials Research Bulletin*, 12(12), 1191-1197.
- ³³ Murphy, D. W., Christian, P. A., DiSalvo, F. J., & Waszczak, J. V. (1979). Lithium incorporation by vanadium pentoxide. *Inorganic Chemistry*, 18(10), 2800-2803.
- ³⁴ Murphy, D. W., & Christian, P. A. (1979). Solid state electrodes for high energy batteries. *Science*, 205(4407), 651-656.
- ³⁵ Besenhard, J. O., & Schöllhorn, R. (1977). The discharge reaction mechanism of the MoO_3 electrode in organic electrolytes. *Journal of Power Sources*, 1(3), 267-276.
- ³⁶ Mizushima, K., Jones, P. C., Wiseman, P. J., & Goodenough, J. B. (1980). Li_xCoO_2 *Materials Research Bulletin*, 15(6), 783-789.
- ³⁷ Howlett, P. C., MacFarlane, D. R., & Hollenkamp, A. F. (2004). High lithium metal cycling efficiency in a room-temperature ionic liquid. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7(5), A97-A101.
- ³⁸ Armand, M. B., Chabagno, J. M., & Duclot, M. (1978). Second international meeting on solid electrolytes. *St Andrews, Scotland*.
- ³⁹ <http://www.bluecar.fr/les-batteries-lmp-lithium-metal-polymere>
- ⁴⁰ Armand, M. B., Duclot, M. J., & Rigaud, P. (1981). Polymer solid electrolytes: stability domain. *Solid State Ionics*, 3, 429-430.

- ⁴¹ Armand, M. B., & Duclot, M. (1981). *U.S. Patent No. 4,303,748*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- ⁴² Feuillade, G., & Perche, P. (1975). Ion-conductive macromolecular gels and membranes for solid lithium cells. *Journal of Applied Electrochemistry*, 5(1), 63-69.
- ⁴³ Kelly, I., Owen, J. R., & Steele, B. C. H. (1984). Mixed polyether lithium-ion conductors. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 168(1), 467-478.
- ⁴⁴ Kelly, I. E., Owen, J. R., & Steele, B. C. H. (1985). Poly (ethylene oxide) electrolytes for operation at near room temperature. *Journal of Power Sources*, 14(1), 13-21.
- ⁴⁵ Du Pasquier, A., Disma, F., Bowmer, T., Gozdz, A. S., Amatucci, G., & Tarascon, J. M. (1998). Differential Scanning Calorimetry Study of the Reactivity of Carbon Anodes in Plastic Li-Ion Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 145(2), 472-477.
- ⁴⁶ Tarascon, J. M., Gozdz, A. S., Schmutz, C., Shokoohi, F., & Warren, P. C. (1996). Performance of Bellcore's plastic rechargeable Li-ion batteries. *Solid State Ionics*, 86, 49-54.
- ⁴⁷ Dey, A. N. (1971). Electrochemical alloying of lithium in organic electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 118(10), 1547-1549.
- ⁴⁸ Rao, B. M. L., Francis, R. W., & Christopher, H. A. (1977). Lithium-aluminum electrode. *Journal of the Electrochemical Society*, 124(10), 1490-1492.
- ⁴⁹ Epelboin, I., Froment, M., Garreau, M., Thevenin, J., & Warin, D. (1980). Behavior of Secondary Lithium and Aluminum-Lithium Electrodes in Propylene Carbonate. *Journal of the Electrochemical Society*, 127(10), 2100-2104.
- ⁵⁰ Wang, J., Raistrick, I. D., & Huggins, R. A. (1986). Behavior of Some Binary Lithium Alloys as Negative Electrodes in Organic Solvent-Based Electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 133(3), 457-460.
- ⁵¹ Yoshino, A. (2012). The Birth of the Lithium-Ion Battery. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(24), 5798-5800.
- ⁵² Armand, M. B. (1980). Intercalation electrodes. In *Materials for Advanced Batteries* (pp. 145-161). Springer US.

- ⁵³ Hunger, H. F., & Heymach, G. J. (1973). Cathodic Discharge of Graphite Intercalation Compounds in Organic Electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 120(9), 1161-1168.
- ⁵⁴ Armand, M., & Touzain, P. (1977). Graphite intercalation compounds as cathode materials. *Materials Science and Engineering*, 31, 319-329.
- ⁵⁵ Zanini, M., Basu, S., & Fischer, J. E. (1978). Alternate synthesis and reflectivity spectrum of stage 1 lithium—graphite intercalation compound. *Carbon*, 16(3), 211-212.
- ⁵⁶ Basu, S., Zeller, C., Flanders, P. J., Fuerst, C. D., Johnson, W. D., & Fischer, J. E. (1979). Synthesis and properties of lithium-graphite intercalation compounds. *Materials Science and Engineering*, 38(3), 275-283.
- ⁵⁷ Yoshino, A., Sanechika, K., & Nakajima, T. (1987). *U.S. Patent No. 4,668,595*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- ⁵⁸ Scrosati, B., & Garche, J. (2010). Lithium batteries: Status, prospects and future. *Journal of Power Sources*, 195(9), 2419-2430.
- ⁵⁹ Delmas, C., Cherkaoui, F., Nadiri, A., & Hagenmuller, P. (1987). A nasicon-type phase as intercalation electrode: NaTi₂(PO₄)₃. *Materials Research Bulletin*, 22(5), 631-639.
- ⁶⁰ Ma, Y., Doeff, M. M., Visco, S. J., & De Jonghe, L. C. (1993). Rechargeable Na/NaxCoO₂ and Na₁₅Pb₄/NaxCoO₂ Polymer Electrolyte Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 140(10), 2726-2733.
- ⁶¹ Doeff, M. M., Ma, Y., Visco, S. J., & De Jonghe, L. C. (1993). Electrochemical insertion of sodium into carbon. *Journal of the Electrochemical Society*, 140(12), L169-L170.
- ⁶² Doeff, M. M., Peng, M. Y., Ma, Y., & De Jonghe, L. C. (1994). Orthorhombic NaxMnO₂ as a Cathode Material for Secondary Sodium and Lithium Polymer Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 141(11), L145-L147.
- ⁶³ Morales, J., Santos, J., & Tirado, J. L. (1996). Electrochemical studies of lithium and sodium intercalation in MoSe₂. *Solid State Ionics*, 83(1), 57-64.
- ⁶⁴ Panorama 2011 du marché du lithium, <http://infoterre.brgm.fr/rapports/RP-61340-FR.pdf>

- ⁶⁵ Lee, J. S., Tai Kim, S., Cao, R., Choi, N. S., Liu, M., Lee, K. T., & Cho, J. (2011). Metal–air batteries with high energy density: Li–air versus Zn–air. *Advanced Energy Materials*, 1(1), 34-50.
- ⁶⁶ Malone, E., Berry, M., & Lipson, H. (2008). Freeform fabrication and characterization of Zn-air batteries. *Rapid Prototyping Journal*, 14(3), 128-140.
- ⁶⁷ Mizuno, F., Nakanishi, S., Kotani, Y., Yokoishi, S., & Iba, H. (2010). Rechargeable Li-air batteries with carbonate-based liquid electrolytes. *Electrochemistry*, 78(5), 403-405.
- ⁶⁸ Kraytsberg, A., & Ein-Eli, Y. (2011). Review on Li–air batteries—Opportunities, limitations and perspective. *Journal of Power Sources*, 196(3), 886-893.
- ⁶⁹ Christensen, J., Albertus, P., Sanchez-Carrera, R. S., Lohmann, T., Kozinsky, B., Liedtke, R., Ahmed, J. & Kojic, A. (2011). A critical review of Li/air batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 159(2), R1-R30.
- ⁷⁰ Xiao, J., Wang, D., Xu, W., Wang, D., Williford, R. E., Liu, J., & Zhang, J. G. (2010). Optimization of air electrode for Li/air batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 157(4), A487-A492.
- ⁷¹ Bruce, P. G., Freunberger, S. A., Hardwick, L. J., & Tarascon, J. M. (2012). Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage. *Nature Materials*, 11(1), 19-29.
- ⁷² Miller, J. R., & Simon, P. (2008). Electrochemical capacitors for energy management. *Science Magazine*, 321(5889), 651-652.
- ⁷³ Conway, B. E. (1999). Electrochemical supercapacitor. *Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.
- ⁷⁴ Goodenough, J. B., Abruna, H. D., & Buchanan, M. V. (2007, April). Basic research needs for electrical energy storage. In *Report of the basic energy sciences workshop for electrical energy storage* (Vol. 186).
- ⁷⁵ ADEME – Dossier stockage de l’énergie janvier-février 2005
- ⁷⁶ Greszler, T., Mathias, M., Gu, W., Goebel, S., Masten, D., & Lakshmanan, B. (2012). Li-air and Li-sulfur in an automotive system context. *beyond lithium ion V*, Berkeley, CA, 5-7.

- ⁷⁷ Patil, A., Patil, V., Shin, D. W., Choi, J. W., Paik, D. S., & Yoon, S. J. (2008). Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries. *Materials research bulletin*, 43(8), 1913-1942.
- ⁷⁸ Kraytsberg, A., & Ein-Eli, Y. (2012). Higher, Stronger, Better... A Review of 5 Volt Cathode Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, 2(8), 922-939.
- ⁷⁹ Song, M. K., Park, S., Alamgir, F. M., Cho, J., & Liu, M. (2011). Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: the latest developments, challenges, and perspectives. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 72(11), 203-252.
- ⁸⁰ Tarascon, J. M., & Armand, M. (2001). Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 414(6861), 359-367.
- ⁸¹ Cabana, J., Monconduit, L., Larcher, D., & Palacin, M. R. (2010). Beyond Intercalation-Based Li-Ion Batteries: The State of the Art and Challenges of Electrode Materials Reacting Through Conversion Reactions. *Advanced Materials*, 22(35), E170-E192.
- ⁸² Brun, N., Prabakaran, S. R., Surcin, C., Morcrette, M., Deleuze, H., Birot, M. & Backov, R. (2011). Design of hierarchical porous carbonaceous foams from a dual-template approach and their use as electrochemical capacitor and Li ion battery negative electrodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(1), 1408-1421.
- ⁸³ Cheng, M. Y., & Hwang, B. J. (2010). Mesoporous carbon-encapsulated NiO nanocomposite negative electrode materials for high-rate Li-ion battery. *Journal of Power Sources*, 195(15), 4977-4983.
- ⁸⁴ Endo, M., Kim, C., Nishimura, K., Fujino, T., & Miyashita, K. (2000). Recent development of carbon materials for Li ion batteries. *Carbon*, 38(2), 183-197.
- ⁸⁵ Larcher, D., Beattie, S., Morcrette, M., Edstroem, K., Jumas, J. C., & Tarascon, J. M. (2007). Recent findings and prospects in the field of pure metals as negative electrodes for Li-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 17(36), 3759-3772.
- ⁸⁶ Hassoun, J., Panero, S., Mulas, G., & Scrosati, B. (2007). An electrochemical investigation of a Sn–Co–C ternary alloy as a negative electrode in Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 171(2), 928-931.

- ⁸⁷ Dahn, J. R., Mar, R. E., & Abouzeid, A. (2006). Combinatorial study of $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x$ ($0 < x < 0.6$) and $[\text{Sn}_{0.55}\text{Co}_{0.45}]_{1-y}\text{Cy}$ ($0 < y < 0.5$) alloy negative electrode materials for Li-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(2), A361-A365.
- ⁸⁸ Su, X., Wu, Q., Li, J., Xiao, X., Lott, A., Lu, W. & Wu, J. (2014). Silicon-based nanomaterials for lithium-ion batteries: a review. *Advanced Energy Materials*, 4(1).
- ⁸⁹ Wu, H., Yu, G., Pan, L., Liu, N., McDowell, M. T., Bao, Z., & Cui, Y. (2013). Stable Li-ion battery anodes by in-situ polymerization of conducting hydrogel to conformally coat silicon nanoparticles. *Nature communications*, 4.
- ⁹⁰ Leveau, L., Laïk, B., Pereira-Ramos, J. P., Gohier, A., Tran-Van, P., & Cojocaru, C. S. (2015). Cycling strategies for optimizing silicon nanowires performance as negative electrode for lithium battery. *Electrochimica Acta*, 157, 218-224.
- ⁹¹ Cui, L. F., Yang, Y., Hsu, C. M., & Cui, Y. (2009). Carbon– silicon core– shell nanowires as high capacity electrode for lithium ion batteries. *Nano Letters*, 9(9), 3370-3374.
- ⁹² Bourderau, S., Brousse, T., & Schleich, D. M. (1999). Amorphous silicon as a possible anode material for Li-ion batteries. *Journal of power sources*, 81, 233-236.
- ⁹³ Cabana, J., Monconduit, L., Larcher, D., & Palacin, M. R. (2010). Beyond Intercalation-Based Li-Ion Batteries: The State of the Art and Challenges of Electrode Materials Reacting Through Conversion Reactions. *Advanced Materials*, 22(35), E170-E192.
- ⁹⁴ Brousse, T., Lee, S. M., Pasquereau, L., Defives, D., & Schleich, D. M. (1998). Composite negative electrodes for lithium ion cells. *Solid State Ionics*, 113, 51-56.
- ⁹⁵ Park, S. K., Yu, S. H., Woo, S., Ha, J., Shin, J., Sung, Y. E., & Piao, Y. (2012). A facile and green strategy for the synthesis of MoS_2 nanospheres with excellent Li-ion storage properties. *CrystEngComm*, 14(24), 8323-8325.
- ⁹⁶ Gillot, F., Ménétrier, M., Bekaert, E., Dupont, L., Morcrette, M., Monconduit, L., & Tarascon, J. M. (2007). Vanadium diphosphides as negative electrodes for secondary Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 172(2), 877-885.
- ⁹⁷ Gillot, F., Boyanov, S., Dupont, L., Doublet, M. L., Morcrette, M., Monconduit, L., & Tarascon, J. M. (2005). Electrochemical reactivity and design of NiP_2 negative electrodes for secondary Li-ion batteries. *Chemistry of Materials*, 17(25), 6327-6337.

- ⁹⁸ Pfeiffer, H., Tancret, F., Bichat, M. P., Monconduit, L., Favier, F., & Brousse, T. (2004). Air stable copper phosphide (Cu₃P): a possible negative electrode material for lithium batteries. *Electrochemistry Communications*, 6(3), 263-267.
- ⁹⁹ Gillot, F., Bichat, M. P., Favier, F., Morcrette, M., Doublet, M. L., & Monconduit, L. (2004). The Li_xMPn₄ phases (M/Pn= Ti/P, V/As): new negative electrode materials for lithium ion rechargeable batteries. *Electrochimica Acta*, 49(14), 2325-2332.
- ¹⁰⁰ Cabana, J., Stoeva, Z., Titman, J. J., Gregory, D. H., & Palacín, M. R. (2008). Towards new negative electrode materials for Li-ion batteries: electrochemical properties of LiNiN. *Chemistry of Materials*, 20(5), 1676-1678.
- ¹⁰¹ Nazri, G. A., & Pistoia, G. (Eds.). (2008). *Lithium batteries: science and technology*. Springer Science & Business Media.
- ¹⁰² Cabana, J., Monconduit, L., Larcher, D., & Palacin, M. R. (2010). Beyond Intercalation-Based Li-Ion Batteries: The State of the Art and Challenges of Electrode Materials Reacting Through Conversion Reactions. *Advanced Materials*, 22(35), E170-E192.
- ¹⁰³ Zaghib, K., Simoneau, M., Armand, M., & Gauthier, M. (1999). Electrochemical study of Li₄Ti₅O₁₂ as negative electrode for Li-ion polymer rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, 81, 300-305.
- ¹⁰⁴ Ni, J., Liu, W., Liu, J., Gao, L., & Chen, J. (2013). Investigation on a 3.2 V LiCoPO₄/Li₄Ti₅O₁₂ full battery. *Electrochemistry Communications*, 35, 1-4.
- ¹⁰⁵ Goodenough, J. B., & Kim, Y. (2009). Challenges for rechargeable Li batteries†. *Chemistry of Materials*, 22(3), 587-603.
- ¹⁰⁶ Xu, K. (2004). Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chemical reviews*, 104(10), 4303-4418.
- ¹⁰⁷ Xu, K., Ding, S. P., & Jow, T. R. (1999). Toward reliable values of electrochemical stability limits for electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 146(11), 4172-4178.
- ¹⁰⁸ Nanini-Maury, E. (2014). *Formulation d'électrolytes haut potentiel pour la caractérisation d'électrodes positives innovantes: batteries lithium-ion pour le véhicule électrique* (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI).

- ¹⁰⁹ Sun, X.-G., and Austen Angell C.. "New sulfone electrolytes for rechargeable lithium batteries.: Part I. Oligoether-containing sulfones." *Electrochemistry Communications* 7.3 (2005): 261-266.
- ¹¹⁰ Abouimrane, A., Belharouak, I., & Amine, K. (2009). Sulfone-based electrolytes for high-voltage Li-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 11(5), 1073-1076.
- ¹¹¹ Goodenough, J. B., & Park, K. S. (2013). The Li-ion rechargeable battery: a perspective. *Journal of the American Chemical Society*, 135(4), 1167-1176.
- ¹¹² Guerfi, A., Dontigny, M., Charest, P., Petitclerc, M., Lagacé, M., Vijn, A., & Zaghib, K. (2010). Improved electrolytes for Li-ion batteries: Mixtures of ionic liquid and organic electrolyte with enhanced safety and electrochemical performance. *Journal of Power Sources*, 195(3), 845-852.
- ¹¹³ Abouimrane, A., Belharouak, I., & Amine, K. (2009). Sulfone-based electrolytes for high-voltage Li-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 11(5), 1073-1076.
- ¹¹⁴ Lewandowski, A., & Świdarska-Mocek, A. (2009). Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries—an overview of electrochemical studies. *Journal of Power Sources*, 194(2), 601-609.
- ¹¹⁵ Whittingham, M. S. (2004). Lithium batteries and cathode materials. *Chemical Reviews*, 104(10), 4271-4302.
- ¹¹⁶ Fergus, J. W. (2010). Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 195(4), 939-954.
- ¹¹⁷ Takeuchi, K. J., Marschilok, A. C., Davis, S. M., Leising, R. A., & Takeuchi, E. S. (2001). Silver vanadium oxides and related battery applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 219, 283-310.
- ¹¹⁸ Itou, Y., & Ukyo, Y. (2005). Performance of LiNiCoO₂ materials for advanced lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 146(1), 39-44.
- ¹¹⁹ Suzuki, T. (2014). *U.S. Patent No. 8,785,045*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

- ¹²⁰ Guohua, L., Ikuta, H., Uchida, T., & Wakihara, M. (1996). The Spinel Phases $\text{LiMyMn}_{2-y}\text{O}_4$ (M= Co, Cr, Ni) as the Cathode for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, *143*(1), 178-182.
- ¹²¹ Thackeray, M. M. (1995). Structural considerations of layered and spinel lithiated oxides for lithium ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, *142*(8), 2558-2563.
- ¹²² Ohzuku, T., Takeda, S., & Iwanaga, M. (1999). Solid-state redox potentials for $\text{Li}[\text{Me}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ (Me: 3d-transition metal) having spinel-framework structures: a series of 5 volt materials for advanced lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, *81*, 90-94.
- ¹²³ Yang, S., Song, Y., Ngala, K., Zavalij, P. Y., & Whittingham, M. S. (2003). Performance of LiFePO_4 as lithium battery cathode and comparison with manganese and vanadium oxides. *Journal of Power Sources*, *119*, 239-246.
- ¹²⁴ Whittingham, M. S., Song, Y., Lutta, S., Zavalij, P. Y., & Chernova, N. A. (2005). Some transition metal (oxy) phosphates and vanadium oxides for lithium batteries. *Journal of Materials Chemistry*, *15*(33), 3362-3379.
- ¹²⁵ Meethong, N., Huang, H. Y. J. S., Speakman, S. A., Carter, W. C., & Chiang, Y. M. (2007). Strain Accommodation during Phase Transformations in Olivine-Based Cathodes as a Materials Selection Criterion for High-Power Rechargeable Batteries. *Advanced Functional Materials*, *17*(7), 1115-1123.
- ¹²⁶ Okada, S., Sawa, S., Egashira, M., Yamaki, J. I., Tabuchi, M., Kageyama, H., Konishi, T. & Yoshino, A. (2001). Cathode properties of phospho-olivine LiMPO_4 for lithium secondary batteries. *Journal of Power Sources*, *97*, 430-432.
- ¹²⁷ Thompson, A. H. (1975). Electron-Electron Scattering in TiS_2 . *Physical Review Letters*, *35*(26), 1786.
- ¹²⁸ Chianelli, R. R., Scanlon, J. C., & Thompson, A. H. (1975). Structure refinement of stoichiometric TiS_2 . *Materials Research Bulletin*, *10*(12), 1379-1382.
- ¹²⁹ Henriksen, G. L., & Vissers, D. R. (1994). Lithium-aluminum/iron sulfide batteries. *Journal of Power Sources*, *51*(1), 115-128.
- ¹³⁰ Linden, D. (1984). Handbook of batteries and fuel cells. New York, McGraw-Hill Book Co., 1984, 1075 p. No individual items are abstracted in this volume., 1.

- ¹³¹ Whittingham, M. S. (1977). *U.S. Patent No. 4,009,052*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- ¹³² Whittingham, M. S. (1978). The electrochemical characteristics of VSe₂ in lithium cells. *Materials Research Bulletin*, 13(9), 959-965.
- ¹³³ Murphy, D. W., Di Salvo, F. J., Hull Jr, G. W., & Waszczak, J. V. (1976). Convenient preparation and physical properties of lithium intercalation compounds of Group 4B and 5B layered transition metal dichalcogenides. *Inorganic Chemistry*, 15(1), 17-21.
- ¹³⁴ Murphy, D. W., Cros, C., Di Salvo, F. J., & Waszczak, J. V. (1977). Preparation and properties of Li_xVS₂ (0. Itoreq. x. Itoreq. 1). *Inorganic Chemistry*, 16(12), 3027-3031.
- ¹³⁵ Schöllhorn, R., & Payer, A. (1985). c-TiS₂, a New Modification of Titanium Disulfide with Cubic Structure. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 24(1), 67-68.
- ¹³⁶ Ohzuku, T., Ueda, A., & Nagayama, M. (1993). Electrochemistry and structural chemistry of LiNiO₂ (R3m) for 4 volt secondary lithium cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 140(7), 1862-1870.
- ¹³⁷ Li, W., Reimers, J. N., & Dahn, J. R. (1992). Crystal structure of Li_xNi_{2-x}O₂ and a lattice-gas model for the order-disorder transition. *Physical Review B*, 46(6), 3236.
- ¹³⁸ Thackeray, M. M., David, W. I. F., Bruce, P. G., & Goodenough, J. B. (1983). Lithium insertion into manganese spinels. *Materials Research Bulletin*, 18(4), 461-472.
- ¹³⁹ Thackeray, M. M., Johnson, P. J., De Picciotto, L. A., Bruce, P. G., & Goodenough, J. B. (1984). Electrochemical extraction of lithium from LiMn₂O₄. *Materials Research Bulletin*, 19(2), 179-187.
- ¹⁴⁰ Thackeray, M. M. (1997). Manganese oxides for lithium batteries. *Progress in Solid State Chemistry*, 25(1), 1-71.
- ¹⁴¹ Croguennec, L., Deniard, P., & Brec, R. (1997). Electrochemical cyclability of orthorhombic LiMnO₂ characterization of cycled materials. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(10), 3323-3330.
- ¹⁴² Armstrong, A. R., & Bruce, P. G. (1996). Synthesis of layered LiMnO₂ as an electrode for rechargeable lithium batteries. *Nature*, 381(6582), 499-500.

- ¹⁴³ Capitaine, F., Gravereau, P., & Delmas, C. (1996). A new variety of LiMnO₂ with a layered structure. *Solid State Ionics*, 89(3), 197-202.
- ¹⁴⁴ Kim, K. M., Kim, J. C., Park, N. G., Ryu, K. S., & Chang, S. H. (2003). Capacity and cycle performance of a lithium-ion polymer battery using commercially available LiNiCoO₂. *Journal of Power Sources*, 123(1), 69-74.
- ¹⁴⁵ Delmas, C., & Saadoun, I. (1992). Electrochemical and physical properties of the Li_xNi_{1-y}Co_yO₂ phases. *Solid State Ionics*, 53, 370-375.
- ¹⁴⁶ Zhecheva, E., & Stoyanova, R. (1993). Stabilization of the layered crystal structure of LiNiO₂ by Co-substitution. *Solid State Ionics*, 66(1), 143-149.
- ¹⁴⁷ Rougier, A., Saadoun, I., Gravereau, P., Willmann, P., & Delmas, C. (1996). Effect of cobalt substitution on cationic distribution in LiNi_{1-y}Co_yO₂ electrode materials. *Solid State Ionics*, 90(1), 83-90.
- ¹⁴⁸ Saadoun, I., & Delmas, C. (1998). On the Li_xNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ system. *Journal of Solid State Chemistry*, 136(1), 8-15.
- ¹⁴⁹ Delmas, C., Menetrier, M., Croguennec, L., Saadoun, I., Rougier, A., Poullerie, C., Prado, G., Grunes, M. & Fournes, L. (1999). An overview of the Li(Ni,M)O₂ systems: syntheses, structures and properties. *Electrochimica Acta*, 45(1), 243-253.
- ¹⁵⁰ Albrecht, S., Kümpers, J., Kruff, M., Malcus, S., Vogler, C., Wahl, M., & Wohlfahrt-Mehrens, M. (2003). Electrochemical and thermal behavior of aluminum-and magnesium-doped spherical lithium nickel cobalt mixed oxides Li_{1-x}(Ni_{1-y-z}Co_yM_z)O₂ (M= Al, Mg). *Journal of Power Sources*, 119, 178-183.
- ¹⁵¹ Weaving, J. S., Coowar, F., Teagle, D. A., Cullen, J., Dass, V., Bindin, P. & Macklin, W. J. (2001). Development of high energy density Li-ion batteries based on LiNi_{1-x-y}Co_xAl_yO₂. *Journal of Power Sources*, 97, 733-735.
- ¹⁵² Madhavi, S., Rao, G. S., Chowdari, B. V. R., & Li, S. F. Y. (2001). Effect of aluminium doping on cathodic behaviour of LiNi_{0.7}Co_{0.3}O₂. *Journal of Power Sources*, 93(1), 156-162.
- ¹⁵³ Guilmard, M., Poullerie, C., Croguennec, L., & Delmas, C. (2003). Structural and electrochemical properties of LiNi_{0.7}Co_{0.15}Al_{0.15}O₂. *Solid State Ionics*, 160(1), 39-50.

- ¹⁵⁴ Lu, Z., MacNeil, D. D., & Dahn, J. R. (2001). Layered $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$ Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4(12), A200-A203.
- ¹⁵⁵ Ohzuku, T., & Makimura, Y. (2001). Layered Lithium Insertion Material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for Lithium-Ion Batteries. *Chemistry Letters*, (7), 642-643.
- ¹⁵⁶ Yabuuchi, N., & Ohzuku, T. (2003). Novel lithium insertion material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 119, 171-174.
- ¹⁵⁷ Hwang, B. J., Tsai, Y. W., Carlier, D., & Ceder, G. (2003). A combined computational/experimental study on $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. *Chemistry of Materials*, 15(19), 3676-3682.
- ¹⁵⁸ Li, D. C., Muta, T., Zhang, L. Q., Yoshio, M., & Noguchi, H. (2004). Effect of synthesis method on the electrochemical performance of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. *Journal of Power Sources*, 132(1), 150-155.
- ¹⁵⁹ Sun, Y. K., Myung, S. T., Park, B. C., Prakash, J., Belharouak, I., & Amine, K. (2009). High-energy cathode material for long-life and safe lithium batteries. *Nature Materials*, 8(4), 320-324.
- ¹⁶⁰ Jarvis, K. A., Deng, Z., Allard, L. F., Manthiram, A., & Ferreira, P. J. (2011). Atomic structure of a lithium-rich layered oxide material for lithium-ion batteries: evidence of a solid solution. *Chemistry of materials*, 23(16), 3614-3621.
- ¹⁶¹ Denis, Y. W., Yanagida, K., & Nakamura, H. (2010). Surface modification of Li-excess Mn-based cathode materials. *Journal of the Electrochemical Society*, 157(11), A1177-A1182.
- ¹⁶² Gao, J., Kim, J., & Manthiram, A. (2009). High capacity $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ composite cathodes with low irreversible capacity loss for lithium ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 11(1), 84-86.
- ¹⁶³ Yabuuchi, N., Yoshii, K., Myung, S. T., Nakai, I., & Komaba, S. (2011). Detailed studies of a high-capacity electrode material for rechargeable batteries, $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. *Journal of the American Chemical Society*, 133(12), 4404-4419.

¹⁶⁴ Gu, M., Belharouak, I., Zheng, J., Wu, H., Xiao, J., Genc, A., Amine, K., Thevuthasan, S., Baer, D. R., Zhang, J. G., Liu, J., Wang, C. & Browning, N. D. (2012). Formation of the spinel phase in the layered composite cathode used in Li-ion batteries. *ACS nano*, 7(1), 760-767.

¹⁶⁵ Mohanty, D., Kalnaus, S., Meisner, R. A., Rhodes, K. J., Li, J., Payzant, E. A., Wood D. L. & Daniel, C. (2013). Structural transformation of a lithium-rich $\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_2$ cathode during high voltage cycling resolved by in situ X-ray diffraction. *Journal of Power Sources*, 229, 239-248.

¹⁶⁶ Sathiya, M., Rousse, G., Ramesha, K., Laisa, C. P., Vezin, H., Sougrati, M. T., Doublet, M. L., Foix, D., Gonbeau, D., Walker, W., Ben Hassine, M., Dupont, L. Prakash, A. S. & Tarascon, J. M. (2013). Reversible anionic redox chemistry in high-capacity layered-oxide electrodes. *Nature materials*, 12(9), 827-835.

¹⁶⁷ Thackeray, M. M., Kang, S. H., Johnson, C. S., Vaughey, J. T., Benedek, R., & Hackney, S. A. (2007). Li_2MnO_3 -stabilized LiMO_2 (M= Mn, Ni, Co) electrodes for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 17(30), 3112-3125.

¹⁶⁸ Tarascon, J. M., Wang, E., Shokoohi, F. K., McKinnon, W. R., & Colson, S. (1991). The Spinel Phase of LiMn_2O_4 as a Cathode in Secondary Lithium Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 138(10), 2859-2864.

¹⁶⁹ Tarascon, J. M., & Guyomard, D. (1991). Li Metal-Free Rechargeable Batteries Based on $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ Cathodes ($0 \leq x \leq 1$) and Carbon Anodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 138(10), 2864-2868.

¹⁷⁰ Wei, Y. J., Yan, L. Y., Wang, C. Z., Xu, X. G., Wu, F., & Chen, G. (2004). Effects of Ni doping on $[\text{MnO}_6]$ octahedron in LiMn_2O_4 . *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(48), 18547-18551.

¹⁷¹ Arora, P., Popov, B. N., & White, R. E. (1998). Electrochemical Investigations of Cobalt-Doped LiMn_2O_4 as Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 145(3), 807-815.

¹⁷² Sigala, C., Guyomard, D., Verbaere, A., Piffard, Y., & Tournoux, M. (1995). Positive electrode materials with high operating voltage for lithium batteries: $\text{LiCr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 1$). *Solid State Ionics*, 81(3), 167-170.

- ¹⁷³ Ding, Y. L., Xie, J., Cao, G. S., Zhu, T. J., Yu, H. M., & Zhao, X. B. (2011). Enhanced elevated-temperature performance of Al-doped single-crystalline LiMn₂O₄ nanotubes as cathodes for lithium ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, *115*(19), 9821-9825.
- ¹⁷⁴ Hosoya, M., Ikuta, H., & Wakihara, M. (1998). Single phase region of cation substituted spinel LiMyMn_{2-y}O_{4-δ} (M= Cr, Co and Ni) and cathode property for lithium secondary battery. *Solid State Ionics*, *111*(1), 153-159.
- ¹⁷⁵ Ohzuku, T., & Brodd, R. J. (2007). An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, *174*(2), 449-456.
- ¹⁷⁶ Marzec, J., Świerczek, K., Przewoźnik, J., Molenda, J., Simon, D. R., Kelder, E. M., & Schoonman, J. (2002). Conduction mechanism in operating a LiMn₂O₄ cathode. *Solid State Ionics*, *146*(3), 225-237.
- ¹⁷⁷ Molenda, J., Swierczek, K., Kucza, W., Marzec, J., & Stoklosa, A. (1999). Electrical properties of LiMn₂O_{4-δ} at temperatures 220–1100K. *Solid State Ionics*, *123*(1), 155-163.
- ¹⁷⁸ Ohzuku, T., Kitagawa, M., & Hirai, T. (1990). Electrochemistry of Manganese Dioxide in Lithium Nonaqueous Cell III. X-Ray Diffractional Study on the Reduction of Spinel-Related Manganese Dioxide. *Journal of the Electrochemical Society*, *137*(3), 769-775.
- ¹⁷⁹ Winter, M., Besenhard, J. O., Spahr, M. E., & Novak, P. (1998). Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Advanced Materials*, *10*(10), 725-763.
- ¹⁸⁰ Guohua, L., Sakuma, K., Ikuta, H., Uchida, T., Wakihara, M., & Hetong, G. (1996). Synthesis and Characterization of LiV₂O₄ as the Cathode in Secondary Lithium Batteries (E). *Denki Kagaku Oyoki Kogyo Butsuri Kagaku*, *64*(3), 202-206.
- ¹⁸¹ Thackeray, M. M. (1999). Spinel electrodes for lithium batteries. *Journal of the American Ceramic Society*, *82*(12), 3347-3354.
- ¹⁸² Kawai, H., Nagata, M., Tukamoto, H., & West, A. R. (1999). High-voltage lithium cathode materials. *Journal of Power Sources*, *81*, 67-72.
- ¹⁸³ Kawai, H., Nagata, M., Tabuchi, M., Tukamoto, H., & West, A. R. (1998). Novel 5 V spinel cathode Li₂FeMn₃O₈ for lithium ion batteries. *Chemistry of Materials*, *10*(11), 3266-3268.
- ¹⁸⁴ Santhanam, R., & Rambabu, B. (2010). Research progress in high voltage spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ material. *Journal of Power Sources*, *195*(17), 5442-5451.

- ¹⁸⁵ Hwang, B. J., Wu, Y. W., Venkateswarlu, M., Cheng, M. Y., & Santhanam, R. (2009). Influence of synthesis conditions on electrochemical properties of high-voltage $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel cathode material. *Journal of Power Sources*, *193*(2), 828-833.
- ¹⁸⁶ Etacheri, V., Marom, R., Elazari, R., Salitra, G., & Aurbach, D. (2011). Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. *Energy & Environmental Science*, *4*(9), 3243-3262.
- ¹⁸⁷ Wang, H., Tan, T. A., Yang, P., Lai, M. O., & Lu, L. (2011). High-rate performances of the Ru-doped spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$: effects of doping and particle size. *The Journal of Physical Chemistry C*, *115*(13), 6102-6110.
- ¹⁸⁸ Santhanam, R., & Rambabu, B. (2010). Research progress in high voltage spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ material. *Journal of Power Sources*, *195*(17), 5442-5451.
- ¹⁸⁹ Amdouni, N., Zaghbi, K., Gendron, F., Mauger, A., & Julien, C. M. (2007). Magnetic properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinels prepared by wet chemical methods. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, *309*(1), 100-105.
- ¹⁹⁰ Chen, Z., Zhu, H., Ji, S., Linkov, V., Zhang, J., & Zhu, W. (2009). Performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ prepared by solid-state reaction. *Journal of Power Sources*, *189*(1), 507-510.
- ¹⁹¹ Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S., Masquelier, C., Okada, S., & Goodenough, J. B. (1997). Effect of structure on the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox couple in iron phosphates. *Journal of the Electrochemical Society*, *144*(5), 1609-1613.
- ¹⁹² Nanjundaswamy, K. S., Padhi, A. K., Goodenough, J. B., Okada, S., Ohtsuka, H., Arai, H., & Yamaki, J. (1996). Synthesis, redox potential evaluation and electrochemical characteristics of NASICON-related-3D framework compounds. *Solid State Ionics*, *92*(1), 1-10.
- ¹⁹³ Manthiram, A., & Goodenough, J. B. (1987). Lithium insertion into $\text{Fe}_2(\text{MO}_4)_3$ frameworks: comparison of $\text{M} = \text{W}$ with $\text{M} = \text{Mo}$. *Journal of Solid State Chemistry*, *71*(2), 349-360.
- ¹⁹⁴ Manthiram, A. (2009). Phospho-olivine cathodes for lithium-ion batteries. *The Electrochemical Society Interface*, *18*(1), 44.

- ¹⁹⁵ Arroyo-de Dompablo, M. E., Armand, M., Tarascon, J. M., & Amador, U. (2006). On-demand design of polyoxianionic cathode materials based on electronegativity correlations: An exploration of the Li_2MSiO_4 system (M= Fe, Mn, Co, Ni). *Electrochemistry Communications*, 8(8), 1292-1298.
- ¹⁹⁶ Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S., & Goodenough, J. B. D. (1997). Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 144(4), 1188-1194.
- ¹⁹⁷ Jiang, J., & Dahn, J. R. (2004). ARC studies of the thermal stability of three different cathode materials: LiCoO_2 ; $\text{Li}[\text{Ni}_0.1\text{Co}_0.8\text{Mn}_0.1]\text{O}_2$; and LiFePO_4 , in LiPF_6 and LiBoB EC/DEC electrolytes. *Electrochemistry Communications*, 6(1), 39-43.
- ¹⁹⁸ Hautier, G., Jain, A., Ong, S. P., Kang, B., Moore, C., Doe, R., & Ceder, G. (2011). Phosphates as lithium-ion battery cathodes: an evaluation based on high-throughput ab initio calculations. *Chemistry of Materials*, 23(15), 3495-3508.
- ¹⁹⁹ Manthiram, A., & Goodenough, J. B. (1989). Lithium insertion into $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ frameworks. *Journal of Power Sources*, 26(3), 403-408.
- ²⁰⁰ Masquelier, C., & Croguennec, L. (2013). Polyanionic (phosphates, silicates, sulfates) frameworks as electrode materials for rechargeable Li (or Na) batteries. *Chemical reviews*, 113(8), 6552-6591.
- ²⁰¹ Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S., Masquelier, C., Okada, S., & Goodenough, J. B. (1997). Effect of structure on the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox couple in iron phosphates. *Journal of the Electrochemical Society*, 144(5), 1609-1613.
- ²⁰² Ravet, N., Chouinard, Y., Magnan, J. F., Besner, S., Gauthier, M., & Armand, M. (2001). Electroactivity of natural and synthetic triphylite. *Journal of Power Sources*, 97, 503-507.
- ²⁰³ Oh, S. W., Park, S. H., Kim, J. H., Bae, Y. C., & Sun, Y. K. (2006). Improvement of electrochemical properties of $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_1.5\text{O}_4$ spinel material by fluorine substitution. *Journal of Power Sources*, 157(1), 464-470.
- ²⁰⁴ Molenda, J., & Molenda, M. (2011). *Composite Cathode Material for Li-Ion Batteries Based on LiFePO_4 System*. INTECH Open Access Publisher.

- ²⁰⁵ Masquelier, C., Reale, P., Wurm, C., Morcrette, M., Dupont, L., & Larcher, D. (2002). Hydrated Iron Phosphates $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ as 3 V Positive Electrodes in Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 149(8), A1037-A1044.
- ²⁰⁶ Marx, N., Croguennec, L., Carlier, D., Bourgeois, L., Kubiak, P., Cras, F. L., & Delmas, C. (2010). Structural and Electrochemical Study of a New Crystalline Hydrated Iron (III) Phosphate $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Obtained from $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ by Ion Exchange. *Chemistry of Materials*, 22(5), 1854-1861.
- ²⁰⁷ Ramana, C. V., Ait-Salah, A., Utsunomiya, S., Mauger, A., Gendron, F., & Julien, C. M. (2007). Novel lithium iron pyrophosphate ($\text{LiFe}_{1.5}\text{P}_2\text{O}_7$) as a positive electrode for Li-ion batteries. *Chemistry of Materials*, 19(22), 5319-5324.
- ²⁰⁸ Kishore, M. S., Pralong, V., Caignaert, V., Varadaraju, U. V., & Raveau, B. (2008). A new lithium vanadyl diphosphate $\text{Li}_2\text{VOP}_2\text{O}_7$: Synthesis and electrochemical study. *Solid State Sciences*, 10(10), 1285-1291.
- ²⁰⁹ Li, Y. X., Gong, Z. L., & Yang, Y. (2007). Synthesis and characterization of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ nanocomposite cathode material for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 174(2), 528-532.
- ²¹⁰ Rangappa, D., Murukanahally, K. D., Tomai, T., Unemoto, A., & Honma, I. (2012). Ultrathin nanosheets of Li_2MSiO_4 (M= Fe, Mn) as high-capacity Li-ion battery electrode. *Nano letters*, 12(3), 1146-1151.
- ²¹¹ Nytén, A., Abouimrane, A., Armand, M., Gustafsson, T., & Thomas, J. O. (2005). Electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as a new Li-battery cathode material. *Electrochemistry Communications*, 7(2), 156-160.
- ²¹² Janssen, Y., Middlemiss, D. S., Bo, S. H., Grey, C. P., & Khalifah, P. G. (2012). Structural modulation in the high capacity battery cathode material LiFeBO_3 . *Journal of the American Chemical Society*, 134(30), 12516-12527.
- ²¹³ Yamada, A., Iwane, N., Harada, Y., Nishimura, S. I., Koyama, Y., & Tanaka, I. (2010). Lithium Iron Borates as High-Capacity Battery Electrodes. *Advanced Materials*, 22(32), 3583-3587.

- ²¹⁴ Zaghbi, K., & Julien, C. M. (2005). Structure and electrochemistry of FePO₄·2H₂O hydrate. *Journal of Power Sources*, 142(1), 279-284.
- ²¹⁵ Ye, T., Barpanda, P., Nishimura, S. I., Furuta, N., Chung, S. C., & Yamada, A. (2013). General Observation of Fe³⁺/Fe²⁺ Redox Couple Close to 4 V in Partially Substituted Li₂FeP₂O₇ Pyrophosphate Solid-Solution Cathodes. *Chemistry of Materials*, 25(18), 3623-3629.
- ²¹⁶ Barpanda, P., Ye, T., Lu, J., Yamada, Y., Chung, S. C., Nishimura, S., Okubo, M., Zhou, H. & Yamada, A. (2013). Splash Combustion Synthesis and Exploration of Alkali Metal Pyrophosphate (A₂MP₂O₇, A= Li, Na) Cathodes. *ECS Transactions*, 50(24), 71-77.
- ²¹⁷ Barpanda, P., Rouse, G., Ye, T., Ling, C. D., Mohamed, Z., Klein, Y., & Yamada, A. (2013). Neutron diffraction study of the Li-ion battery cathode Li₂FeP₂O₇. *Inorganic Chemistry*, 52(6), 3334-3341.
- ²¹⁸ Zhou, H., Upreti, S., Chernova, N. A., Hautier, G., Ceder, G., & Whittingham, M. S. (2010). Iron and Manganese Pyrophosphates as cathodes for Lithium-Ion batteries. *Chemistry of Materials*, 23(2), 293-300.
- ²¹⁹ Muraliganth, T., Stroukoff, K. R., & Manthiram, A. (2010). Microwave-solvothermal synthesis of nanostructured Li₂MSiO₄/C (M= Mn and Fe) cathodes for lithium-ion batteries. *Chemistry of Materials*, 22(20), 5754-5761.
- ²²⁰ Dong, Y. Z., Zhao, Y. M., Shi, Z. D., An, X. N., Fu, P., & Chen, L. (2008). The structure and electrochemical performance of LiFeBO₃ as a novel Li-battery cathode material. *Electrochimica Acta*, 53(5), 2339-2345.
- ²²¹ Cambaz, M. A., Anji Reddy, M., Vinayan, B. P., Witte, R., Pohl, A. H., Mu, X., ... & Fichtner, M. (2015). Mechanical milling assisted synthesis and electrochemical performance of high capacity LiFeBO₃ for lithium batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*.
- ²²² Seo, D. H., Park, Y. U., Kim, S. W., Park, I., Shakoob, R. A., & Kang, K. (2011). First-principles study on lithium metal borate cathodes for lithium rechargeable batteries. *Physical Review B*, 83(20), 205127.
- ²²³ Arroyo de Dompablo, M.E., Amador, U., & Tarascon, J. M. (2007). A computational investigation on fluorinated-polyanionic compounds as positive electrode for lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 174(2), 1251-1257.

- ²²⁴ Halcrow, M. A. (2013). Jahn–Teller distortions in transition metal compounds, and their importance in functional molecular and inorganic materials. *Chemical Society Reviews*, 42(4), 1784-1795.
- ²²⁵ Wang, Y., & Zhou, H. (2009). A new type rechargeable lithium battery based on a Cu-cathode. *Electrochemistry Communications*, 11(9), 1834-1837.
- ²²⁶ Exnar, I., & Hep, J. (1993). Copper (II) sulfide as cathode active material in secondary lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 44(1), 701-705.
- ²²⁷ Ni, S., Li, T., & Yang, X. (2012). Fabrication of Cu₂S on Cu film electrode and its application in lithium ion battery. *Thin Solid Films*, 520(21), 6705-6708.
- ²²⁸ Ritchie, A. G., & Mullins, A. P. (1994). Copper oxide as a high temperature battery cathode material. *Journal of Power Sources*, 51(3), 403-407.
- ²²⁹ Iijima, T., Toyoguchi, Y., Nishimura, J., & Ogawa, H. (1980). Button-type lithium battery using copper oxide as a cathode. *Journal of Power Sources*, 5(1), 99-109.
- ²³⁰ Imai, K., Koike, M., Sawa, H., & Takei, H. (1993). Growth and crystal structure of LiCuO₂. *Journal of Crystal Growth*, 128(1), 808-812.
- ²³¹ Prakash, A. S., Larcher, D., Morcrette, M., Hegde, M. S., Leriche, J. B., & Masquelier, C. (2005). Synthesis, phase stability, and electrochemically driven transformations in the LiCuO₂-Li₂CuO₂ system. *Chemistry of Materials*, 17(17), 4406-4415.
- ²³² Liu, D., Zhan, S., Chen, G., Pan, W., Wang, C., & Wei, Y. (2008). High energy density lithium ion batteries using Li_{2.6}Co_{0.4-x}Cu_xN (anode) and Cu_{0.04}V₂O₅ (cathode) electrode materials. *Materials Letters*, 62(26), 4210-4212.
- ²³³ Choi, J. H., & Park, H. K. (2004). Cu_xFeyV₂O₅ xerogel cathodes for lithium secondary batteries. *Electrochimica Acta*, 50(2), 405-409.
- ²³⁴ Jiao, L., Li, H., Yuan, H., & Wang, Y. (2008). Preparation of copper-doped LiV₃O₈ composite by a simple addition of the doping metal as cathode materials for lithium-ion batteries. *Materials Letters*, 62(24), 3937-3939.
- ²³⁵ Hillel, T., & Ein-Eli, Y. (2013). Copper vanadate as promising high voltage cathodes for Li thermal batteries. *Journal of Power Sources*, 229, 112-116.

²³⁶ Ein-Eli, Y., Howard, W. F., Lu, S. H., Mukerjee, S., McBreen, J., Vaughey, J. T., & Thackeray, M. M. (1998). LiMn_{2-x}Cu_xO₄ Spinels (0.1 ≤ x ≤ 0.5): A new Class of 5 V Cathode Materials for Li Batteries I. Electrochemical, Structural, and Spectroscopic Studies. *Journal of the Electrochemical Society*, 145(4), 1238-1244.

²³⁷ Mukerjee, S., Yang, X. Q., Sun, X., Lee, S. J., McBreen, J., & Ein-Eli, Y. (2004). In situ synchrotron X-ray studies on copper–nickel 5 V Mn oxide spinel cathodes for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 49(20), 3373-3382.

²³⁸ Lee, S. B., Cho, S. H., Heo, J. B., Aravindan, V., Kim, H. S., & Lee, Y. S. (2009). Copper-substituted, lithium rich iron phosphate as cathode material for lithium secondary batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 488(1), 380-385.

²³⁹ Lee, J., Kumar, P., Moudgil, B. M., & Singh, R. K. (2013). Electrochemical enhancement of LiFePO₄ as a cathode material by incorporating Cu flakes for lithium ion rechargeable battery. *Solid State Ionics*, 231, 18-24.

²⁴⁰ Patoux, S. (2003). *Matériaux d'électrode positive à charpente polyanionique pour batteries au lithium: approches cristallographiques et électrochimiques* (Doctoral dissertation, Amiens).

Chapitre II :

Phosphates de cuivre

Sommaire

Chapitre II – Phosphates de cuivre	105
II.1 Contexte sur les phosphates	105
II.2 Partie expérimentale	108
II.2.1 Les modes de synthèse utilisés	108
II.2.1.1 Synthèse par réaction solide classique	108
II.2.1.2 Synthèse par la méthode de Pechini	109
II.2.2 Caractérisation physico-chimique	111
II.2.3 Caractérisation électrochimique	112
II.2.3.1 Préparation des électrodes	112
II.2.3.1.1 Formulation sous forme de poudre	112
II.2.3.1.2. Formulation sous forme de membrane	112
II.2.3.2. Electrolytes utilisés	113
II.2.3.3 Cellules de cyclage	113
II.2.3.4 Différents modes de cyclages utilisés	114
II.2.3.4.1 Voltampérométrie cyclique	114
II.2.3.4.2 PGCA (analyse potentiodynamique avec accélération galvanostatique)	115
II.2.3.4.3 GCPL (analyse galvanostatique avec limitation en potentiel)	115
II.3 Phosphate de cobalt LiCoPO_4	115
II.3.1 Structure cristallographique	115
II.3.2 Synthèse et structure de LiCoPO_4	116
II.3.2.1 Synthèses	117
II.3.2.2 Analyses des structures	118
II.3.3 Caractérisation électrochimique du matériau	120
II.3.3.1 Caractérisation de LiCoPO_4 solide et LiCoPO_4 Pechini	120
II.3.3.2 Test avec un nouvel électrolyte LP30/sébaconitrile (1 :1)	123
II.3.4 Conclusion sur LiCoPO_4	124
II.4 Phosphates de cuivre	125
II.4.1 Réflexion sur le ternaire Li/Cu/P	125
II.4.2 Synthèses	128
II.4.2.1 Synthèse par voie solide	128
II.4.2.2 Synthèse par la méthode de Pechini de $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$	131
II.4.3 Structure cristallographique de $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$	133
II.4.4 Caractérisations électrochimiques de $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$	134
II.4.5 Cas particulier de LiCuPO_4	138

II.4.6 Conclusion sur les phosphates de cuivre	140
II.5 Conclusion	141
<i>Table des illustrations</i>	142
<i>Table des tableaux</i>	143
<i>Références</i>	145

Chapitre II – Phosphates de cuivre

Comme cela a été évoqué lors du chapitre précédent, l'objectif de ces travaux est de mettre en évidence une activité électrochimique réversible à haut potentiel dans un matériau d'électrode positive en utilisant le couple $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ du cuivre, qui a théoriquement un potentiel d'oxydoréduction plus élevé que les autres métaux de transition couramment utilisés, lui conférant une différence de potentiel théorique d'environ 5,3 V par rapport au couple Li^+/Li .

L'oxyde le plus simple, Li_xCuO_2 a déjà prouvé son instabilité et ne permet pas d'atteindre de potentiels supérieurs à 3 V, même sur une plage de cyclage restreinte (voir I.5).

Afin d'utiliser le couple $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ dans un nouveau matériau d'électrode positive à haut potentiel, deux stratégies sont donc envisageables à ce niveau. Tout d'abord, il est possible d'insérer du cuivre dans des matériaux existants, à l'instar des nombreux éléments que l'on ajoute aux composés de type spinelle afin d'en améliorer les performances. Comme alternative, la synthèse de nouvelles compositions contenant uniquement du cuivre (Cu^{2+}) est également une option, le défi étant de stabiliser la structure afin d'activer électrochimiquement le couple $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$.

La stratégie adoptée lors de ce travail est celle visant à synthétiser et à tester électrochimiquement de nouvelles phases au cuivre Cu^{2+} contenant préalablement du lithium, afin d'étudier les performances en commençant par la désinsertion du lithium, la plupart des travaux précédents effectués sur le cuivre traitant de l'insertion électrochimique du lithium dans des phases, en commençant donc l'étude en réduction.

Les premiers matériaux sur lesquels cette étude a porté sont les phosphates de cuivre lithiés, suite au succès des travaux sur les très étudiés LiFePO_4 et LiCoPO_4 , qui sont par ailleurs loin d'être les seuls phosphates étudiés à ce jour.

II.1 Contexte sur les phosphates

Les phosphates de métaux de transition ont été très étudiés ces dernières années, notamment sous l'impulsion des travaux sur LiFePO_4 après la démonstration d'une insertion possible du lithium par Padhi et al.¹.

Ces travaux ont commencé avec la découverte des structures NASICON et anti-NASICON, sur des matériaux comme $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ², $\text{Li}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ ³, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ⁴, $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ^{5,6} ou encore $\text{Li}_5\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ^{7,8}.

Ces recherches ont été accompagnées par la découverte de phosphates de type LiMPO_4 ^{9,10}, après que Ravet et al. aient mis en place un revêtement de carbone capable d'améliorer drastiquement la conduction électronique de LiFePO_4 ^{11,12}, menant ainsi à l'utilisation

Chapitre II – Phosphates de cuivre

électrochimique optimale de ce composé d'insertion. On recense ainsi des travaux sur $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ^{13,14,15,16} (LiMnPO_4 très isolant), LiCoPO_4 ^{17,18,19} et LiNiPO_4 ²⁰.

Enfin, des diphosphates $\text{Li}_x\text{MP}_2\text{O}_7$ (avec $\text{M}=\text{Fe}, \text{V}, \text{Ti}, \text{Co}$)^{21,22,23,24}, des oxophosphates²⁵, des fluorophosphates^{26,27,28} ainsi que des hydroxyphosphates²⁹ ont vu le jour.

En ce qui concerne les phases au fer, les travaux sont recensés dans le **Tableau 1** ci-dessous :

	initial/final active material	redox couple	average potential (V vs Li)	theoretical capacity (mA·h/g)
NASICON	$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	2.8	128
	$\text{LiFe}_2(\text{SO}_4)_2\text{PO}_4/\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2\text{PO}_4$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	3.3	130
anti-NASICON	$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	2.88 and 2.73	128
hydrated phosphates	$\text{P-FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{LiFePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	3.0	157
	$\text{S-FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{LiFePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	3.0	157
	$\text{M-FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{LiFePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	3.0	157
diphosphates	$\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{Li}_4\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	3.2	131
	$\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3/\text{Li}_4\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	3.1	144
	$\text{LiFeP}_2\text{O}_7/\text{Li}_3\text{FeP}_2\text{O}_7$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	2.9	113
	$\text{Li}_3\text{FeP}_2\text{O}_7/\text{LiFeP}_2\text{O}_7$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	3.5	113
triphylite, olivine-type	$\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	3.45	170
	$\text{LiFe}_{2/3}\text{PO}_4/\text{Li}_{1,6}\text{Fe}_{2/3}\text{PO}_4$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	3.3 and 2.8	128
tavorite	$\text{LiFePO}_4\text{F}/\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	2.9	151
	$\text{LiFePO}_4(\text{OH})/\text{Li}_2\text{FePO}_4(\text{OH})$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	2.6	153

Tableau 1 : Recensement des différents phosphates de fer, d'après Masquelier et Croguennec³⁰

Nous pouvons noter la grande variété de matériaux synthétisés, présentant des valeurs de potentiel du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ variant de 2,6 V à 3,5 V vs Li^+/Li , en fonction des squelettes polyanioniques. Cependant, celles-ci restent limitées en-dessous de 4 V vs Li^+/Li . En ce qui concerne les capacités théoriques, elles varient faiblement entre $113 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ et $170 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, ce qui en fait de bons candidats dans le cas où un atome de lithium par atome de fer peut être inséré réversiblement dans les phases.

Un cas particulier interpelle et pourrait servir de référence à cette étude sur les matériaux à haut potentiel, celui de LiCoPO_4 . En effet, les matériaux au fer sont très diverses mais le potentiel reste faible, tandis que ce phosphate de cobalt peut atteindre un potentiel très élevé, proche de 4,8 V vs Li^+/Li .

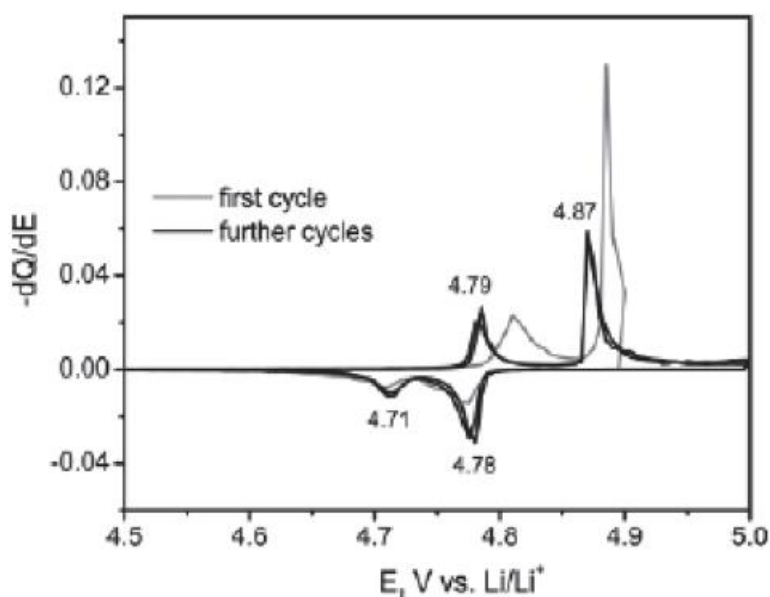


Figure 1 : Voltampérométrie cyclique du composé LiCoPO_4 , à C/30, entre 4,5 V et 5 V vs Li^+/Li , LiPF_6 (1m) dans un mélange EC/DMC (2:1), d'après Bramnik et al. ³¹

Cependant, et comme c'est le cas pour plusieurs autres familles de matériaux passés en revue, aucune mention de ces phases comportant du cuivre n'est trouvable, à l'exception du composé $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ étudié en désinsertion par Patoux et qui fait intervenir le couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ du cuivre lors de son étude en désinsertion ³², ainsi que le matériau LiCuPO_4 mentionné dans un brevet ³³, comme cela a été évoqué dans le chapitre I.

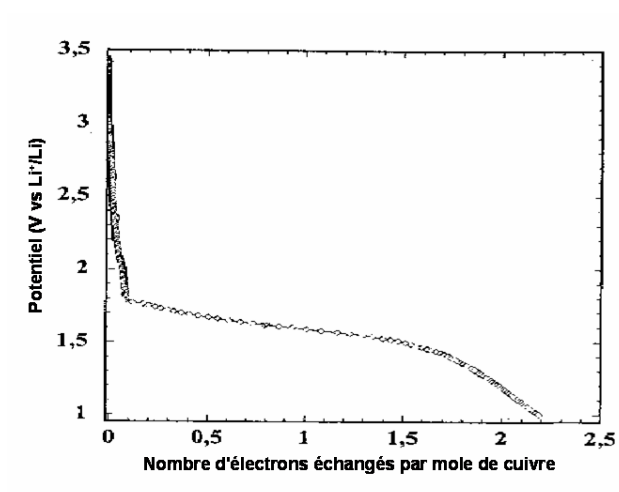


Figure 2 : Courbe de réduction de $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ obtenue en mode galvanostatique à C/5 entre 3,5 v et 1 V, d'après S.Patoux ³²

Si l'on prend l'exemple de $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ ³⁴, qui insère du lithium à haut potentiel (environ 4,9 V pour une capacité très faible), la formule identique à $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ laisse penser qu'il peut y avoir des analogies entre les composés au cuivre et ceux comportant d'autres métaux de

transition. C'est oublier que l'effet Jahn-Teller du cuivre Cu^{2+} déforme les mailles et rend l'insertion de lithium d'autant plus difficile dans ce genre de composés, ce qui est probablement à l'origine du très faible nombre de phases au cuivre recensées en tant qu'électrodes d'accumulateurs.

II.2 Partie expérimentale

II.2.1 Les modes de synthèse utilisés

Pour la synthèse de poudre de matériaux d'électrode, plusieurs modes de synthèse sont envisageables. La voie céramique, à haute température, permet d'obtenir une phase assez facilement mais avec une taille de grain assez importante. Cependant, l'exemple de LiFePO_4 , matériau commercialement utilisé dans les batteries au lithium et initialement mis de côté comme isolant sous forme massive a montré que la taille des grains joue un rôle important en ce qui concerne les propriétés électrochimiques. D'autres voies de synthèse, par chimie douce ou synthèses à basse température telle que la synthèse par co-précipitation sont également envisagées, afin de limiter la taille des grains. Dans ce chapitre, une attention particulière sera accordée à la méthode dite de Pechini, voie polymérique à basse température permettant l'obtention d'un revêtement de carbone conducteur à basse température.

II.2.1.1 Synthèse par réaction solide classique

Différents précurseurs sous forme de poudres sont introduits en quantités stœchiométriques et broyés minutieusement à la main afin d'obtenir un mélange homogène. Un ou plusieurs traitements thermiques sont ensuite appliqués de manière à apporter progressivement de l'énergie au système et à obtenir la composition désirée. On peut envisager ce type de synthèse sous gaz inerte tel l'argon ou l'azote, ou encore sous gaz oxydants ou réducteurs, respectivement l'oxygène ou le NOXAL (mélange 10% H_2/N_2).

Cette méthode permet de savoir:

- si la phase désirée peut être obtenue thermodynamiquement
- si des pertes se produisent lors de la synthèse
- et si aucune perte de masse n'est observée, alors la stœchiométrie est connue

Chapitre II – Phosphates de cuivre

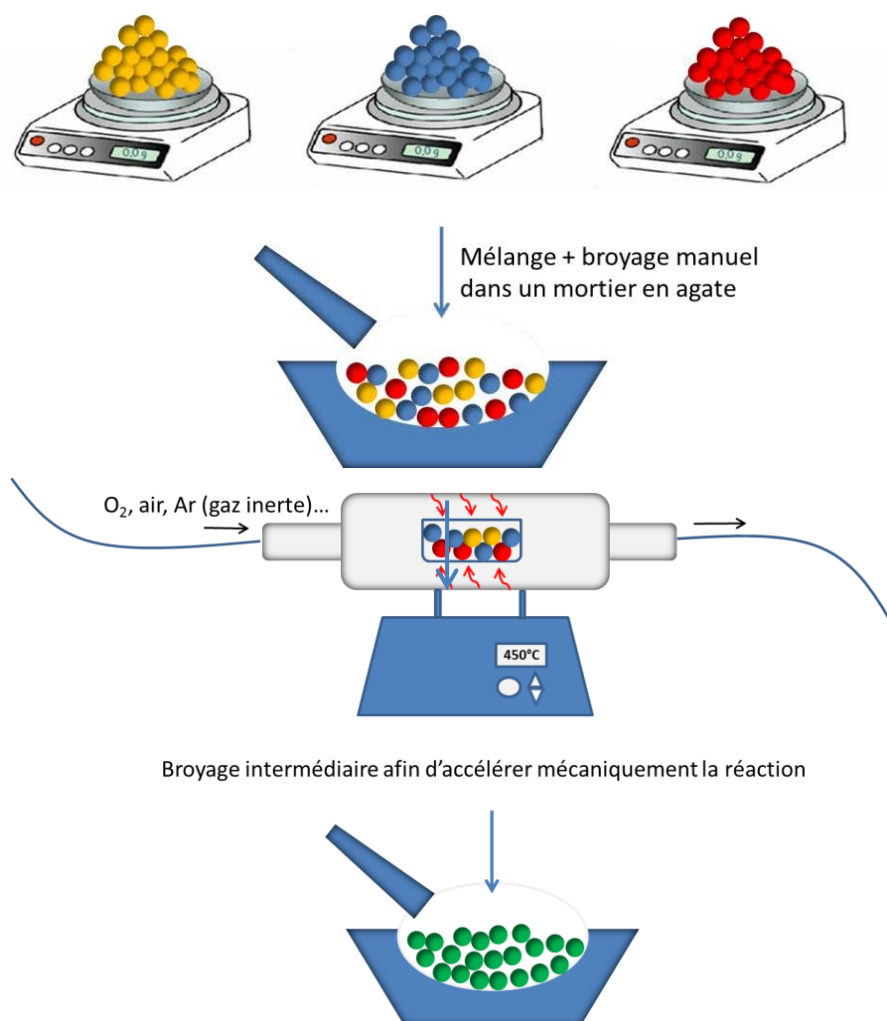


Figure 3 : Etapes de la synthèse par voie solide

L'avantage de cette méthode est qu'elle permet un contrôle efficace de la stœchiométrie du mélange, couplé aux pesées avant et après traitement thermique pouvant indiquer d'éventuelles pertes de masse par évaporation ou dégazage. Elle est donc une méthode précise mais cependant très coûteuse en énergie. Elle sera réalisée systématiquement pour « scanner » les compositions envisagées.

II.2.1.2 Synthèse par la méthode de Pechini

Cette méthode de synthèse a été mise au point et brevetée en 1967 par Pechini³⁵. C'est une technique de chimie douce qui favorise l'homogénéisation à l'échelle atomique et qui permet après recuit à température modérée d'obtenir directement un revêtement de carbone sur le matériau.

La synthèse se déroule en 3 étapes : la solubilisation des cations (des nitrates sont souvent utilisés en raison de leur grande solubilité en milieu aqueux), la réaction de complexation par

Chapitre II – Phosphates de cuivre

des citrates puis la polyesterification et réticulation à l'aide d'un agent organique texturant. Celui-ci est un polyester formé à partir d'acide citrique et d'éthylène glycol (**Figure 4**).

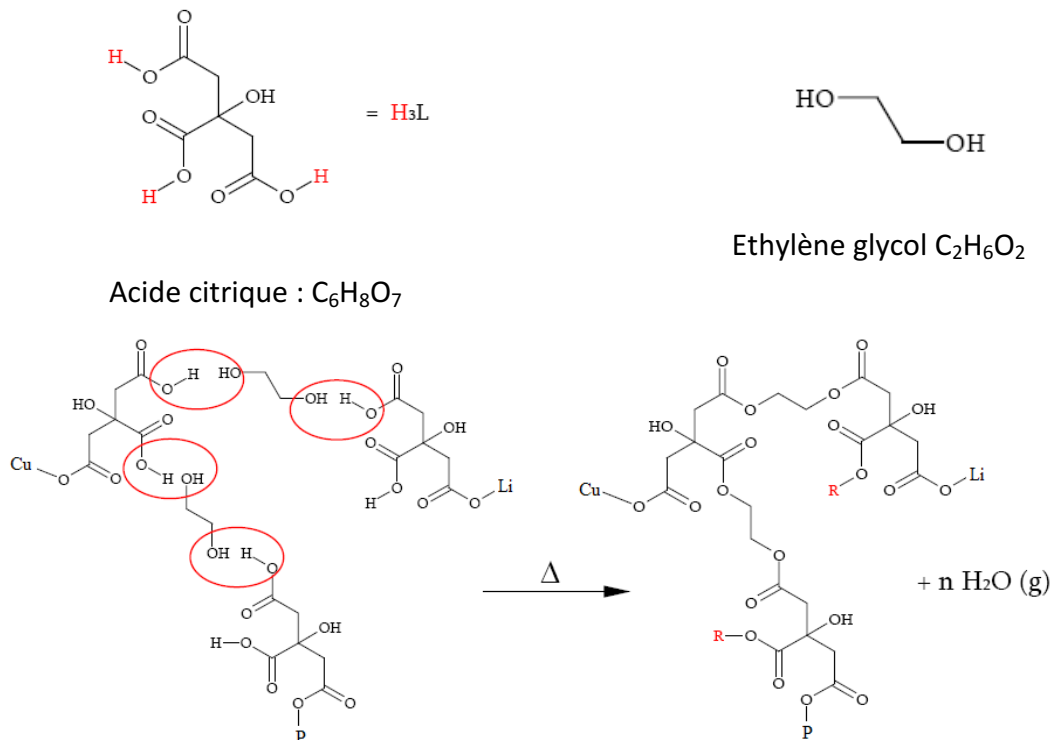


Figure 4 : Estérification de l'acide citrique par l'éthylène glycol

Après synthèse autour de $150^\circ C$ il est important, dans le cadre de l'étude, de réaliser une analyse thermogravimétrique pour connaître la gamme de températures dans laquelle la matière organique se décompose et optimiser ainsi le revêtement de carbone de notre matériau.

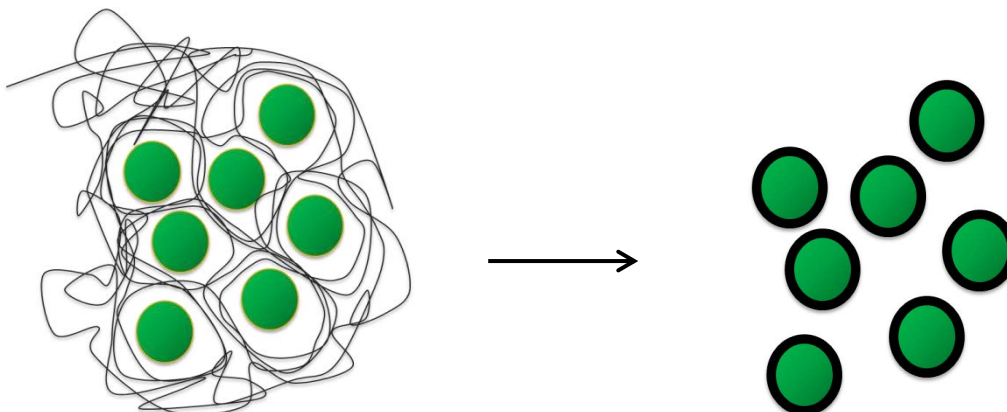


Figure 5 : Formation de la phase inorganique engluée dans le polyester, combustion de la phase organique qui forme un revêtement de carbone

Chapitre II – Phosphates de cuivre

D'autres techniques de synthèse sont également utilisées afin d'obtenir des matériaux d'électrode positive pour accumulateurs, comme la synthèse hydrothermale^{36,37,38}, la synthèse par broyage réactif^{39,40,41}, la synthèse par co-précipitation^{42,43,44,45} ou encore la synthèse effectuée au moyen de liquides ioniques^{46,47,48,49}, qui a fait ses preuves ces dernières années. Ces méthodes ont chacune leurs caractéristiques et vont pouvoir faire varier la morphologie, la taille de grain ou encore le revêtement surfacique, se traduisant par une modification des propriétés électrochimiques, mais elles ne seront pas utilisées dans ce travail de prospection de phases nouvelles. Ici, la voie solide sera utilisée afin de repérer d'éventuelles phases stables et la méthode « de Pechini » servira de complément afin d'optimiser les performances électrochimiques.

II.2.2 Caractérisation physico-chimique

La structure des poudres obtenues est caractérisée à l'aide d'un diffractomètre à rayons X utilisé en géométrie Bragg Brentano et doté d'une anode de cuivre ($\lambda_{Cu}=1,541 \text{ \AA}$) ou d'une anode de cobalt ($\lambda_{Co}=1,78901 \text{ \AA}$) sur un appareil X'pert de la marque PANalytical.

Pour obtenir la taille des domaines monocristallins, une analyse des pics de diffraction par la méthode de Debye Scherrer a pu être utilisée, en appliquant la formule :

$$l_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

où l_c (nm) est la taille apparente des domaines monocristallins, $K=0,89$ est le facteur de forme caractéristique pour des sphères (rapport entre largeur à mi-hauteur et largeur intégrale pour un profil de pic typique), λ (nm) la longueur d'onde des rayons X émis par le cuivre, β (nm) la largeur du pic à mi-hauteur (corrigée de la largeur intrinsèque due à la limite de résolution de l'appareil) et θ (en rad) l'angle de diffraction⁵⁰.

Pour connaître la surface spécifique des poudres obtenues, les analyses B.E.T. ont pu être réalisées par adsorption d'azote sur un appareil Belsorp-max de la société Bel JAPAN.inc.

Enfin, lorsqu'une analyse thermogravimétrique a été nécessaire, elle a été réalisée sous air, sur un appareil TGA 92 de la société Setaram ou sous argon sur un appareil Netzsch STA.

II.2.3 Caractérisation électrochimique

II.2.3.1 Préparation des électrodes

L'électrode positive, constituée essentiellement du matériau d'insertion à étudier, sera préparée sous forme de poudre ou de membrane. L'électrode négative, quant à elle, sera dans la plupart des cas une feuille de lithium métallique Li ($E^{\circ} = -3.0$ V) exempte de toute trace d'oxyde en surface, qui servira également de référence. On travaillera dans ce cas avec une demi-cellule, comme cela est souvent le cas en laboratoire.

II.2.3.1.1 Formulation sous forme de poudre

L'électrode peut être préparée sous forme de poudre, constituée d'un mélange équimassique de matière active et de carbone SC65 (Timcal) qui permet d'améliorer la conductivité électronique globale de l'électrode. Le mélange est broyé manuellement dans le cadre d'un travail de prospection. Pour un travail plus fin, une formulation sous forme de film de l'électrode est préférable, ou a minima un mélange mécanique du carbone et du matériau à tester.

II.2.3.1.2. Formulation sous forme de membrane

La préparation de film est plus longue mais permet de savoir exactement la masse de matière active considérée lors de la pesée plus précise et permet d'équilibrer convenablement les cellules dans le cas d'accumulateurs complets présentant deux matériaux d'insertion au niveau des électrodes. Après avoir dissout dans de l'acétone anhydre du PolyVinylideneFluoride (PVDF) - qui permet de lier le mélange - et du DiButylPhtalate (DBP) - qui apporte la porosité une fois éliminé -, le mélange de carbone SP et de matière active est rajouté, et la suspension est mélangée mécaniquement 5 minutes à 10000 trs/mn. Chaque constituant est introduit en différentes quantités suivant la nature de l'électrode (**Tableau 2**).

	Matériau d'électrode positive	Matériau d'électrode négative
Matière active	52 % (wt)	50 % (wt)
Carbone SC65	13 % (wt)	13 % (wt)
PVDF	14 % (wt)	14 % (wt)
DBP	21 % (wt)	23 % (wt)

Tableau 2: Proportions des précurseurs pour la préparation d'une membrane

Chapitre II – Phosphates de cuivre

La pâte obtenue est étalée sur une plaque de verre à l'aide d'un Doctor Blade, pour donner une fois séchée un film. Une fois sec, le film est décollé, des pastilles sont découpées à l'emporte-pièce puis pesées. Une extraction du DBP à l'éther est enfin réalisée, 3 fois 15 minutes.

Que ce soit sous forme de poudre ou de membrane, le contact avec le collecteur de courant en acier inoxydable est assuré par pression lors de la fermeture de la cellule Swagelok®.

II.2.3.2. Electrolytes utilisés

Le mélange [EC-DMC (1:1)/LiPF₆ 1M] est un des électrolytes couramment utilisés et servira de base à ce travail, noté sous son nom commercial, LP30®. Cependant, la plage de stabilité de cet électrolyte est limitée au-delà de 4,5 V vs Li⁺/Li lorsque cyclé avec un matériau d'électrode positive, pouvant empêcher l'observation de phénomènes à haut potentiel ($E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}}=5,3 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$). Elise Nanini-Maury a montré que l'ajout de sébaconitrile permettait d'augmenter la plage de stabilité des électrolytes carbonates vers les hauts potentiels⁵¹. Le sébaconitrile sera donc éventuellement utilisé comme additif dans le LP30.

II.2.3.3 Cellules de cyclage

Les cellules de cyclage principalement utilisées dans nos expériences sont de type Swagelok® à deux électrodes. Dans certains cas, des piles bouton ont été préférées. Leur montage est plus simple et rapide, mais leur coût plus important puisqu'elles sont à usage unique.

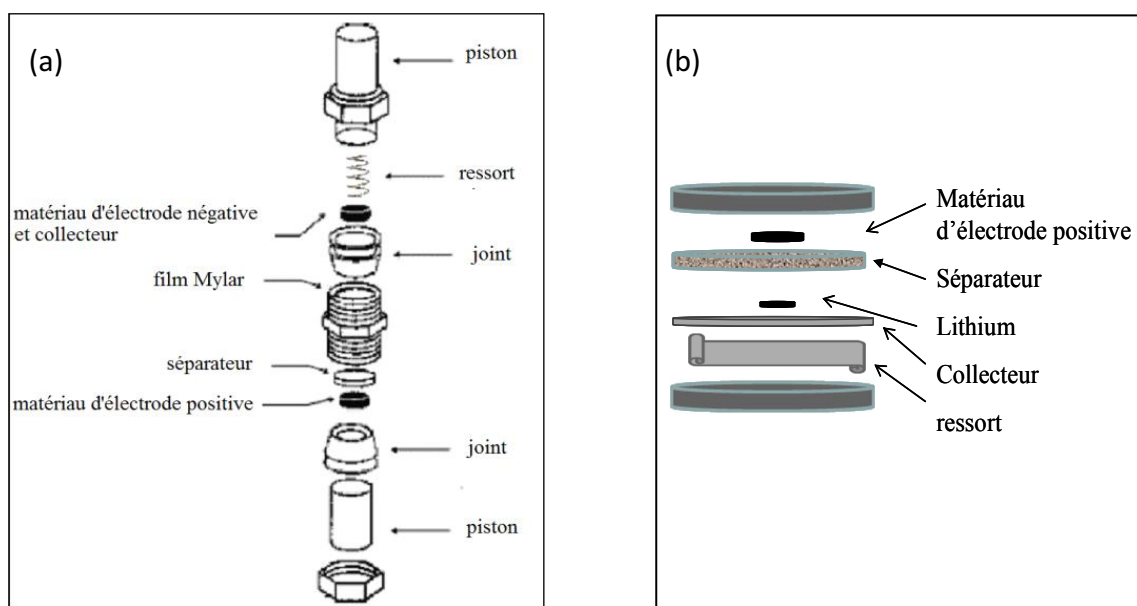


Figure 6: Cellules électrochimiques, (a) Cellule Swagelok à deux électrodes, (b) Pile bouton

Le montage des cellules de cyclage s'effectue toujours en boîte à gants, sous atmosphère d'argon car le lithium est très réactif à l'air. À l'air sec, il se recouvre lentement d'une pellicule d'oxyde et de nitrure. À l'air humide, l'attaque, catalysée par la vapeur d'eau, est beaucoup plus rapide. Le lithium se combine avec l'azote dès une température ordinaire, en revanche, le métal ne s'enflamme dans l'oxygène sec qu'au-dessus de 200°C en donnant l'oxyde Li_2O .

II.2.3.4 Différents modes de cyclages utilisés

Pour caractériser les matériaux, différents types de tests ont été réalisés sur un cycleur de la marque Biologic® VMP couplé au logiciel EC-Lab.

II.2.3.4.1 Voltampérométrie cyclique

C'est en général le mode utilisé pour réaliser les premiers tests, il permet de mettre en évidence la plage de potentiel de l'électrolyte et les potentiels d'intercalation et de désintercalation du lithium dans le matériau. La voltampérométrie consiste à mesurer le courant en réponse à un potentiel appliqué au niveau de la cellule. On applique à une électrode de travail plongeant dans une solution non agitée un potentiel contrôlé et variant linéairement avec le temps entre une valeur initiale E_i et une valeur finale E_f choisies et on enregistre le courant observé. On complète la mesure par une inversion du sens de balayage du potentiel, le potentiel E_f devient alors la valeur d'inversion. Si l'espèce formée à l'aller est réduite lors d'un balayage retour, le système est dit réversible.

Dans le cas d'une demi-cellule Li-ion, le potentiel est appliqué aux bornes de l'accumulateur et le courant mesuré correspond à l'oxydation ou à la réduction du matériau étudié, ce qui équivaut à la désinsertion ou à l'insertion du lithium dans ce matériau.

Ce mode d'analyse a constitué la base de ce travail de prospection, non pas en raison de son temps de cyclage relativement long (une dizaine d'heures à $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) mais car il permet par sa simplicité de limiter la dégradation de l'électrolyte vers les hauts potentiels, la vitesse de balayage étant constante, et montre également de manière claire les différents potentiels d'oxydation et de réduction lors d'un cycle. C'est une technique utilisée depuis de nombreuses années qui laisse place à des techniques plus sophistiquées, et qui permet de manière simple de vérifier la réversibilité d'un système, en l'occurrence de vérifier si les ions Li^+ sortent et rentrent du matériau étudié lors de la charge et de la décharge.

Chapitre II – Phosphates de cuivre

II.2.3.4.2 PGCA (analyse potentiodynamique avec accélération galvanostatique)

Le PGCA est un mode complexe qui impose un escalier en potentiel comme signal de commande de l'électrode, régulé par la valeur du courant mesuré. Tant que le courant est mesuré en dessous d'une valeur seuil, le système fait un balayage rapide en potentiel et il ralentit lorsque le système évolue (phénomène d'insertion/désinsertion, dégradation de l'électrolyte,...) et que le courant dépasse alors la valeur seuil. C'est un mode avancé complétant l'analyse de voltampérométrie cyclique, qui permet de mieux définir les zones où ont lieu l'oxydation et la réduction du système tout en gagnant du temps sur les zones où aucune activité n'est enregistrée. Cependant, après de nombreux essais nous avons renoncé à son emploi car il se produisait une trop grande dégradation du solvant au-delà de 4,5 V. Nous sommes donc revenus à de simples voltampérométries cycliques.

II.2.3.4.3 GCPL (analyse galvanostatique avec limitation en potentiel)

Le GCPL ou cyclage galvanostatique est un mode permettant d'imposer un courant d'oxydation constant entre deux bornes de potentiel du système préalablement définies. Il est utile en ce qui concerne notamment le calcul de la capacité d'une phase testée. Des cycles d'oxydation et de réduction successifs peuvent également être réalisés et c'est le mode utilisé pour faire cycliser un grand nombre de fois des accumulateurs, pour ce qui concerne les mesures de durée de vie ainsi que du rendement du système.

II.3 Phosphate de cobalt LiCoPO_4

Le matériau LiCoPO_4 va servir de référence dans le cadre de cette étude sur les phosphates, qui a été effectuée pendant le stage de master de Marie Peurois, en collaboration avec Mathieu Morcrette du Laboratoire de Réactivité et de Chimie du Solide de l'université Picardie-Jules Verne à Amiens. L'objectif est de synthétiser un phosphate de cuivre lithié de formule simple et pouvant insérer du lithium à haut potentiel, tout comme ce matériau. Une attention particulière sera également portée sur le bisulfate $\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$.

II.3.1 Structure cristallographique

LiCoPO_4 est référencé dans la littérature à ce jour comme étant le matériau d'insertion polyanionique présentant les plus hauts potentiels de charge et de décharge ($E = 4,8 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$)⁵². L'observation de la structure cristallographique de ce composé, isostructural de LiFePO_4 , permet de comprendre où se passe l'intercalation du lithium.

La structure orthorhombique de LiCoPO_4 (isostructurale de LiMPO_4 , $M=\text{Fe, Mn, Ni}$, fiche PDF+ 04-007-4779) est décrite dans le groupe d'espace P_{nma} . La charpente est constituée d'octaèdres CoO_6 et de tétraèdres PO_4 liés par des arêtes et des sommets. Cet empilement tridimensionnel délimite des tunnels dans les directions b et c (**Figure 7**). Les ions lithium occupent ces tunnels, en sites octaédriques.

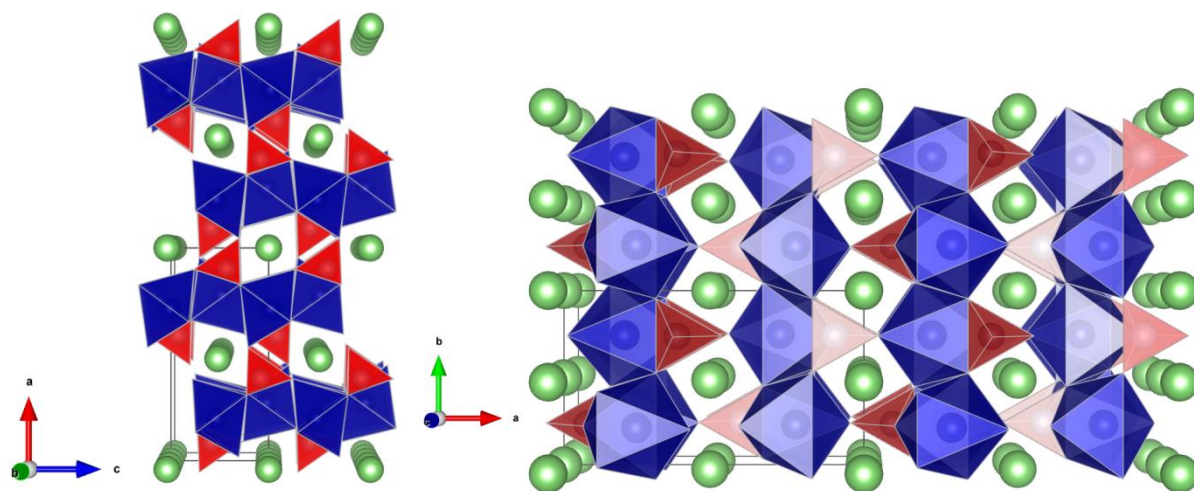


Figure 7: Structure cristalline de LiCoPO_4 modélisée à l'aide du logiciel Vesta

L'atome de cobalt est situé en site octaédrique distordu d'oxygène. Un octaèdre CoO_6 est lié à quatre autres octaèdres CoO_6 par partage des sommets, ce qui limite la conductivité électronique, mais également à cinq tétraèdres PO_4 dont un par une arête. Les couches d'octaèdres forment ainsi des damiers dans le plan (bc) . Ces couches sont reliées par des tétraèdres PO_4^{3-} ; ces derniers jouent le rôle de piliers dans la structure. Les polyèdres de lithium LiO_6 , reliés par des arêtes, forment des chaînes qui se développent suivant l'axe b , isolées les unes des autres.

II.3.2 Synthèse et structure de LiCoPO_4

Ce matériau a été synthétisé par voie solide (afin de caractériser ses propriétés intrinsèques) ainsi que par la méthode de Pechini, afin d'obtenir des grains de plus faible taille et observer l'influence de la taille sur l'activité électrochimique. Les deux protocoles adoptés sont décrits ici.

II.3.2.1 Synthèses

Mode opératoire de la synthèse par voie solide :

Pour $8 \cdot 10^{-3}$ mol de LiCoPO_4 , on introduit 0,1832g de $\text{CoCO}_3 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0,5335g de Li_2CO_3 et 0,5700g de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Les poudres sont minutieusement broyées dans un mortier en agathe. Un traitement sous air à 450°C pendant 15h est appliqué, puis la poudre est broyée à nouveau avant de subir un nouveau traitement pendant 22h à 750°C .



Figure 8 : Photo de la poudre de LiCoPO_4 obtenue par voie solide

On obtient une poudre violette (témoin d'un composé isolant), qui sera caractérisée par diffraction des rayons X.

Mode opératoire de la synthèse par voie « Pechini » :

Dans un bécher de 150 ml, avec chauffage et agitation magnétique, on dissout dans un minimum d'eau distillée 1,5408 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 3,0514 g d'acide citrique (AC) ; puis 0,2043 g de Li_3PO_4 , 0,241 ml de H_3PO_4 (85%wt) et 0,590 ml d'éthylène glycol (EG) sont ajoutés. (Ratio molaire Co : AC : EG = 1 : 3 : 2)

Après une heure à 150°C , on obtient une pâte visqueuse violette. Le bécher est placé une nuit à l'étuve à 150°C , où un matériau poreux se forme suite à l'intumescence du polymère et à l'évaporation de l'eau. Une poudre noire est récupérée et broyée.

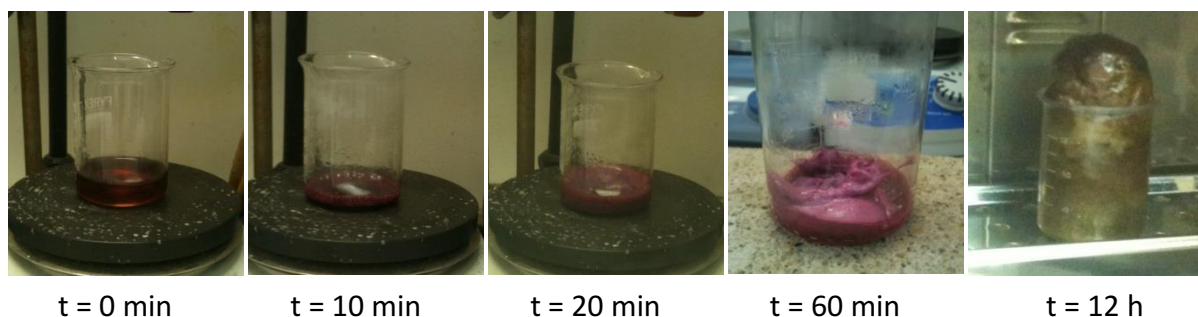


Figure 9 : Déroulement de la synthèse de LiCoPO_4 par la méthode de Pechini

II.3.2.2 Analyses des structures

Par la voie solide à haute température, la phase orthorhombique LiCoPO_4 est bien obtenue pure, et aucun réactif ni sous-produit de la réaction n'est observé, comme le montre le diffractogramme de la **Figure 10 a**.

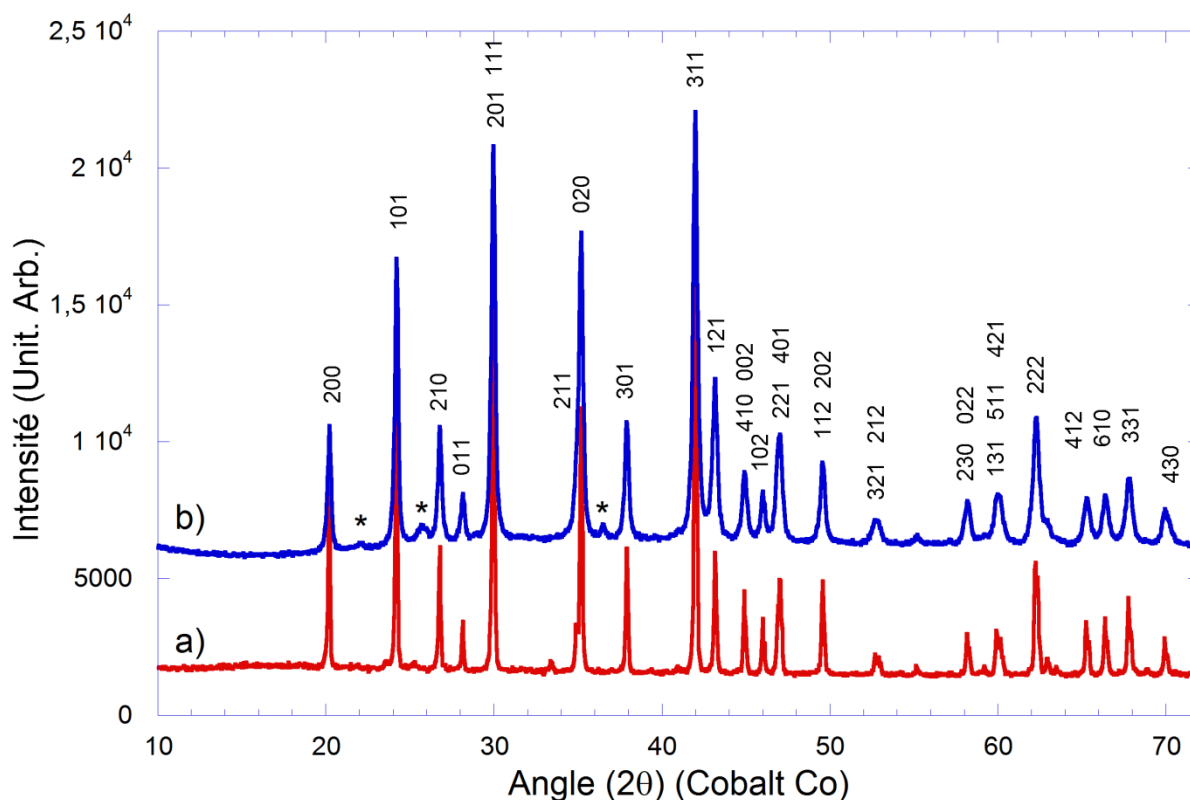


Figure 10: Diffractogrammes ($\lambda_{\text{Co}}=1,78901 \text{ \AA}$) de LiCoPO_4 synthétisé par voie solide à 750°C (a) et par la voie Pechini après recuit à 500°C (b). Les indexations correspondent à la structure orthorhombique LiCoPO_4 de la fiche PDF+ 04-007-4779, et les pics notés d'une croix correspondent à la phase Co_3O_4 résiduelle.

Un affinement des paramètres de maille par le logiciel Ufit donne les caractéristiques structurales suivantes, très proches de la littérature :

a ; b ; c (Å) (α ; β ; γ (Å))	10.2 ; 5.92 ; 4.7 (90 ; 90 ; 90)
Volume de la maille (Å ³)	283.80
Groupe d'espace	Pnma (62)

Tableau 3 : Paramètres caractéristiques de LiCoPO_4 synthétisé par voie solide, obtenus par affinement avec le logiciel Ufit

L'analyse thermogravimétrique couplée à une analyse thermique différentielle du produit obtenu par la voie Pechini (**Figure 11**) nous permet de trouver le compromis de température de recuit à appliquer de manière à obtenir la phase LiCoPO_4 bien cristallisée, mais toujours enrobée dans du carbone. En effet, l'obtention de la phase LiCoPO_4 nécessite une température de recuit minimale, tandis que pour avoir un carbone conducteur, il faut limiter son oxydation et son épaisseur et donc éliminer partiellement la matière organique.

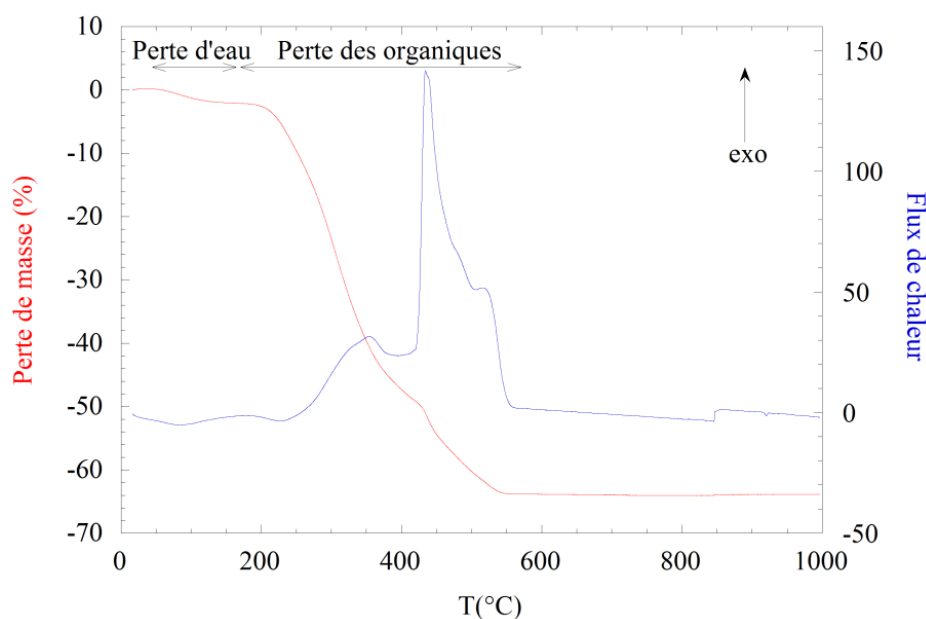


Figure 11 : Analyse thermogravimétrique à 5°C/min sous air, après synthèse de LiCoPO_4 par la méthode de Pechini

La perte de masse observée entre 40°C et 150°C correspond à la perte d'eau d'hydratation, et la perte de la matière organique est observée entre 100°C et 550°C, correspondant à la décomposition en carbone de la matière organique. Après un recuit à 350°C, une poudre noire caractéristique de la présence de carbone est obtenue, mais pas de la phase souhaitée. A 500°C, la poudre est encore noire, ce qui signifie que l'on a encore du carbone, et on a bien cristallisé du LiCoPO_4 orthorhombique comme le montre le diffractogramme de la **Figure 10 b**. Tous les pics peuvent être attribués à la phase LiCoPO_4 orthorhombique, sauf 3 pics minoritaires correspondant à la présence de Co_3O_4 , impureté résiduelle.

Une analyse de la largeur des pics de diffraction principaux par la méthode de Debye Scherrer permet d'évaluer la taille des domaines monocristallins à environ 180 ± 40 nm pour LiCoPO_4 obtenu par voie solide et 49 ± 14 nm pour celui obtenu par voie Pechini. La synthèse à plus basse température permet donc bien d'obtenir des cristaux de plus faible taille. Ceci est confirmé par les analyses B.E.T. qui indiquent une augmentation de la surface spécifique, passant de $0,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour LiCoPO_4 obtenu par voie solide à $57 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ par la voie

Pechini. Outre la taille de grain plus faible, la présence du revêtement de carbone explique également cette augmentation.

Une caractérisation électrochimique permettra de vérifier l'influence du mode de synthèse sur les performances de ce matériau.

II.3.3 Caractérisation électrochimique du matériau

Les caractérisations électrochimiques des matériaux synthétisés par voie solide à 750°C (LiCoPO₄ solide) et par la méthode de Pechini à 500°C (LiCoPO₄ Pechini) ont donc été réalisées par la suite.

II.3.3.1 Caractérisation de LiCoPO₄ solide et LiCoPO₄ Pechini

Les poudres obtenues sont ensuite analysées par voltampérométrie cyclique à 0,1 mV.s⁻¹. Le premier cycle est représenté sur la **Figure 12 a)** :

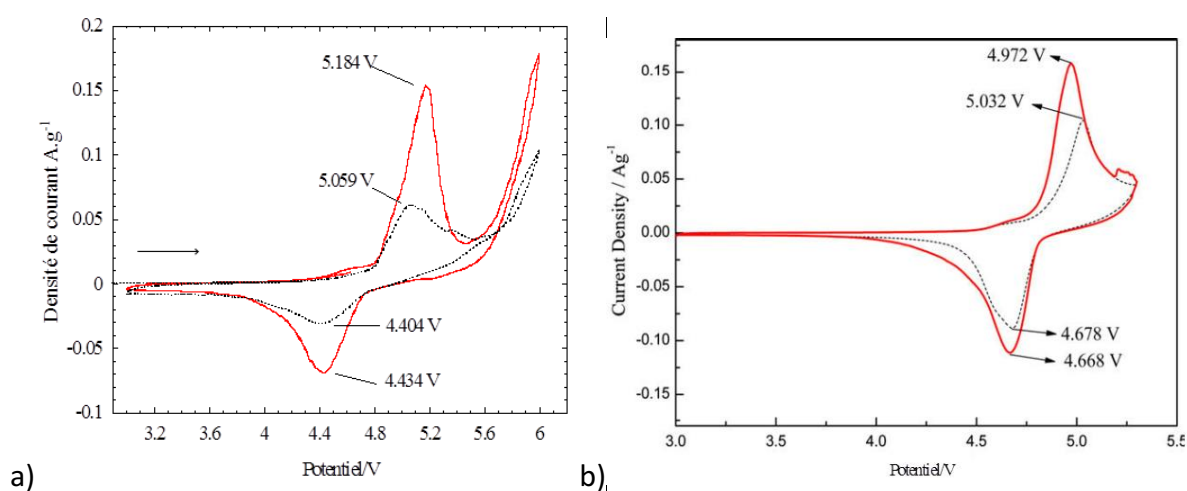


Figure 12 : Voltampérométries cycliques de LiCoPO₄ solide (courbes noires) et LiCoPO₄ Pechini (courbes rouges) réalisées entre 3 V et 6 V – 0,1 mV.s⁻¹ – dans du LP30 fac à du lithium pur (a) comparées avec celles obtenues par Li et al.⁵³ entre 3 V et 5,2 V – 0,1 mV.s⁻¹ – LP30 sur du LiCoPO₄ et du LiCoPO₄/C (b)

LiCoPO₄ obtenu par voie solide dévoile un pic d'oxydation à 5,06 V vs. Li⁺/Li, réversible puisqu'il est associé à un pic cathodique (4,40 V vs. Li⁺/Li) pour le couple Co³⁺/Co²⁺. Ceci est très similaire aux travaux de Li et al.⁵³. Cependant, la cellule ayant cyclé jusqu'à 6 V dans notre cas, la dégradation de l'électrolyte plus importante empêche une bonne insertion et crée une forte polarisation, ce qui entraîne un décalage vers les faibles valeurs du potentiel de réduction.

Chapitre II – Phosphates de cuivre

Le matériau synthétisé par la méthode de Pechini présente une désintercalation à plus haut potentiel (5,2 V vs. Li^+/Li) que pour LiCoPO_4 obtenu par voie solide, et présente également une plus grande capacité d'insertion. En effet, l'intégration de la surface du pic correspond à 0,42 Li/Co dans le cas de ce matériau, alors qu'elle est seulement de 0,16 Li/Co pour LiCoPO_4 obtenu par voie solide classique. Il faut cependant remarquer une dégradation plus importante de l'électrolyte, comme en témoigne le pic d'oxydation au-delà de 5,5 V.

L'insertion plus importante dans le matériau obtenu par la voie Pechini traduit une plus grande réactivité, car la petite taille de grains assure un chemin de diffusion plus court pour les ions Li^+ . D'autre part, cet échantillon est aussi recouvert d'un carbone qui, sans avoir été optimisé, assure une meilleure conductivité électronique. En revanche, la surface spécifique plus élevée du matériau semble être responsable de la dégradation plus importante de l'électrolyte par électrocatalyse. Cette électrocatalyse n'a pas été observée par Li et al. (**Figure 12 b**) qui réalisent le revêtement en ajoutant du noir d'acétylène préalablement avec du $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ chauffé avec un peu d'alcool, avant d'ajouter les autres précurseurs. La taille des grains électroactifs n'a donc pas été modifiée dans leur cas, ce qui n'a donc aucun impact sur la dégradation de l'électrolyte.

Des tests en mode PCGA ont aussi été réalisés sur du LiCoPO_4 solide pendant 10 cycles.

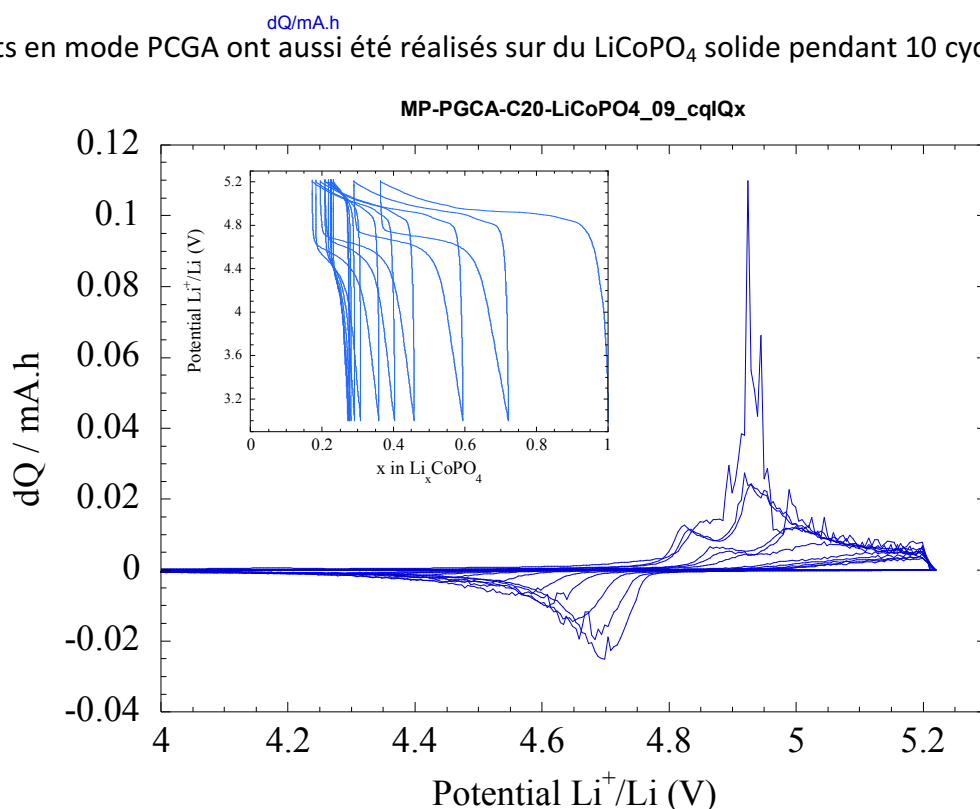


Figure 13: Test électrochimique sur LiCoPO_4 solide en mode PGCA entre 3 V et 5,2 V

Chapitre II – Phosphates de cuivre

On observe de forts phénomènes d'oxydation vers 4,9 V suivis d'une réduction à 4,7 V, qui diminuent au cours du cyclage. La visualisation du potentiel en fonction du nombre de lithium échangés vient confirmer cette baisse de la capacité (diminution des plateaux de potentiel), ainsi qu'une perte de réversibilité à chaque cycle (décalage des courbes).

L'analyse étant ralentie lors du pic d'oxydation à haut potentiel, ce mode accentue les phénomènes de dégradation de l'électrolyte, et la cellule est plus vite dégradée, ce qui limite ces études.

Lors du cyclage répétitif du matériau en voltampérométrie cyclique (**Figure 14**), on observe une assez bonne tenue en charge et en décharge, pour un rendement coulombique de l'ordre de 70% dans le cas de LiCoPO_4 solide et de 80% pour LiCoPO_4 Pechini, entre le premier et le deuxième cycle. La perte de réversibilité est néanmoins observable d'un cycle à l'autre et peut être en partie attribuée à la dégradation de l'électrolyte (et l'éventuelle formation d'une couche passivante à l'interface matériau-électrolyte). En effet, on observe que les pics d'intercalation/désintercalation diminuent en même temps que le courant de décomposition de l'électrolyte. Plus qu'une perte de matériau actif, il s'agirait d'une perte de surface active de contact entre l'électrolyte et le composé LiCoPO_4 .

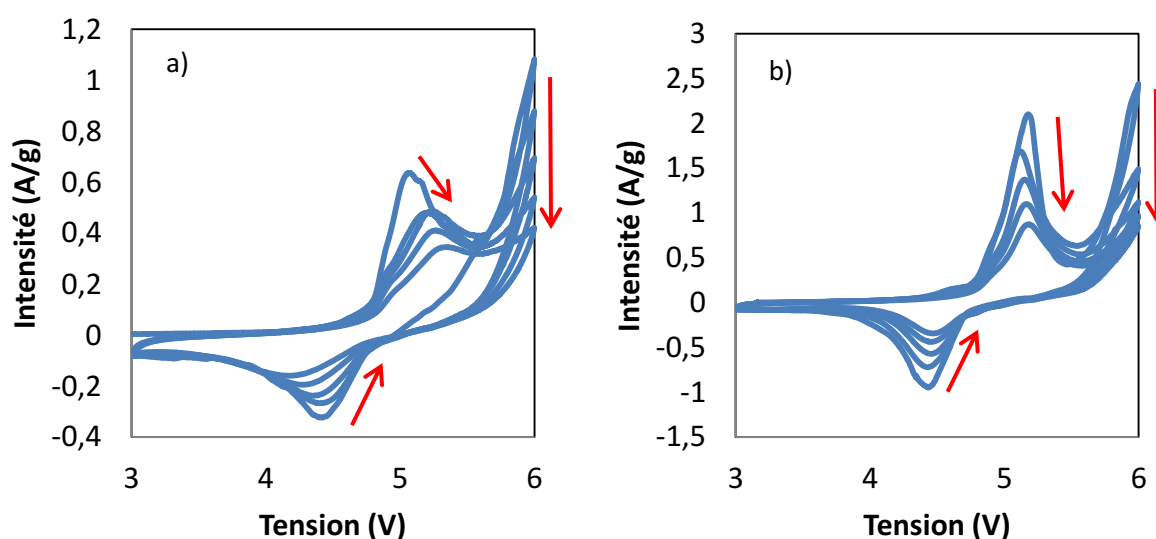


Figure 14 : Voltampérométrie cyclique à $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ de LiCoPO_4 solide (a) et LiCoPO_4 Pechini (b) dans du LP30 face à du lithium pur. Les flèches indiquent l'évolution des courbes au cours des cyclages.

II.3.3.2 Test avec un nouvel électrolyte LP30/sébaconitrile (1 :1)

Les résultats précédents ont montré l'intérêt de LiCoPO_4 comme matériau d'électrode positive à haut potentiel. Cependant, il faut remarquer que si le potentiel dépasse la valeur de 5,5 V vs Li^+/Li , la dégradation de l'électrolyte bloque l'étude du système.

Nagahama et al.⁵⁴ ont rapporté l'emploi d'additifs susceptibles d'augmenter la plage de stabilité d'électrolytes carbonates. Parmi eux, le sébaconitrile, sur carbone vitreux, permettrait d'augmenter la plage de stabilité de l'électrolyte jusqu'à quasiment 7 V vs Li^+/Li :

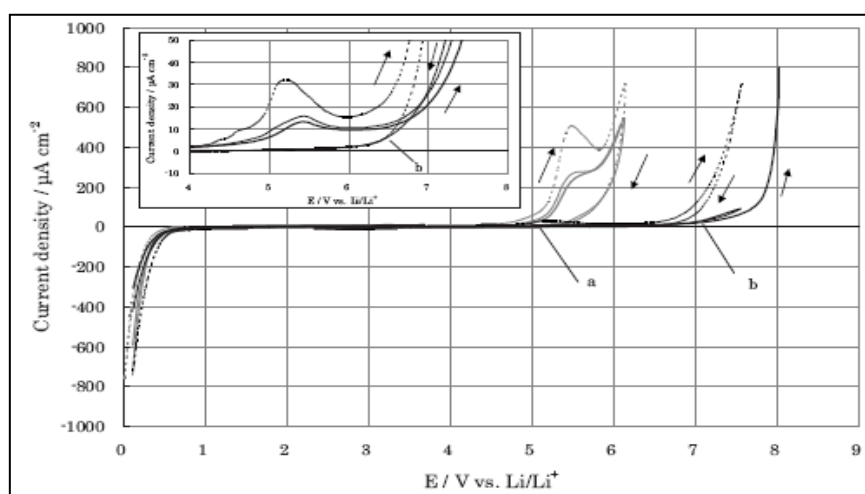


Figure 15: Courbes de voltampérométrie cyclique à 5 mV.s^{-1} sur carbone vitreux. (a) $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ (50:50 en % volumique). (b) $1\text{M LiBF}_4/\text{EC-DMC-sébaconitrile}$ (25:25:50 en % volumique), d'après Nagahama et al.⁵⁴

Des tests similaires ont donc été menés sur LiCoPO_4 synthétisé par voie solide et par la méthode de Pechini, avec comme électrolyte un mélange LP30-sébaconitrile (1:1), en comparaison avec le LP30 seul.

D'après les courbes de voltampérométrie cyclique obtenues (**Figure 16**), le sébaconitrile semble effectivement décaler la plage de stabilité de l'électrolyte vers les hauts potentiels, tout au moins dans le cas de LiCoPO_4 préparé par la méthode de Pechini. Cependant, pour le matériau synthétisé par voie solide comme par la méthode de Pechini, on observe l'irréversibilité de la désintercalation du lithium (absence de pic cathodique). Ceci pourrait être dû à la formation d'un produit parasite avec le sébaconitrile, empêchant les échanges entre électrolyte et électrode. Des essais avec différentes compositions de LP30-sébaconitrile pourraient valider ou non l'intérêt de cet additif, mais cette étude ne porte pas sur l'électrolyte et ses additifs. Pour la suite de ce travail, seul le LP30 sera donc employé afin de tester les matériaux d'électrode.

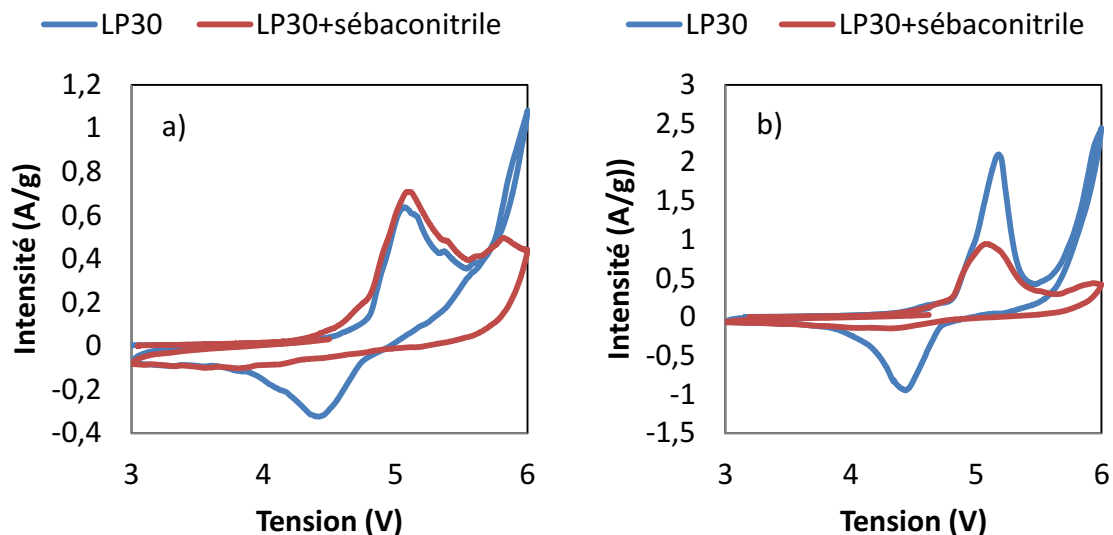


Figure 16: Comparaison entre les électrolytes LP30 et LP30-sébaconitrile (1:1) en voltampérométrie cyclique à $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$ face à du lithium pur (a) LiCoPO_4 solide (b) LiCoPO_4 Pechini

II.3.4 Conclusion sur LiCoPO_4

LiCoPO_4 apparaît comme un bon produit de référence pour cette étude. C'est le matériau reporté comme ayant le potentiel d'extraction/intercalation du lithium le plus haut. Il permet de mettre en exergue plusieurs problèmes à prendre en compte lorsque l'on s'intéresse à l'exploration de matériaux à haut potentiel pour batteries au lithium :

- Pour un même régime de charge (vitesse de balayage), la méthode de Pechini donne de meilleurs résultats en insertion/désinsertion grâce à des tailles de grains (donc des distances de diffusion) plus faibles. Elle donne cependant des réactions plus importantes de décomposition du solvant à cause de l'électrocatalyse exacerbée sur une surface plus élevée, en plus de la présence de carbone en surface
- En ce qui concerne l'électrolyte, l'étude du sébaconitrile comme additif a montré que la stabilité de l'électrolyte à haut potentiel est améliorée, aux dépens de la réversibilité de l'extraction du lithium dans le matériau. Il faudrait donc tester ce matériau avec d'autres additifs mais à ce jour aucun ne s'est révélé stable à haut potentiel avec une bonne cyclabilité pour des matériaux à charpente polyanionique.

Chapitre II – Phosphates de cuivre

Pour les tests électrochimiques, deux méthodes ont été testées, la voltampérométrie cyclique et le mode PCGA. La simple voltampérométrie cyclique semble être la technique la plus appropriée pour l'étude de prospection envisagée, elle permet de voir la plage d'insertion/désinsertion du lithium et la plage de stabilité de l'électrolyte. Le mode PCGA permet de cycliser plus lentement là où il y a un phénomène à observer, ce qui permet normalement d'accentuer les phénomènes rédox se produisant sur le matériau actif. Mais il met dans notre cas beaucoup trop l'accent sur la dégradation du solvant, réaction parasite systématique aux potentiels étudiés.

Les deux méthodes de synthèse utilisées tout au long de cette étude, ainsi que de l'utilisation de la voltampérométrie cyclique semblent donc appropriées pour effectuer un premier travail de prospection, couplé à une étude galvanostatique dans le cas où une insertion réversible du lithium dans une phase serait observée.

II.4 Phosphates de cuivre

II.4.1 Réflexion sur le ternaire Li/Cu/P

Nous nous sommes tout d'abord intéressés aux compositions théoriques à obtenir. L'objectif est de prendre en compte le cuivre sous sa forme Cu^{2+} , le lithium Li^+ et un ou plusieurs groupements phosphates, tels que PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$...

Différentes méthodes nous permettent d'établir une composition théorique intéressante que l'on cherchera par la suite à synthétiser.

La première méthode va consister en la construction d'un tableau des compositions théoriques possibles en ne tenant compte que des éléments et pas de leurs propriétés, en partant d'un ternaire théorique $\text{Li}_2\text{O}-\text{CuO}-\text{P}_2\text{O}_5$ qui, selon la stœchiométrie que l'on attribue à chaque entité, va donner la liste du **Tableau 4** :

Li_2O	CuO	P_2O_5	Produit	M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Capacité théorique ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)
1	1	0	Li_2CuO_2	109,43	244,93
1	1	1	$\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$	251,37	106,62
1	2	0	$\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$	188,97	141,83
1	2	1	LiCuPO_4	165,46	161,98
1	2	2	$\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$	472,86	113,36
2	1	0	Li_4CuO_3	139,31	192,39
2	1	1	$\text{Li}_4\text{CuP}_2\text{O}_8$	281,25	95,29
2	1	2	$\text{Li}_4\text{CuP}_4\text{O}_{13}$	423,20	63,33
2	2	1	$\text{Li}_4\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_9$	360,80	148,57
3	1	0	Li_6CuO_4	169,19	158,41

3	1	1	$\text{Li}_6\text{CuP}_2\text{O}_9$	311,13	86,14
3	2	0	$\text{Li}_6\text{Cu}_2\text{O}_8$	296,73	90,32
3	2	1	$\text{Li}_6\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_{10}$	390,68	137,20
3	3	1	$\text{Li}_6\text{Cu}_3\text{P}_2\text{O}_{11}$	470,23	170,99
3	3	2	$\text{Li}_6\text{Cu}_3\text{P}_4\text{O}_{16}$	612,17	131,34

Tableau 4 : Tableau recensant les compositions théoriques possibles de phosphates de cuivre lithiés à partir des précurseurs Li_2O , CuO et P_2O_5 .

La composition va permettre le calcul des masses molaires ainsi que des capacités théoriques, en faisant l'hypothèse que la totalité des ions lithium sont mobiles dans chaque phase. Il est alors possible de sélectionner ceux qui paraissent le plus intéressant en se servant du calcul théorique de la capacité massique (en mAh.g^{-1}) selon la formule suivante,

$$\text{Capacité massique théorique} = n(\text{Li}) \times \frac{F}{3600 \times M} \times 1000$$

dans laquelle 1 Faraday correspond à $96\,486 \text{ C.mol}^{-1}$, soit la quantité de charge correspondant à un courant de 1 A pendant 96 486 s (loi de Faraday) et $n(\text{Li})$ est le nombre d'atomes de lithium de la phase qui se déplacent, soit le nombre de Li dans notre composition pour la valeur théorique haute.

Ces matériaux recensés peuvent être placés sur le diagramme ternaire correspondant, afin de voir quelles zones ont été étudiées.

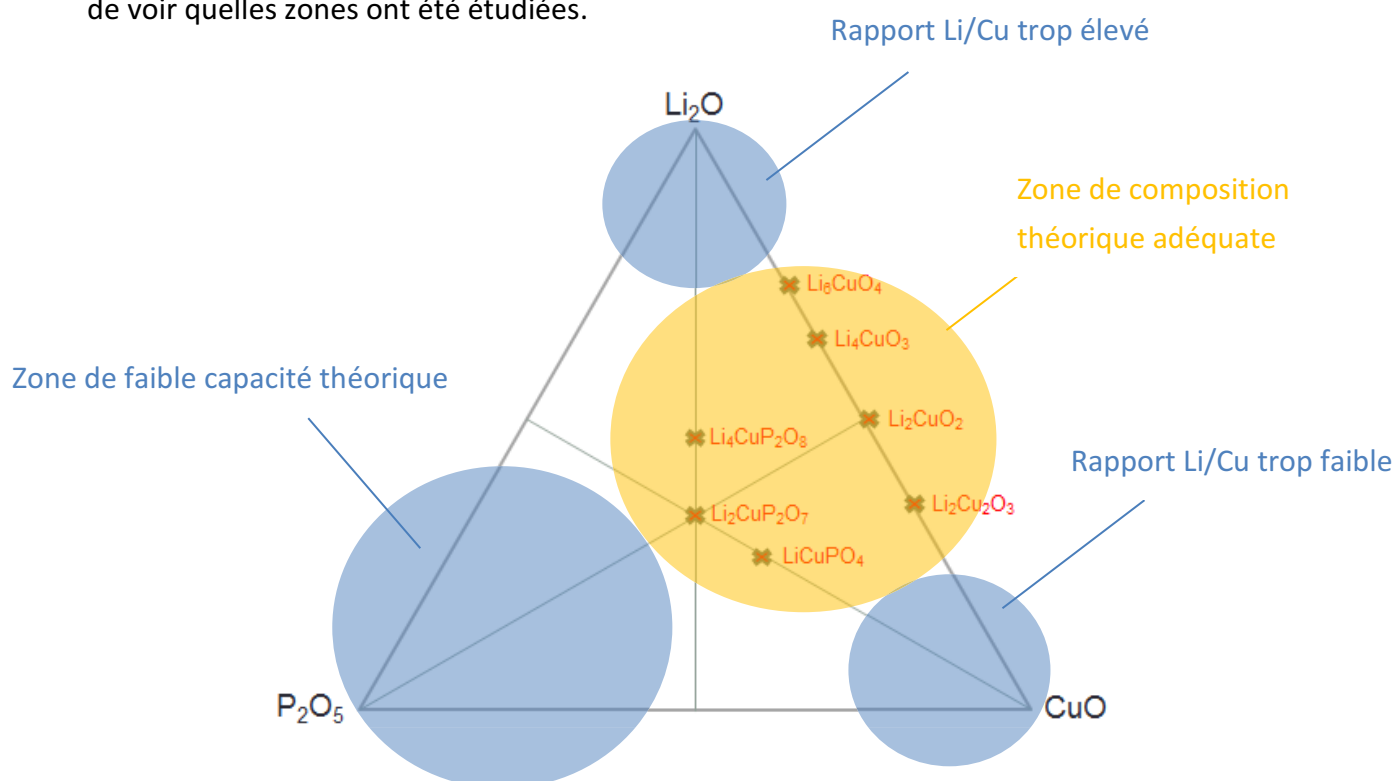


Figure 17 : Diagramme ternaire comprenant certains des phosphates à synthétiser

Chapitre II – Phosphates de cuivre

Ce ternaire a un intérêt double, car il peut également indiquer quelles sont les zones de stabilité de certains composés. L'évolution de l'étude peut alors être suivie tout en rationalisant les résultats.

Une deuxième méthode n'est autre qu'une recherche bibliographique : à l'aide des bases de données PDF+ de cristallographie, recensant toutes les structures et compositions déjà référencées, un tri peut être effectué en ne gardant que les éléments intéressants mais en élargissant tout de même à d'autres cations comme Na^+ et K^+ , analogues au lithium. Ces cations peuvent en effet être remplacés par Li^+ par synthèse directe, par échange ionique ou encore par synthèse électrochimique en faisant cycloser ces matériaux en face du lithium. Le cuivre étant un élément particulier en raison des distorsions dues à l'effet Jahn-Teller, cette recherche permet de voir quels genres de structures sont tout de même compatibles. Le **Tableau 5** ci-dessous donne un aperçu des compositions proposées. Comme cela a été évoqué dans l'état de l'art, des oxyphosphates ou des fluorophosphates sont également à envisager dans le cadre de cette étude.

Phase	Fiche PDF+
$\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7 / \text{Na}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$	04-011-2866 / 04-011-1792
$\text{NaCuPO}_4 / \text{KCuPO}_4$	04-012-6589 / 04-015-4975
$\text{K}_4\text{CuP}_6\text{O}_{18} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	04-012-8610
$\text{HK}_3\text{Cu}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	04-012-8291
$\text{H}_2\text{K}_2\text{CuCr}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_6$	04-012-7398
$\text{K}_3\text{Cu}_3\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_4\text{F}$	04-012-6961
$\text{KCu}_4(\text{PO}_4)_3$	04-009-4731
$\text{K}_2\text{Cu}(\text{PO}_3)_4$	04-008-9329
$\text{K}_3\text{Cu}_2\text{H}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	00-043-0414
$\text{KCu}_2(\text{OH})(\text{PO}_3\text{F})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	00-042-0686
$\text{NaCaCu}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	04-014-6018
$\text{Na}_4\text{Cu}(\text{PO}_4)_2$	00-032-1074
$\text{NaCu}_{2.67}\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$	04-013-3992
$\text{Na}_2\text{CaCu}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	04-012-9840
$\text{Na}_6\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	04-012-8441
$\text{Na}_3\text{CuP}_3\text{O}_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	04-012-6562
$\text{Na}_2\text{Cu}_4(\text{PO}_4)_2\text{ClO}$	04-012-4618
$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{PO}_3)_4$	04-012-3629
$\text{Na}_6\text{Cu}_9(\text{PO}_4)_8$	04-011-2705
$\text{HNa}_5\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$	04-010-1096
$\text{Na}_4\text{Cu}(\text{PO}_3)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	04-010-0278
$\text{LiCu}(\text{PO}_3)_3$	04-014-0707

$\text{LiCuB}(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	04-010-9328
$\text{Ca}_9\text{CuLi}(\text{PO}_4)_7$	00-046-0405

Tableau 5 : Phases inorganiques contenant du cuivre, du phosphore et de l'oxygène recensées pouvant être utiles à cette étude

Parmi tous ces matériaux, la phase $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ ⁵⁵ est référencée et a été étudiée en tant que matériau d'électrode positive, notamment par Patoux, mais uniquement en réduction (couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$). LiCuPO_4 ⁵⁶ apparaît quant à lui uniquement dans un brevet pour ses potentialités en termes de matériau de batterie primaire, sans sa structure cristallographique. Les propriétés électrochimiques des autres phases n'ont pas été étudiées à ce jour.

II.4.2 Synthèses

La synthèse par voie solide permettant d'obtenir généralement la phase stœchiométrique rapidement, ce mode de synthèse a été envisagé dans un premier temps. A la lumière des premiers résultats, une synthèse par la méthode de Pechini a également été réalisée pour les matériaux intéressants.

II.4.2.1 Synthèse par voie solide

Les mêmes précurseurs en proportions différentes ont été utilisés afin d'obtenir les différentes phases.

Mode opératoire :

Les précurseurs utilisés, Li_2CO_3 ; $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$; $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ sont introduits en proportions stœchiométriques, selon la composition de chaque phase souhaitées. Ils sont broyés minutieusement, puis placés au four sous air à 450°C pendant 17h. Ils sont ensuite broyés à nouveau puis subissent un traitement thermique à 750°C pendant 20h. Les carbonates et les hydrogénophosphates d'ammonium ont été choisis car après traitement thermique, seuls les éléments Li, Cu, P et O sont conservés dans le creuset, le reste partant sous forme de gaz. Il ne reste ainsi pas d'impuretés dont il faudrait se débarrasser par la suite.



Figure 18 : Poudres obtenues pour la synthèse des compositions LiCuPO_4 , $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$, $\text{LiCu}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$, $\text{LiCu}_3\text{P}_3\text{O}_{11}$

Pour toutes les compositions testées, l'analyse par diffraction des rayons X après synthèse par voie solide a révélé la présence de la phase $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$, qui semble se former très facilement, et de différents réactifs ou sous-produits de la réaction.

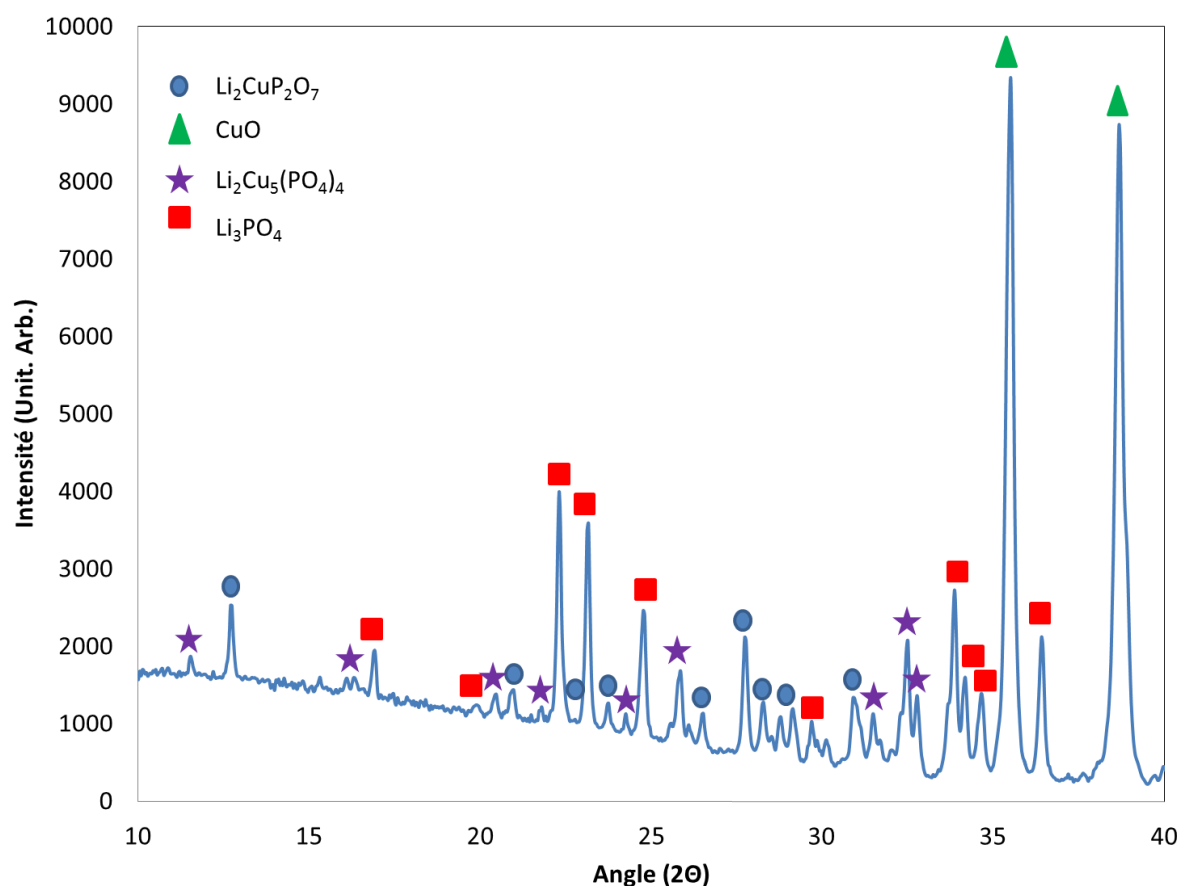


Figure 19 : Diffractogramme de la composition théorique « $\text{Li}_4\text{CuP}_2\text{O}_8$ », fiches PDF+ 04-011-2866 ($\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$), 00-044-0706 (CuO), 01-084-0046 (Li_3PO_4) et 01-082-4304 ($\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$)

Par exemple, sur la **Figure 19**, il apparait effectivement que la composition théorique nominale $\text{Li}_4\text{CuP}_2\text{O}_8$ donne après analyse des poudres un mélange $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$, de Li_3PO_4 , de

Chapitre II – Phosphates de cuivre

CuO et de $\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$, matériau inactif électrochimiquement et de masse molaire trop élevée pour être étudié en détail. Aucun phosphate de cuivre lithié ni aucune nouvelle phase n'a été mise en évidence lors de cette étude.

Un seul cas particulier n'obéit pas à cette règle, celui de la phase théorique « LiCuPO_4 ».

Une étude particulière de ces deux phases « LiCuPO_4 » et $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ est donc réalisée par la suite.

$\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ est obtenu facilement par voie solide. On obtient le diffractogramme de la **Figure 20**, dont les pics de diffraction peuvent tous être attribués à la phase $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ monoclinique I2/a (fiche PDF+ 04-011-2866).

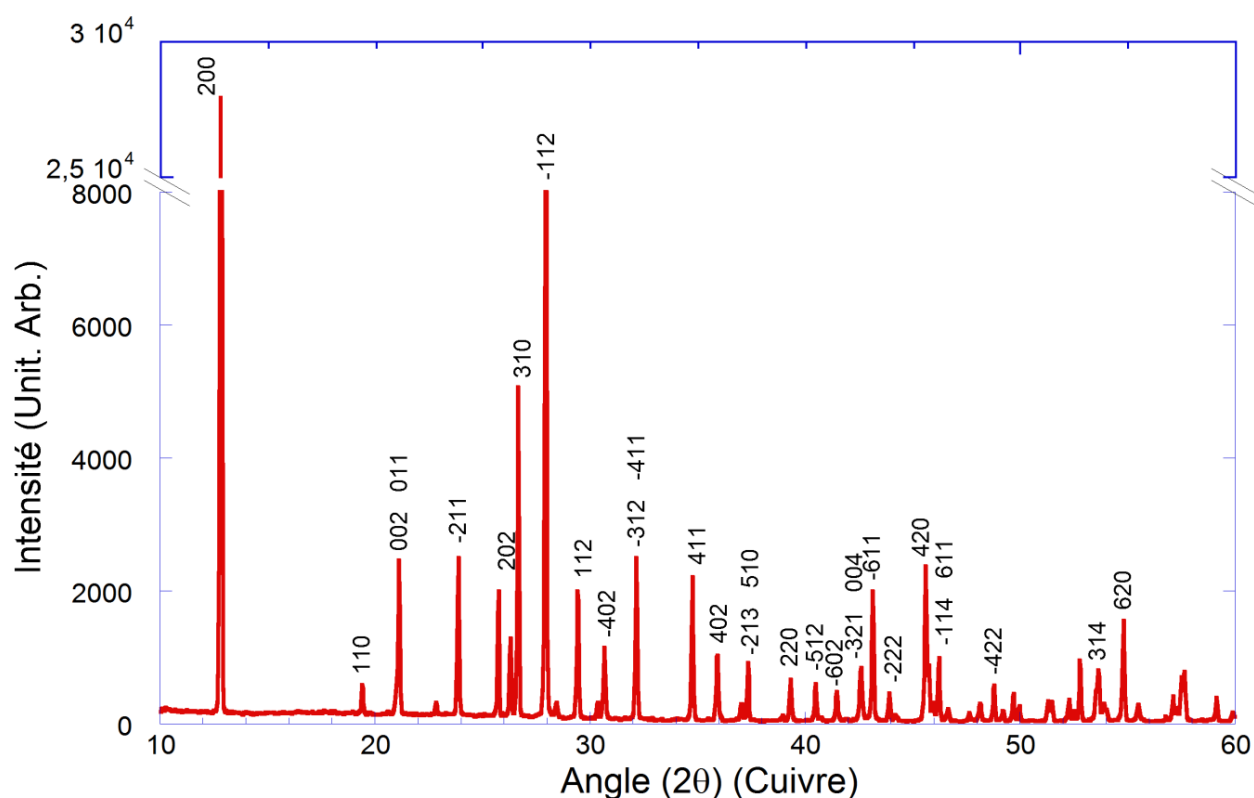


Figure 20: Diffractogramme ($\lambda_{\text{Cu}}=1.5401\text{\AA}$) obtenu pour la synthèse de $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ par voie solide à 750°C

Une analyse des pics par la méthode de Debye Scherrer permet d'évaluer la taille des domaines monocristallins à environ 800 nm. Ce matériau paraît très anisotrope, étant donnée la hauteur du pic (200) par rapport aux autres. Cette valeur est donc une moyenne évaluée sur plusieurs pics et est sujette à précautions.

II.4.2.2 Synthèse par la méthode de Pechini de $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$

Après obtention de la phase pure $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ par voie solide, une synthèse par la méthode de Pechini est réalisée afin d'obtenir, comme pour LiCoPO_4 , des nano-objets avec un revêtement de carbone.

Mode opératoire :

Dans un bécher de 150 ml, avec chauffage et agitation magnétique, on dissout dans un minimum d'eau distillée 1,757 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + 4,191 g d'acide citrique ; puis 0,561 g de Li_3PO_4 , 0,663 ml de H_3PO_4 (85%wt) et 0,811 ml d'éthylène glycol sont ajoutés. (Rapport molaire Cu : Ac : EG = 1 : 3 : 2). Après une heure à 150°C et une nuit à l'étuve à 150°C, une poudre noire est récupérée et broyée.

On réalise ensuite une analyse couplée ATG/ATD afin de déterminer à quelle température le matériau perd la matière organique qui le compose.

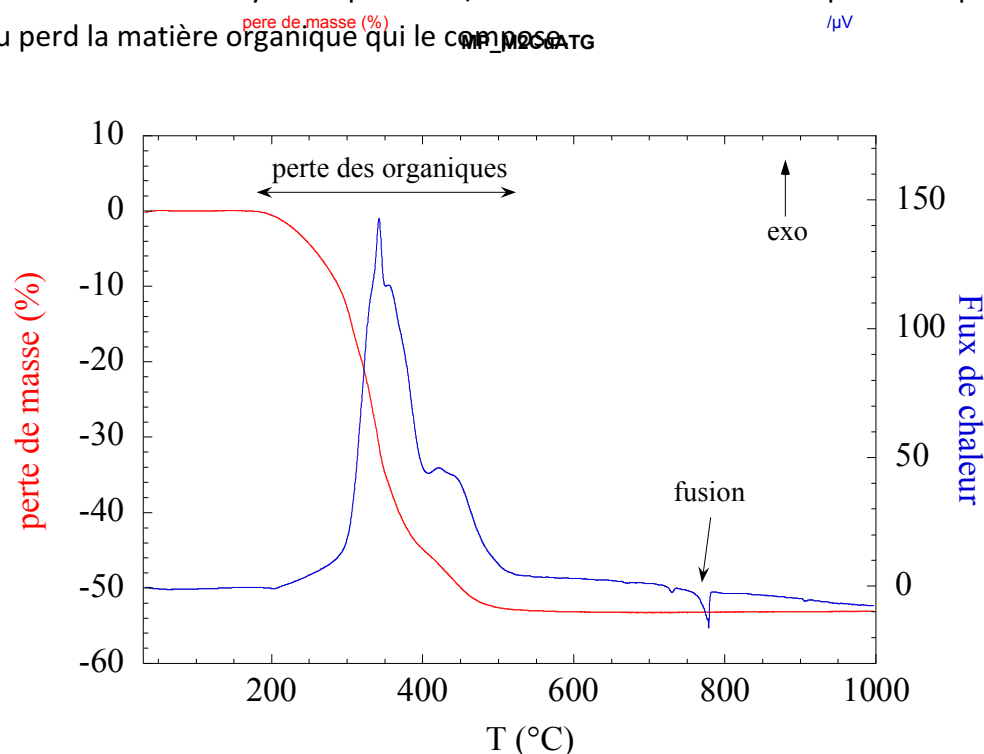


Figure 21: Analyse thermogravimétrique à 5°C/min sous air, après synthèse de $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ par la méthode de Pechini

L'ATG montre que la perte de la matière organique s'effectue entre 200°C et 550°C. Il semble plus judicieux d'effectuer un recuit à une température inférieure à 550°C afin de conserver la présence de carbone. Nous devons cependant nous assurer de la présence de la phase $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$: nous avons donc réalisé différents recuits à 350°C, 450°C, 550°C, 650°C et 850°C. Le **Tableau 6** résume les phases détectées par DRX et la couleur des échantillons.

Traitement	Couleur	Phases en présence
350°C / 5h	■	Li ₂ CuP ₂ O ₇
450°C / 2h	■	Li ₂ CuP ₂ O ₇ , apparition de LiPO ₃ , αCu ₂ P ₂ O ₇
550°C / 2h	■	Li ₂ CuP ₂ O ₇ , LiPO ₃ , αCu ₂ P ₂ O ₇
650°C / 2h	■	Li ₂ CuP ₂ O ₇ , LiPO ₃ , αCu ₂ P ₂ O ₇
850°C / 2h	■	Li ₂ CuP ₂ O ₇ , disparition de LiPO ₃ , αCu ₂ P ₂ O ₇

Tableau 6: Phases en présence et couleur des poudres après différents recuits en température suite à la synthèse de Li₂CuP₂O₇ par la méthode de Pechini

Un recuit à 350°C assure la présence de la phase Li₂CuP₂O₇, et la poudre étant noire, il reste du carbone. Après un recuit à 450°C en revanche, des phases parasites LiPO₃ et αCu₂P₂O₇ apparaissent. Nous avons donc effectué un recuit à 350°C afin de conserver notre phase Li₂CuP₂O₇ tout en assurant la présence de carbone. Le diffractogramme correspondant indique bien la présence de la phase pure (**Figure 22**), et les pics sont effectivement plus larges que ceux de la phase obtenue par voie solide, ce qui permet de confirmer que les domaines monocristallins sont plus petits. Cependant, la structure adoptée diffère légèrement, le système cristallin étant C_{2/c} (fiche PDF+ 04-016-0327).

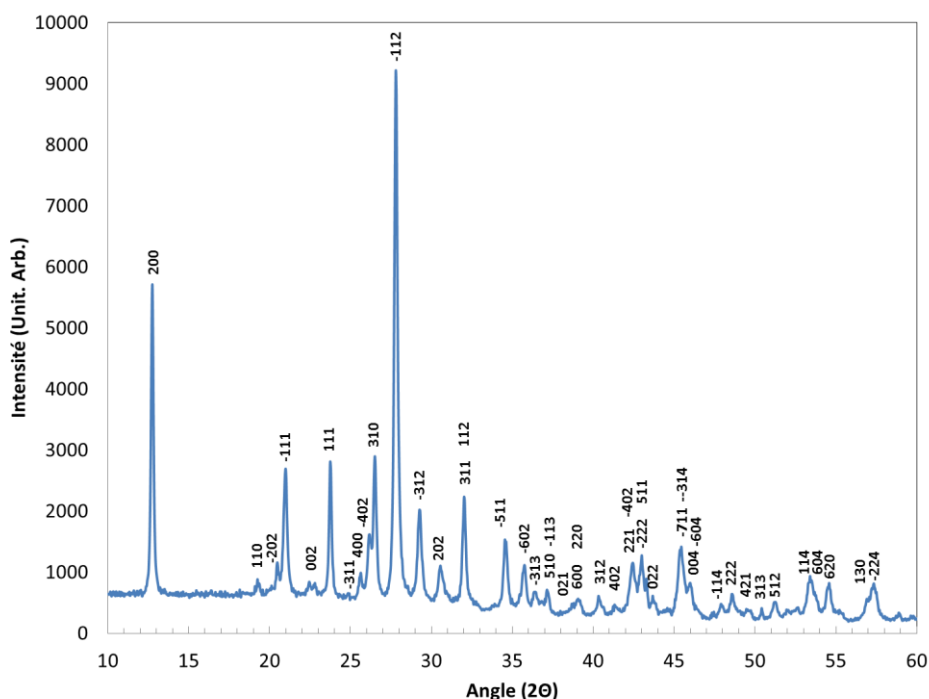


Figure 22: Diffractogramme X obtenu après synthèse de Li₂CuP₂O₇ par la méthode de Pechini (recuit à 350°C)

La méthode de Debye-Scherrer permet d'évaluer la taille des domaines cristallins à 62 ± 28 nm et une analyse B.E.T. nous donne une surface spécifique de $22 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Cette valeur faible traduit la présence d'objets de taille relativement importante, donc soit des agrégats soit des particules polycristallines. De plus, la faible intensité du pic (200) montre une anisotropie nettement plus faible que pour le matériau obtenu par voie solide.

La phase $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ s'obtient donc facilement à haute comme à basse température. Elle semble être une phase très stable de la famille des phosphates $\text{Li}_a\text{Cu}_b\text{P}_c\text{O}_d$.

II.4.3 Structure cristallographique de $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$

L'observation de la structure cristallographique de $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ permet de situer les ions lithium et évaluer qualitativement leur potentielle mobilité dans la structure.

La structure monoclinique de $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ est décrite dans le groupe d'espace $C_{2/c}$. La charpente est constituée de tétraèdres PO_4 et d'octaèdres CuO_6 reliés entre eux par des arêtes ou des sommets, et formant un empilement bidimensionnel délimitant des espaces interlamellaires dans le plan (bc), qui sont occupés par les ions lithium. Il est donc possible d'imaginer que ceux-ci vont être très mobiles dans la structure.

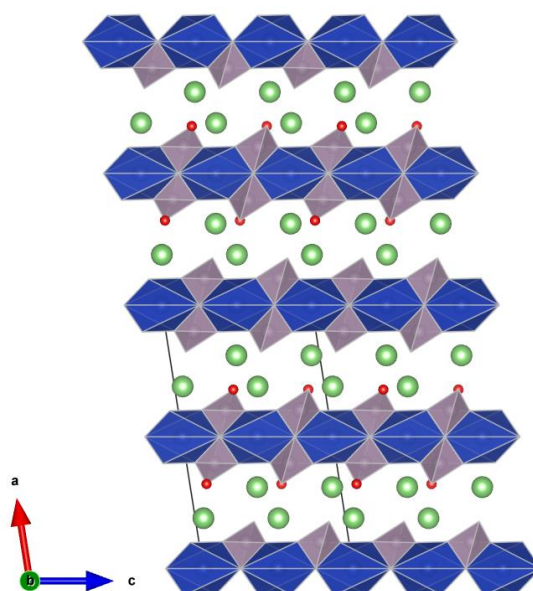


Figure 23: Structure cristallographique de $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ réalisée avec le logiciel Vesta : octaèdres CuO_6 en bleu, tétraèdres PO_4 en gris, lithium en vert

II.4.4 Caractérisations électrochimiques de $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$

$\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ solide et $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ Pechini ont été caractérisés électrochimiquement afin de détecter leur capacité à extraire et réinsérer du lithium. Une voltampérométrie cyclique est réalisée entre 3 V et 6 V à $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ afin de balayer la plage de potentiel possible d'insertion/désinsertion de la phase.

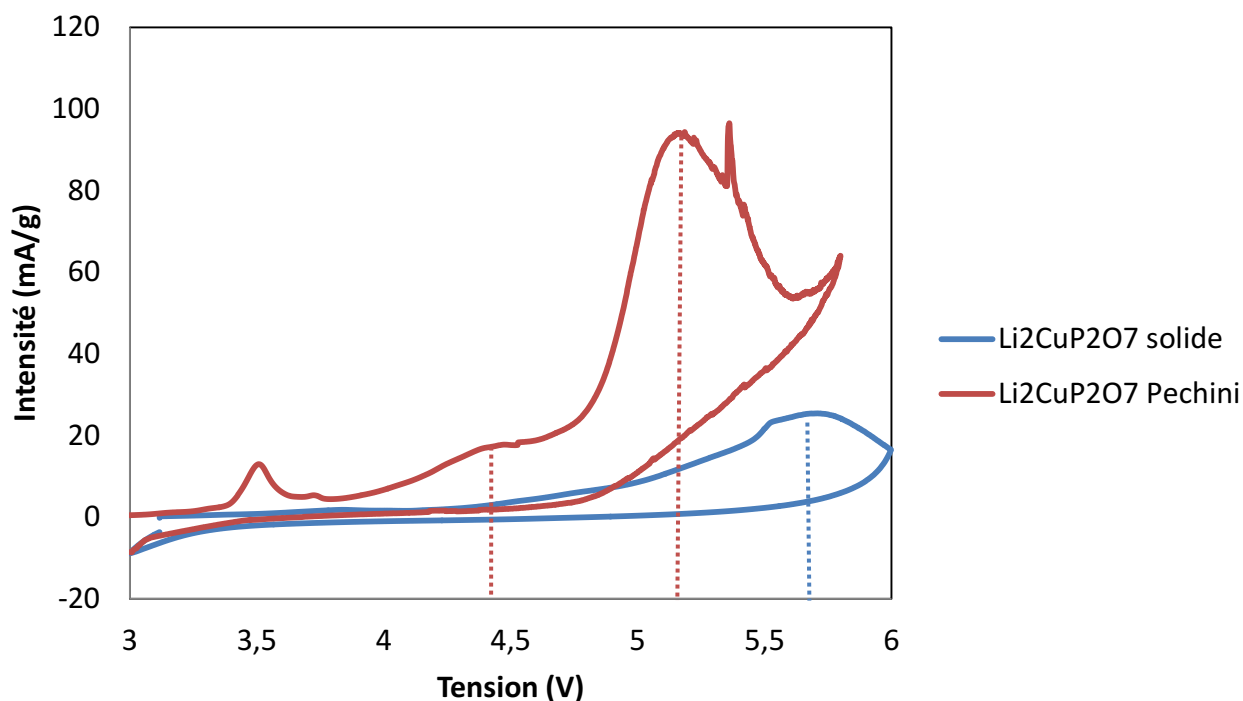


Figure 24: Premier cycle de voltampérométrie cyclique sur $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ solide et $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ Pechini entre 3 V et 5,8 V vs Li^+/Li à $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans du LP30

$\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ solide présente un seul faible pic d'oxydation vers 5,7 V vs Li^+/Li , non réversible, $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ Pechini présente quant à lui un pic à faible potentiel, vers 3,5 V, puis un second vers 4,5 V et un dernier vers 5,2 V vs Li^+/Li , très important. Aucun de ces pics d'oxydation ne présente de réversibilité en réduction dans la plage de potentiel testée.

A haut potentiel, une différence importante est donc observée entre le matériau synthétisé par voie solide classique et celui synthétisé par la méthode de Pechini. Les courants correspondent à une très faible quantité de charge par cuivre : 0,12 Li/Cu dans le cas de la phase préparée par voie solide, contre de 0,42 Li/Cu pour la phase préparée par voie Pechini. Ces valeurs sont très semblables à celles obtenus pour la phase LiCoPO_4 , sauf que deux lithiums sont théoriquement disponibles dans $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$.

Il est alors possible d'émettre plusieurs hypothèses concernant le phénomène observé vers 5,2 V vs Li^+/Li . La première consiste à penser qu'une désinsertion non réversible à 5,5 V se

Chapitre II – Phosphates de cuivre

produit dans la phase. Le matériau pourrait devenir amorphe à cause d'une charpente peu solide. En effet, la structure étant lamellaire, elle peut s'effondrer lors de la désinsertion.

La seconde hypothèse met en avant la possibilité de l'insertion de PF_6^- dans le carbone. En effet, la stabilité des petites particules de carbone pendant les cycles de la cellule dépend de la composition de l'électrolyte et on pourrait avoir affaire à une exfoliation des couches de carbone, une expansion de volume, des pertes de contact et la désintégration structurelle de l'électrode, ce qui empêcherait la réversibilité de l'intercalation de PF_6^- . Cependant, d'après Märkle et al⁵⁷, si cela est effectivement observable pour un mélange PC/EMC : LiPF_6 , ce n'est pas le cas pour l'électrolyte utilisé ici, à savoir EC-DMC (1 :1)- LiPF_6 (1M). Des signatures électrochimiques sont effectivement observées dans le carbone, mais à un potentiel bien plus élevé.

Enfin, la troisième hypothèse est tout simplement le fait que l'électrolyte se décompose trop rapidement lorsque cyclé avec ce composé, empêchant un cyclage réversible.

En ce qui concerne les plus faibles potentiels, on observe un phénomène redox très minime, correspondant à l'insertion/ désinsertion d'environ 0,01 Li/mol. Celui-ci peut être attribué à une impureté de la phase ou à un phénomène réversible mettant en jeu le couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$, comme observé par Patoux en réduction⁵⁸.

Il a été néanmoins important de vérifier que cela n'influence pas le comportement de l'électrode à plus haut potentiel.

Afin de comprendre ce qui se passe à potentiel élevé, et d'invalider ou de confirmer les hypothèses émises précédemment, une étude plus approfondie a été menée sur le matériau synthétisé par la méthode de Pechini. En effet, le matériau présentant des particules de faible taille avec un revêtement de carbone, les phénomènes pourraient être accentués par un abaissement de la surtension, dû à une catalyse importante.

Caractérisation de $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ Pechini avec DRX in situ

La structure du matériau d'électrode positive a été observée au cours de sa caractérisation électrochimique par voltampérométrie cyclique entre 2 V et 6 V à $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et Diffraction des Rayons X *in situ* toutes les 30 minutes. Les résultats sont présentés sur la **Figure 25** et la **Figure 26**.

Pour cette mesure effectuée au LRCS d'Amiens grâce à l'aide de Mathieu Morcrette, une cellule dérivée d'une Swagelok classique est utilisée, avec une fenêtre de béryllium recouverte d'une très fine feuille d'aluminium pour la protéger de l'oxydation est nécessaire pour que le faisceau de rayons X passe à travers. Sur les diffractogrammes, la signature du

Béryllium n'est que très peu apparente. En revanche celle de l'aluminium est visible et montre 2 pics à $\Theta=38,7^\circ$ et $\Theta=45^\circ$, qui servent de référence d'intensité et de position.

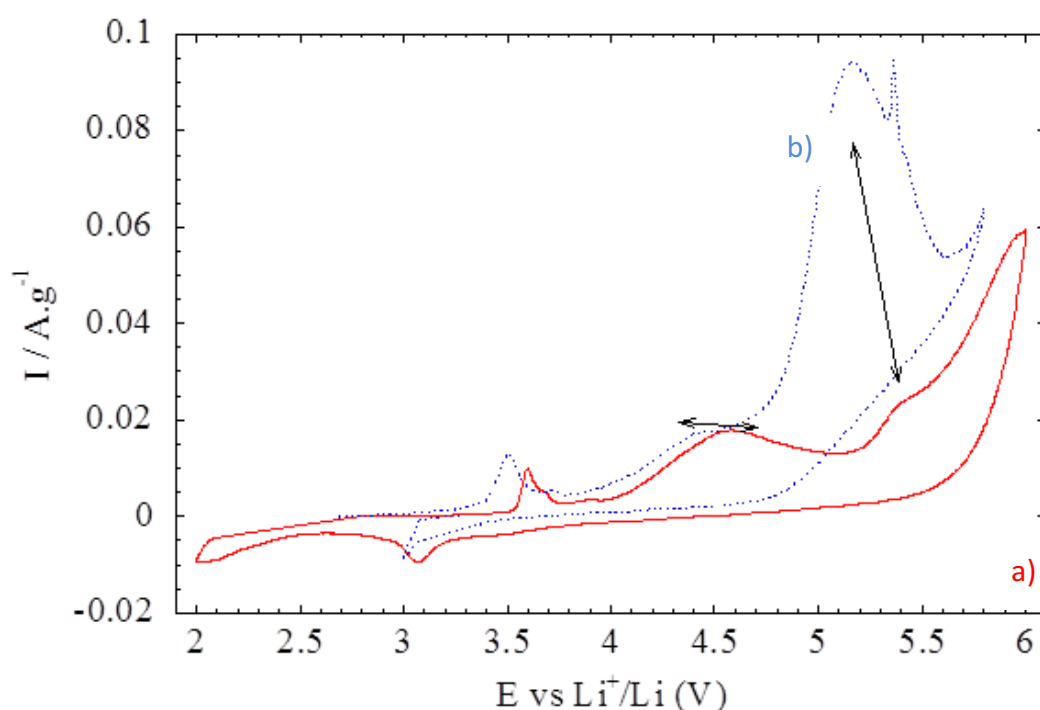


Figure 25 : Voltampérométries cycliques à $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$ de $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ Pechini (a) effectuée entre 2 V et 6 V vs Li^+/Li lors de la manipulation de DRX in situ, comparée à (b) celle obtenue précédemment entre 3 V et 5,8 V vs Li^+/Li dans du LP30.

La **Figure 25** montre que l'allure du cycle de voltampérométrie n'est pas reproductible. Cela peut être attribué à un problème de diffusion important dans le matériau, entraînant une surtension plus importante et une limitation du nombre de lithiums désinsérés. Cependant, on observe bien lors du cyclage in situ (**Figure 25 a**) des phénomènes vers 4,5 V et 5,5 V vs Li^+/Li , que l'on peut mettre en parallèle avec ceux observés lors du cyclage seul entre 3 V et 5,8 V vs Li^+/Li (**Figure 25 b**). Bien que la quantité de lithium extraite soit inférieure dans le cas de la manipulation avec DRX (0,15 Li/Cu contre 0,42 Li/Cu), ceci est probablement dû à une dégradation plus importante du matériau qui reste alors plus longtemps à haut potentiel, le temps d'enregistrer le diffractogramme.

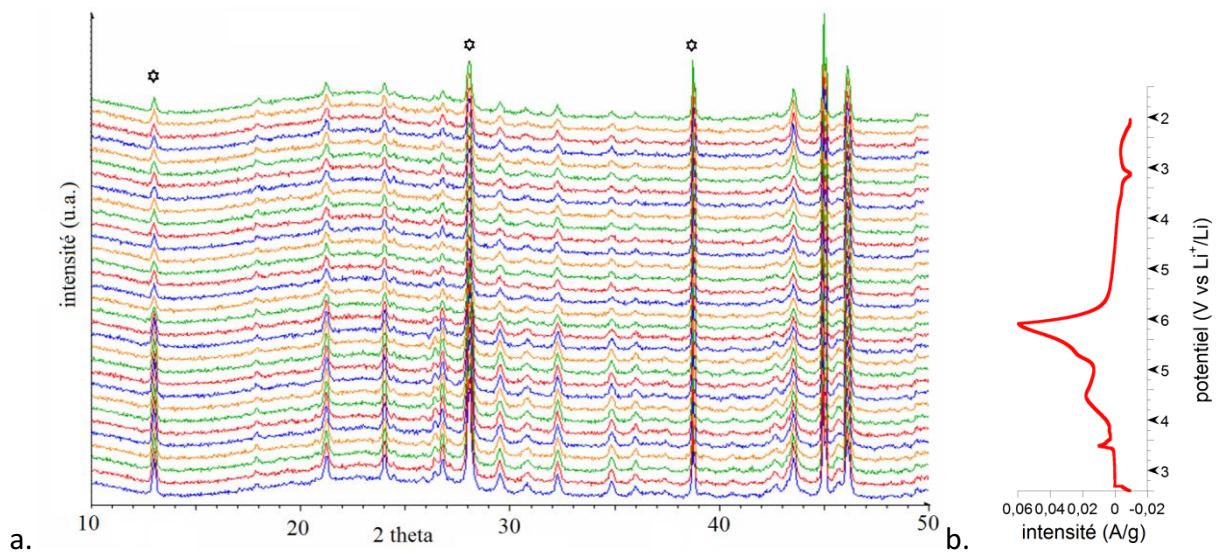


Figure 26 : (a) DRX in situ de $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ Pechini en voltampérométrie cyclique à $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, un diffractogramme tous les $0,25 \text{ V}$; (b) Evolution de l'intensité en fonction du potentiel au cours du cyclage simultané.

Le diffractogramme initial obtenu à $2,8 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ (tout en bas de la **Figure 26**) présente les pics de l'aluminium de même que des pics attribuables à la phase $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$. Si l'on suit l'évolution des diffractogrammes au cours du cycle, on observe globalement peu de changement : les pics de diffraction de la phase $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ diminuent en intensité sans que leur position n'en soit affectée, et aucun autre pic supplémentaire n'apparaît.

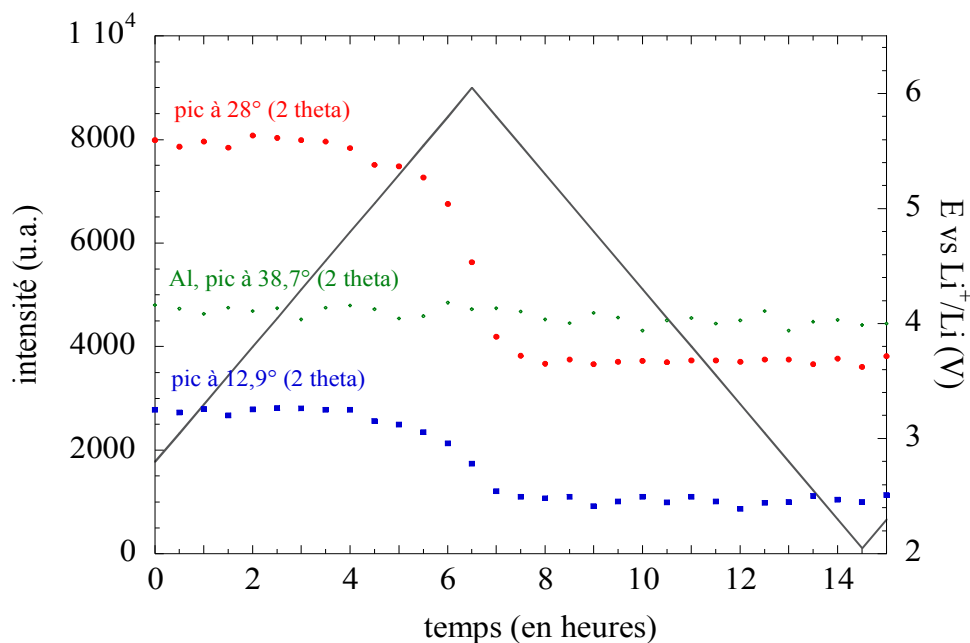


Figure 27: Evolution de l'intensité des pics de diffraction de la phase $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ Pechini et de l'aluminium en fonction du potentiel

La **Figure 27** confirme cette évolution : alors que l'intensité du pic d'aluminium reste constante lors de la montée en potentiel, les pics de la phase $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ à $\Theta=12,9^\circ$ et $\Theta=28^\circ$ montrent une décroissance rapide au-delà de 5 V vs Li^+/Li , traduisant une disparition de la structure du $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$. Cependant, l'absence de nouveaux pics semble montrer que la structure s'amorphise. Cette disparition de la phase correspond sur le cycle à un phénomène d'oxydation, *a priori* lié à une désinsertion de lithium hors de la phase. A noter également que l'évolution continue au-delà du potentiel de décharge, et ce même lors de la descente en potentiel, ce qui peut également signifier que l'équilibre (la désinsertion totale au cours du cycle) n'est pas atteint suite à des problèmes de diffusion, ou plus probablement que les phénomènes de dégradation de l'électrolyte sont trop importants à haut potentiel.

L'hypothèse de la dégradation de l'électrolyte ne semble pas à écarter complètement, mais ne serait donc pas la seule responsable de l'irréversibilité. Pour essayer de diminuer les problèmes de diffusion et ainsi finir la transformation du matériau avant la réduction, il semble judicieux de refaire la même expérience à une vitesse plus faible, par exemple $0,02 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. En effet, la vitesse de balayage que nous avons utilisée correspond à une vitesse de charge de C, trop rapide.

Malheureusement, les mêmes phénomènes sont observés à des vitesses plus faibles et aucune réversibilité n'est révélée. Sachant que ces plus faibles vitesses imposent également de rester plus longtemps dans la fenêtre de dégradation de l'électrolyte, des tests avec d'autres électrolytes sont à envisager mais encore une fois, ceci n'est pas l'objectif de cette étude et l'on ressent toute la nécessité de développer des électrolytes compatibles avec des matériaux d'électrode positive à haut potentiel.

II.4.5 Cas particulier de LiCuPO_4

La structure de LiCuPO_4 n'est pas référencée dans la littérature, néanmoins, une présentation de l'US Department of Energy⁵⁹ propose un diffractogramme comme étant celui de LiCuPO_4 .

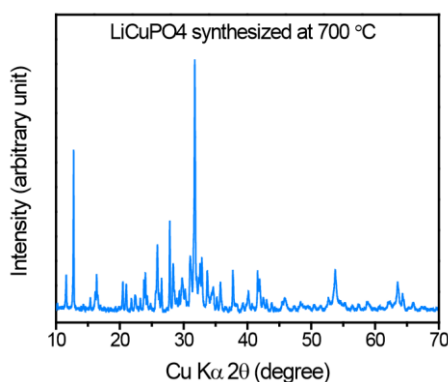


Figure 28 : Diffractogramme de LiCuPO_4 obtenu par l'US Department of Energy à 700°C

Afin de vérifier l'obtention d'une telle phase, des synthèses solides à différentes températures, différents temps et différents précurseurs ont été menées.



Figure 29 : Poudre de « LiCuPO_4 » préparé par voie solide à 800°C

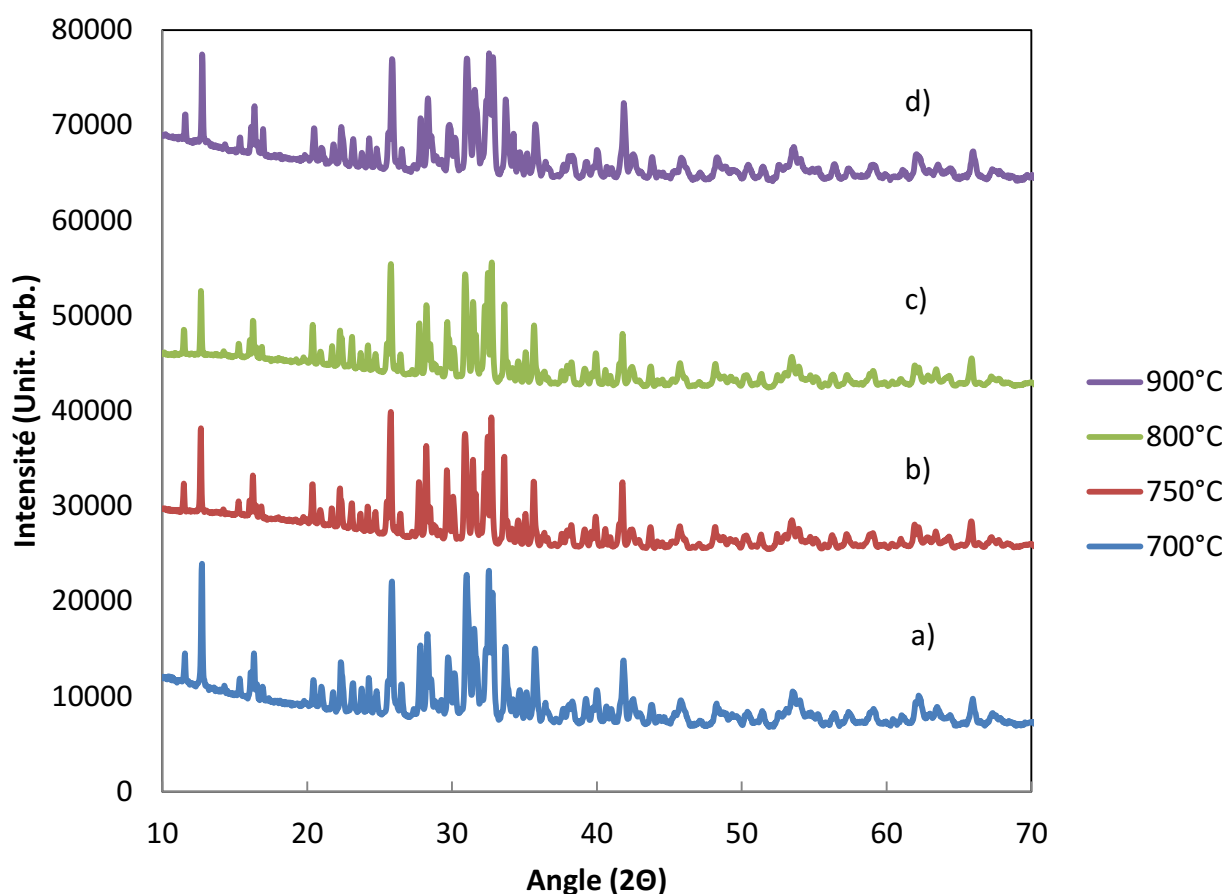


Figure 30: Phases obtenues pour la synthèse de LiCuPO_4 par voie solide à différentes températures pendant 48h à a) : 700°C ; b) 750°C ; c) 800°C ; d) 900°C

Que ce soit avec des précurseurs de lithium et de phosphate différents (LiH_2PO_4 ou Li_2CO_3 et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, broyés avec $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$ et chauffés à différentes température (700°C , 750°C , 800°C et 900°C) pendant un temps plus ou moins long (24h, 96h, 120h ou 144h), nous retrouvons toujours le même diffractogramme, la seule donnée variable étant l'intensité

relative des pics, notamment à bas angle. La multitude de pics ainsi que les traces de réactifs restant dans la poudre, couplée aux performances électrochimiques presque nulles de ce matériau, ne nous a pas poussé à essayer de définir sa structure plus en détail.

En effet, ce matériau présente un profil électrochimique similaire à celui de $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ avec un pic d'oxydation vers 5,2 V non réversible, correspondant à la désinsertion de 0,1 lithium par cuivre.

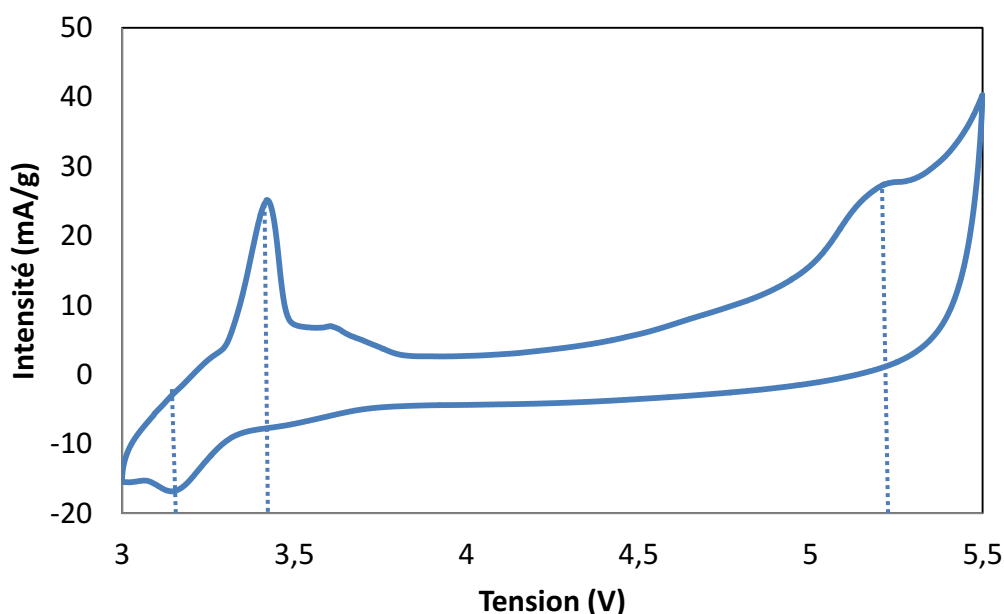


Figure 31 : Voltampérométrie cyclique de « LiCuPO_4 » préparé par voie solide à 750°C

De même que pour $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$, un mécanisme réversible semble avoir lieu à bas potentiel entre 3 V et 5 V, provenant sans doute de l'activité électrochimique du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$.

II.4.6 Conclusion sur les phosphates de cuivre

Ces travaux sur les phosphates de cuivre montrent la difficulté de synthétiser de nouvelles phases en utilisant ce métal de transition, mais également de les faire cycliser en raison de l'effondrement de la structure et de la dégradation de l'électrolyte à haut potentiel.

Plusieurs tentatives de stabilisation de $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ avec du magnésium ou encore du cobalt ont échoué, aucun élément ne semblant vouloir s'insérer dans ces deux structures.

Cependant, il est toujours possible de tenter la synthèse d'autres phases polyanioniques au cuivre tels que des oxyphosphates ou encore des fluorophosphates, voire de sulfates comme nous le verrons dans le chapitre suivant, et qui de par leur effet inductif semblent d'autant plus prometteurs afin d'atteindre de hauts potentiels d'insertion du lithium.

II.5 Conclusion

Ce travail a porté sur l'exploration de phosphates de cuivre en tant que matériaux d'électrode positive pour leur capacité potentielle d'extraction/réinsertion du lithium autour de 5,3 V vs Li^+/Li .

Après une première approche par la synthèse de différentes phases par voie solide, le matériau $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ s'est révélé comme étant une structure stable, facile à obtenir. De plus, sa structure cristallographique laissait pressentir une capacité intéressante à l'insertion/désinsertion de lithium, grâce à une structure lamellaire avec 2 sites de lithium différents.

La synthèse de $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ par la méthode de Pechini a ensuite été réalisée, et les premiers tests électrochimiques ont donné des résultats bien plus encourageants que pour le matériau synthétisé par voie solide.

La caractérisation par voltampérométrie cyclique montre effectivement un phénomène d'oxydation double vers 4,5 V et 5,3 V vs Li^+/Li (comme prévu dans l'étude théorique préliminaire), mais non réversible. Cette irréversibilité semble être liée à l'effondrement de la structure suite à la désinsertion du lithium hors de la phase $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$, empêchant la réinsertion du lithium.

Afin d'éviter cela, des essais de renforcement de la structure avec des éléments comme le magnésium ou le cobalt ont été menés, sans résultats probants pour l'instant.

Enfin, une autre phase qui pourrait être LiCuPO_4 a été synthétisée. La détermination structurale de ce matériau est néanmoins primordiale, et une étude en ce sens sera nécessaire pour comprendre le comportement de la phase. En effet, si les autres phosphates LiMPO_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$) sont isostructuraux, l'effet Jahn-Teller crée une distorsion de la structure LiCuPO_4 , ce qui peut expliquer non seulement la difficulté à déterminer la structure mais également à venir y insérer réversiblement du lithium.

Cette étude laisse donc place à de nombreuses perspectives comme la nanostructuration des phases, l'importance d'un édifice stable ou ayant une capacité à changer de géométrie réversiblement, l'apport conséquent d'un revêtement optimisé pour améliorer la conductivité sans créer trop d'électrocatalyse, et la nécessité d'un électrolyte résistant à haut potentiel, jouant positivement sur la réversibilité de l'oxydation du matériau.

Cependant, les phosphates de cuivre montrant une décomposition à haut potentiel qui ne permet pas d'envisager de tels matériaux pour des électrodes d'accumulateurs. Le chapitre suivant traitera donc de l'étude d'une autre famille de composés, les sulfates de cuivre lithiés en gardant comme objectif de prouver l'existence d'une activité électrochimique réversible à haut potentiel pour une phase polyanionique comportant du cuivre.

Table des illustrations

Figure 1 : Voltampérométrie cyclique du composé LiCoPO_4 , à C/30, entre 4,5 V et 5 V vs Li^+/Li , LiPF_6 (1m) dans un mélange EC/DMC (2:1), d'après Bramnik et al.	107
Figure 2 : Courbe de réduction de $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ obtenue en mode galvanostatique à C/5 entre 3,5 v et 1 V, d'après S.Patoux ³²	107
Figure 3 : Etapes de la synthèse par voie solide	109
Figure 4 : Estérification de l'acide citrique par l'éthylène glycol	110
Figure 5 : Formation de la phase inorganique engluée dans le polyester, combustion de la phase organique qui forme un revêtement de carbone.....	110
Figure 6: Cellules électrochimiques, (a) Cellule Swagelok à deux électrodes, (b) Pile bouton	113
Figure 7: Structure cristallographique de LiCoPO_4 modélisée à l'aide du logiciel Vesta	116
Figure 8 : Photo de la poudre de LiCoPO_4 obtenue par voie solide.....	117
Figure 9 : Déroulement de la synthèse de LiCoPO_4 par la méthode de Pechini	117
Figure 10: Diffractogrammes ($\lambda_{\text{Co}}=1,78901 \text{ \AA}$) de LiCoPO_4 synthétisé par voie solide à 750°C (a) et par la voie Pechini après recuit à 500°C (b). Les indexations correspondent à la structure orthorhombique LiCoPO_4 de la fiche PDF+ 04-007-4779, et les pics notés d'une croix correspondent à la phase Co_3O_4 résiduelle.....	118
Figure 11 : Analyse thermogravimétrique à 5°C/min sous air, après synthèse de LiCoPO_4 ..	119
Figure 12 : Voltampérométries cycliques de LiCoPO_4 solide (courbes noires) et LiCoPO_4 Pechini (courbes rouges) réalisées entre 3 V et 6 V – 0,1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ – dans du LP30 fac à du lithium pur (a) comparées avec celles obtenues par Li et al. ⁵³ entre 3 V et 5,2 V – 0,1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ – LP30 sur du LiCoPO_4 et du LiCoPO_4/C (b)	120
Figure 13: Test électrochimique sur LiCoPO_4 solide en mode PGCA entre 3 V et 5,2 V	121
Figure 14 : Voltampérométrie cyclique à 0,1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ de LiCoPO_4 solide (a) et LiCoPO_4 Pechini (b) dans du LP30 face à du lithium pur. Les flèches indiquent l'évolution des courbes au cours des cyclages.....	122
Figure 15: Courbes de voltampérométrie cyclique à 5 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sur carbone vitreux. (a) $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ (50:50 en % volumique). (b) 1M $\text{LiBF}_4/\text{EC-DMC-sébaconitrile}$ (25:25:50 en % volumique), d'après Nagahama et al.	123
Figure 16: Comparaison entre les électrolytes LP30 et LP30-sébaconitrile (1:1) en voltampérométrie cyclique à 0,1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ face à du lithium pur (a) LiCoPO_4 solide (b) LiCoPO_4 Pechini	124
Figure 17 : Diagramme ternaire comprenant certains des phosphates à synthétiser	126
Figure 18 : Poudres obtenues pour la synthèse des compositions LiCuPO_4 , $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$, $\text{LiCu}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$, $\text{LiCu}_3\text{P}_3\text{O}_{11}$	129

Chapitre II – Phosphates de cuivre

Figure 19 : Diffractogramme de la composition théorique « $\text{Li}_4\text{CuP}_2\text{O}_8$ », fiches PDF+ 04-011-2866 ($\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$), 00-044-0706 (CuO), 01-084-0046 (Li_3PO_4) et 01-082-4304 ($\text{Li}_2\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_4$)	129
Figure 20: Diffractogramme ($\lambda_{\text{Cu}}=1.5401\text{\AA}$) obtenu pour la synthèse de $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ par voie solide à 750°C	130
Figure 21: Analyse thermogravimétrique à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ sous air, après synthèse de $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ par la méthode de Pechini.....	131
Figure 22: Diffractogramme X obtenu après synthèse de $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ par la méthode de Pechini (recuit à 350°C).....	132
Figure 23: Structure cristallographique de $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ réalisée avec le logiciel Vesta : octaèdres CuO_6 en bleu, tétraèdres PO_4 en gris, lithium en vert	133
Figure 24: Premier cycle de voltampérométrie cyclique sur $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ solide et $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ Pechini entre 3 V et 5,8 V vs Li^+/Li à $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans du LP30	134
Figure 25 : Voltampérométries cycliques à $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ de $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ Pechini (a) effectuée entre 2 V et 6 V vs Li^+/Li lors de la manipulation de DRX in situ, comparée à (b) celle obtenue précédemment entre 3 V et 5,8 V vs Li^+/Li dans du LP30.	136
Figure 26 : (a) DRX in situ de $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ Pechini en voltampérométrie cyclique à $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, un diffractogramme tous les 0,25 V ; (b) Evolution de l'intensité en fonction du potentiel au cours du cyclage simultané.	137
Figure 27: Evolution de l'intensité des pics de diffraction de la phase $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ Pechini et de l'aluminium en fonction du potentiel	137
Figure 28 : Diffractogramme de LiCuPO_4 obtenu par l'US Department of Energy à 700°C ...	138
Figure 29 : Poudre de « LiCuPO_4 » préparé par voie solide à 800°C	139
Figure 30: Phases obtenues pour la synthèse de LiCuPO_4 par voie solide à différentes températures pendant 48h à a) : 700°C ; b) 750°C ; c) 800°C ; d) 900°C	139
Figure 31 : Voltampérométrie cyclique de « LiCuPO_4 » préparé par voie solide à 750°C	140

Table des tableaux

Tableau 1 : Recensement des différents phosphates de fer, d'après Masquelier et Croguennec	106
Tableau 2: Proportions des précurseurs pour la préparation d'une membrane.....	112
Tableau 3 : Paramètres caractéristiques de LiCoPO_4 synthétisé par voie solide, obtenus par affinement avec le logiciel Ufit.....	118
Tableau 4 : Tableau recensant les compositions théoriques possibles de phosphates de cuivre lithiés à partir des précurseurs Li_2O , CuO et P_2O_5	126
Tableau 5 : Phases inorganiques contenant du cuivre, du phosphore et de l'oxygène recensées pouvant être utiles à cette étude	128

Chapitre II – Phosphates de cuivre

Tableau 6: Phases en présence et couleur des poudres après différents recuits en température suite à la synthèse de $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ par la méthode de Pechini 132

Références

- ¹ Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S., & Goodenough, J. B. D. (1997). Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of the electrochemical society*, *144*(4), 1188-1194.
- ² Delmas, C., Nadiri, A., & Soubeyroux, J. L. (1988). The nasicon-type titanium phosphates $\text{ATi}_2(\text{PO}_4)_3$ (A= Li, Na) as electrode materials. *Solid State Ionics*, *28*, 419-423.
- ³ Patoux, S., Rouse, G., Leriche, J. B., & Masquelier, C. (2003). Structural and electrochemical studies of rhombohedral $\text{Na}_2\text{TiM}(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_{1.6}\text{Na}_{0.4}\text{TiM}(\text{PO}_4)_3$ (M= Fe, Cr) phosphates. *Chemistry of materials*, *15*(10), 2084-2093.
- ⁴ Patoux, S., Wurm, C., Morcrette, M., Rouse, G., & Masquelier, C. (2003). A comparative structural and electrochemical study of monoclinic $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. *Journal of power sources*, *119*, 278-284.
- ⁵ Masquelier, C., Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S., & Goodenough, J. B. (1998). New cathode materials for rechargeable lithium batteries: the 3-D framework structures $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{XO}_4)_3$ (X= P, As). *Journal of Solid State Chemistry*, *135*(2), 228-234.
- ⁶ Masquelier, C., Wurm, C., Rodriguez-Carvajal, J., Gaubicher, J., & Nazar, L. (2000). A powder neutron diffraction investigation of the two rhombohedral NASICON analogues: $\gamma\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. *Chemistry of materials*, *12*(2), 525-532.
- ⁷ Andersson, A. S., Kalska, B., Eyob, P., Aernout, D., Häggström, L., & Thomas, J. O. (2001). Lithium insertion into rhombohedral $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. *Solid State Ionics*, *140*(1), 63-70.
- ⁸ Morcrette, M., Wurm, C., & Masquelier, C. (2002). On the way to the optimization of $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ positive electrode materials. *Solid state sciences*, *4*(2), 239-246.
- ⁹ Tucker, M. C., Doeff, M. M., Richardson, T. J., Fiñones, R., Reimer, J. A., & Cairns, E. J. (2002). ^7Li and ^{31}P magic angle spinning nuclear magnetic resonance of LiFePO_4 -type materials. *Electrochemical and solid-state letters*, *5*(5), A95-A98.
- ¹⁰ Tucker, M. C., Doeff, M. M., Richardson, T. J., Fiñones, R., Cairns, E. J., & Reimer, J. A. (2002). Hyperfine fields at the Li site in LiFePO_4 -type olivine materials for lithium rechargeable batteries: A ^7Li MAS NMR and SQUID study. *Journal of the American Chemical Society*, *124*(15), 3832-3833.

- ¹¹ Ravet, N., Goodenough, J. B., Besner, S., Simoneau, M., Hovington, P., & Armand, M. (1999). The 196th Meeting of the Electrochemical Society. *Honolulu, HI*.
- ¹² Ravet, N., Chouinard, Y., Magnan, J. F., Besner, S., Gauthier, M., & Armand, M. (2001). Electroactivity of natural and synthetic triphylite. *Journal of Power Sources*, 97, 503-507.
- ¹³ Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S., Masquelier, C., Okada, S., & Goodenough, J. B. (1997). Effect of structure on the Fe³⁺/Fe²⁺ redox couple in iron phosphates. *Journal of the Electrochemical Society*, 144(5), 1609-1613.
- ¹⁴ Li, G., Azuma, H., & Tohda, M. (2002). LiMnPO₄ as the cathode for lithium batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5(6), A135-A137.
- ¹⁵ Li, G., Azuma, H., & Tohda, M. (2002). Optimized LiMnyFe_{1-y}PO₄ as the Cathode for Lithium Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 149(6), A743-A747.
- ¹⁶ Li, G., Kudo, Y., Liu, K. Y., Azuma, H., & Tohda, M. (2002). X-Ray Absorption Study of Li_xMnyFe_{1-y}PO₄ (0 ≤ x ≤ 1, 0 < y ≤ 1). *Journal of the Electrochemical Society*, 149(11), A1414-A1418.
- ¹⁷ Amine, K., Yasuda, H., & Yamachi, M. (2000). Olivine LiCoPO₄ as 4.8 V electrode material for lithium batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 3(4), 178-179.
- ¹⁸ Okada, S., Sawa, S., Egashira, M., Yamaki, J. I., Tabuchi, M., Kageyama, H., ... & Yoshino, A. (2001). Cathode properties of phospho-olivine LiMPO₄ for lithium secondary batteries. *Journal of Power Sources*, 97, 430-432.
- ¹⁹ Lloris, J. M., Vicente, C. P., & Tirado, J. L. (2002). Improvement of the electrochemical performance of LiCoPO₄ 5 V material using a novel synthesis procedure. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5(10), A234-A237.
- ²⁰ Kwon, N. H., Drezen, T., Exnar, I., Teerlinck, I., Isono, M., & Graetzel, M. (2006). Enhanced electrochemical performance of mesoparticulate LiMnPO₄ for lithium ion batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9(6), A277-A280.
- ²¹ Ornek, A., Bulut, E., & Ozacar, M. (2012). Lithium-Iron Phosphates as Cathode Active Materials for Lithium-Ion Batteries. *The Open Journal of Nano*, 1(1), 1-3.
- ²² Belkouch, J., Monceaux, L., Bordes, E., & Courtine, P. (1995). Comparative structural study of mixed metals pyrophosphates. *Materials Research Bulletin*, 30(2), 149-160.

- ²³ Nishimura, S. I., Nakamura, M., Natsui, R., & Yamada, A. (2010). New lithium iron pyrophosphate as 3.5 V class cathode material for lithium ion battery. *Journal of the American Chemical Society*, *132*(39), 13596-13597.
- ²⁴ Adam, L., Guesdon, A., & Raveau, B. (2008). A new lithium manganese phosphate with an original tunnel structure in the $A_2M_2O_7$ family. *Journal of Solid State Chemistry*, *181*(11), 3110-3115.
- ²⁵ Gaubicher, J., Le Mercier, T., Chabre, Y., Angenault, J., & Quarton, M. (1999). Li/ β -VOPO₄: A New 4 V System for Lithium Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, *146*(12), 4375-4379.
- ²⁶ Le Meins, J. M., Crosnier-Lopez, M. P., Hemon-Ribaud, A., & Courbion, G. (1999). Phase transitions in the $Na_3M_2(PO_4)_2F_3$ family (M= Al³⁺, V³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Ga³⁺): synthesis, thermal, structural, and magnetic studies. *Journal of Solid State Chemistry*, *148*(2), 260-277.
- ²⁷ Ellis, B. L., Ramesh, T. N., Davis, L. J., Goward, G. R., & Nazar, L. F. (2011). Structure and electrochemistry of two-electron redox couples in lithium metal fluorophosphates based on the tavorite structure. *Chemistry of Materials*, *23*(23), 5138-5148.
- ²⁸ Okada, S., Ueno, M., Uebou, Y., & Yamaki, J. I. (2005). Fluoride phosphate Li_2CoPO_4F as a high-voltage cathode in Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, *146*(1), 565-569.
- ²⁹ Marx, N., Croguennec, L., Carlier, D., Wattiaux, A., Le Cras, F., Suard, E., & Delmas, C. (2010). The structure of tavorite $LiFePO_4(OH)$ from diffraction and GGA+ U studies and its preliminary electrochemical characterization. *Dalton Transactions*, *39*(21), 5108-5116.
- ³⁰ Masquelier, C., & Croguennec, L. (2013). Polyanionic (phosphates, silicates, sulfates) frameworks as electrode materials for rechargeable Li (or Na) batteries. *Chemical Reviews*, *113*(8), 6552-6591.
- ³¹ Bramnik, N. N., Nikolowski, K., Baehtz, C., Bramnik, K. G., & Ehrenberg, H. (2007). Phase transitions occurring upon lithium insertion-extraction of $LiCoPO_4$. *Chemistry of Materials*, *19*(4), 908-915.
- ³² Patoux, S. (2003). *Matériaux d'électrode positive à charpente polyanionique pour batteries au lithium: approches cristallographiques et électrochimiques* (Doctoral dissertation, Amiens).
- ³³ Amine, K. (2001). *U.S. Patent Application No. 09/955,906*.

- ³⁴ Kim, H., Lee, S., Park, Y. U., Kim, H., Kim, J., Jeon, S., & Kang, K. (2011). Neutron and X-ray Diffraction Study of Pyrophosphate-Based $\text{Li}_{2-x}\text{MP}_2\text{O}_7$ (M= Fe, Co) for Lithium Rechargeable Battery Electrodes. *Chemistry of Materials*, 23(17), 3930-3937.
- ³⁵ Pechini, M. P. (1967). Patent No. 3,330,697. *United States Patent Office*.
- ³⁶ Whittingham, M. S., Guo, J. D., Chen, R., Chirayil, T., Janauer, G., & Zavalij, P. (1995). The hydrothermal synthesis of new oxide materials. *Solid State Ionics*, 75, 257-268.
- ³⁷ Yang, S., Zavalij, P. Y., & Whittingham, M. S. (2001). Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes. *Electrochemistry Communications*, 3(9), 505-508.
- ³⁸ Xu, M., Kong, L., Zhou, W., & Li, H. (2007). Hydrothermal synthesis and pseudocapacitance properties of $\alpha\text{-MnO}_2$ hollow spheres and hollow urchins. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(51), 19141-19147.
- ³⁹ Han, S. C., Kim, H. S., Song, M. S., Kim, J. H., Ahn, H. J., & Lee, J. Y. (2003). Nickel sulfide synthesized by ball milling as an attractive cathode material for rechargeable lithium batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 351(1), 273-278.
- ⁴⁰ Kang, B., & Ceder, G. (2009). Battery materials for ultrafast charging and discharging. *Nature*, 458(7235), 190-193.
- ⁴¹ Gocheva, I. D., Nishijima, M., Doi, T., Okada, S., Yamaki, J. I., & Nishida, T. (2009). Mechanochemical synthesis of NaMF_3 (M= Fe, Mn, Ni) and their electrochemical properties as positive electrode materials for sodium batteries. *Journal of Power Sources*, 187(1), 247-252.
- ⁴² Lee, K. S., Myung, S. T., Bang, H. J., Chung, S., & Sun, Y. K. (2007). Co-precipitation synthesis of spherical $\text{Li}_{1.05}\text{M}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ (M= Ni, Mg, Al) spinel and its application for lithium secondary battery cathode. *Electrochimica Acta*, 52(16), 5201-5206.
- ⁴³ Lim, J. H., Bang, H., Lee, K. S., Amine, K., & Sun, Y. K. (2009). Electrochemical characterization of $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2\text{-LiNiO}_2$ cathode synthesized via co-precipitation for lithium secondary batteries. *Journal of Power Sources*, 189(1), 571-575.
- ⁴⁴ Ding, Y., Jiang, Y., Xu, F., Yin, J., Ren, H., Zhuo, Q., ... & Zhang, P. (2010). Preparation of nano-structured LiFePO_4 /graphene composites by co-precipitation method. *Electrochemistry Communications*, 12(1), 10-13.

- ⁴⁵ Park, K. S., Son, J. T., Chung, H. T., Kim, S. J., Lee, C. H., & Kim, H. G. (2003). Synthesis of LiFePO₄ by co-precipitation and microwave heating. *Electrochemistry Communications*, 5(10), 839-842.
- ⁴⁶ Li, C., Gu, L., Tsukimoto, S., van Aken, P. A., & Maier, J. (2010). Low-Temperature Ionic-Liquid-Based Synthesis of Nanostructured Iron-Based Fluoride Cathodes for Lithium Batteries. *Advanced Materials*, 22(33), 3650-3654.
- ⁴⁷ Li, X., Guo, W., Liu, Y., He, W., & Xiao, Z. (2014). Spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ as superior electrode materials for lithium-ion batteries: Ionic liquid assisted synthesis and the effect of CuO coating. *Electrochimica Acta*, 116, 278-283.
- ⁴⁸ Barpanda, P., Chotard, J. N., Delacourt, C., Reynaud, M., Filinchuk, Y., Armand, M., ... & Tarascon, J. M. (2011). LiZnSO₄F Made in an Ionic Liquid: A Ceramic Electrolyte Composite for Solid-State Lithium Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(11), 2526-2531.
- ⁴⁹ Ma, Z., Yu, J., & Dai, S. (2010). Preparation of inorganic materials using ionic liquids. *Advanced Materials*, 22(2), 261-285.
- ⁵⁰ Eberhart, J. P. (1976). *Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides: diffraction des rayons x, des électrons des neutrons, microscopie électronique à transmission, à balayage, spectrométrie des rayons x des électrons, des ions*. Doin Éditeurs.
- ⁵¹ Nanini-Maury, E., Światowska, J., Chagnes, A., Zanna, S., Tran-Van, P., Marcus, P., & Cassir, M. (2014). Electrochemical behavior of sebaconitrile as a cosolvent in the formulation of electrolytes at high potentials for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 115, 223-233.
- ⁵² Bramnik, N. N., Nikolowski, K., Baehtz, C., Bramnik, K. G., & Ehrenberg, H. (2007). Phase transitions occurring upon lithium insertion-extraction of LiCoPO₄. *Chemistry of Materials*, 19(4), 908-915.
- ⁵³ Li, H. H., Jin, J., Wei, J. P., Zhou, Z., & Yan, J. (2009). Fast synthesis of core-shell LiCoPO₄/C nanocomposite via microwave heating and its electrochemical Li intercalation performances. *Electrochemistry Communications*, 11(1), 95-98.
- ⁵⁴ Nagahama, M., Hasegawa, N., & Okada, S. (2010). High voltage performances of Li₂NiPO₄F cathode with dinitrile-based electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 157(6), A748-A752.

⁵⁵ Gopalakrishna, G. S., Mahesh, M. J., Ashamanjari, K. G., & Prasad, J. S. (2008). Structure, thermal and magnetic characterization of hydrothermal synthesized Li₂CuP₂O₇ crystals. *Materials Research Bulletin*, 43(5), 1171-1178.

⁵⁶ Amine, K. (2001). *U.S. Patent No. 6,319,632*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

⁵⁷ Märkle, W., Tran, N., Goers, D., Spahr, M. E., & Novák, P. (2009). The influence of electrolyte and graphite type on the intercalation behaviour at high potentials. *Carbon*, 47(11), 2727-2732.

⁵⁸ Patoux, S. (2003). *Matériaux d'électrode positive à charpente polyanionique pour batteries au lithium: approches cristallographiques et électrochimiques* (Doctoral dissertation, Amiens).

⁵⁹ Richardson T. J. (2010). *Cell Analysis – High-energy density cathodes and anodes* présentation à Lawrence Berkeley National labs

Chapitre III :

Sulfates de cuivre

Sommaire

Chapitre III – Sulfates de cuivre	155
III.1 Etat de l'art.....	155
III.1.1 Sulfates de métaux de transition (Fe, Zn, Mn, Ni, Co) – Matériaux d'insertion ..	155
III.1.1.1 Fluorosulfates.....	155
III.1.1.2 Hydroxysulfates.....	159
III.1.1.3 Oxysulfates	161
III.1.1.4 Bisulfates	162
III.1.1.5 $\text{Li}_2\text{M}_2(\text{SO}_4)_3$ (M : métal de transition)	163
III.1.2 Sulfates de cuivre – Matériaux d'insertion	164
III.2 Exploration par voie solide.....	168
III.2.1 Approche générale.....	168
III.2.2 Exploration du ternaire $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4\text{-CuO}$	172
III.2.2.1 Analyses thermogravimétrique – thermique différentielle (ATG/ATD)	172
III.2.2.2 Effet de CuO	173
III.2.2.3 Apport des nitrates	176
III.3 Structure de la phase $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$	178
III.4 Caractérisation électrochimique de la phase $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$.....	183
Conclusion	191
Table des illustrations	192
Table des tableaux.....	194
Références.....	195

Chapitre III – Sulfates de cuivre

Toujours dans l'optique de synthétiser des phases insérant du lithium à haut potentiel (> 4,5 V), les recherches se sont poursuivies sur les sulfates de cuivre lithiés, car ces structures polyanioniques à base de sulfates présenteront un effet inductif potentiellement encore plus important que celui des phosphates.

III.1 Etat de l'art

Quelques études portant sur des sulfates de métaux de transition ont effectivement vu le jour ces dernières années, dans le domaine des batteries Li-ion. Deux approches se distinguent quant à la formation de phases nouvelles, plus particulièrement en ce qui concerne la présence de lithium. Ce dernier peut être incorporé lors de la synthèse menant directement à la formation de la phase, mais peut également être inséré électrochimiquement dans une phase qui n'en contient pas au départ. Cette technique a permis de tester les propriétés électrochimiques de quelques sulfates de manière très simple et de découvrir de nouvelles phases.

III.1.1 Sulfates de métaux de transition (Fe, Zn, Mn, Ni, Co) – Matériaux d'insertion

Nous l'avons vu précédemment, les travaux de Padhi et al. sur LiFePO_4 ont ouvert la voie aux matériaux polyanioniques comme composés d'insertion pouvant concurrencer les oxydes étudiés jusqu'alors¹. Parmi tous ces composés, nous nous intéresserons dans ce chapitre aux composés comprenant des groupements sulfates comme les fluorosulfates, les oxysulfates, les bisulfates, les hydroxysulfates et les polysulfates de type alluaudite.

III.1.1.1 Fluorosulfates

Un des premiers matériaux contenant des sulfates identifié comme matériau d'électrode positive est $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ^{2,3} : à de faibles quantités de courant ($0,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), les formes rhomboédrique et monoclinique peuvent insérer réversiblement 1,5 et 1,8 Li par formule unitaire à 3,6 V par rapport au lithium. Avant 2010, le seul matériau contenant déjà du lithium était LiMgSO_4F et il fut à l'origine de la découverte de LiFeSO_4F comme électrode à plus haut potentiel grâce au travail du groupe de Tarascon^{4,5,6,7}.

Afin d'obtenir ce matériau, la voie ionothermale a été privilégiée avec pour précurseurs le sulfate de fer monohydraté $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ et le fluorure de lithium LiF . La faible viscosité à haute

température (300°C) des liquides ioniques employés comme solvant (EMI-TFSI) permet alors une solubilité partielle du précurseur qui initie une nucléation et un mûrissement d'Ostwald, $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et LiFeSO_4F ayant respectivement une structure monoclinique szomolnokite (symétrie $C_{2/c}$) et une structure triclinique tavorite très proche ($P-1$)^{5,6}. Les deux matériaux présentent des chaînes d'octaèdres FeO_6 ou FeO_4F_2 se partageant des sommets et en partageant avec des tétraèdres SO_4 pour former des structures tridimensionnelles présentant de larges tunnels favorisant le déplacement des ions lithium.

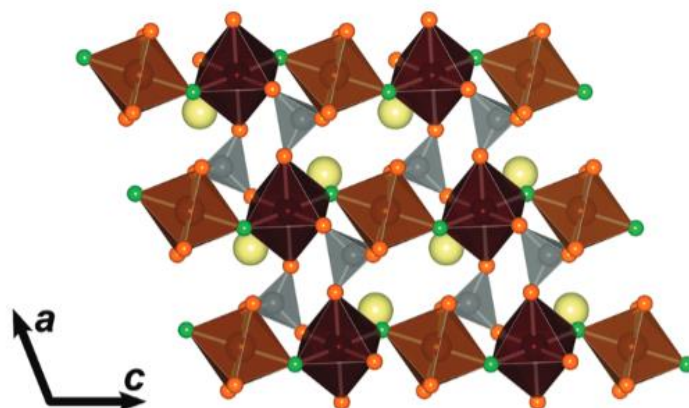


Figure 1 : Représentation cristallographique de LiFeSO_4F sous sa forme tavorite, d'après Melot et al.⁵ Les octaèdres FeO_6 sont représentés en rouge, les octaèdres FeO_4F_2 sont représentés en marron, les tétraèdres SO_4 en gris et le lithium en jaune.

La particularité de LiFeSO_4F est la bonne insertion du lithium faisant intervenir le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ pour une capacité de 130-140 mAh.g^{-1} (proche des 150 mAh.g^{-1} théoriques) à des valeurs centrées autour de 3,6 V vs Li^+/Li , pour une densité d'énergie de plus de 540 Wh.kg^{-1} . Le mécanisme d'intercalation est biphasé. Ceci implique un plateau de potentiel bien défini lors de l'intercalation et confère à ce matériau une excellente cyclabilité de même que de bonnes vitesses d'insertion, même en l'absence de revêtement surfacique de carbone ou de réduction de la taille des particules. Ceci est dû aux tunnels tridimensionnels évoqués précédemment le rendant très bon conducteur ionique ($10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$) avec un coefficient de diffusion du lithium de $10^{-14} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ ¹⁵. L'absence de défauts de désordre « anti-site » Li-Fe ainsi que de faibles barrières d'énergie (0,4 eV) disposées le long du chemin de diffusion du lithium mènent à des propriétés électrochimiques encore supérieures^{8,9}.

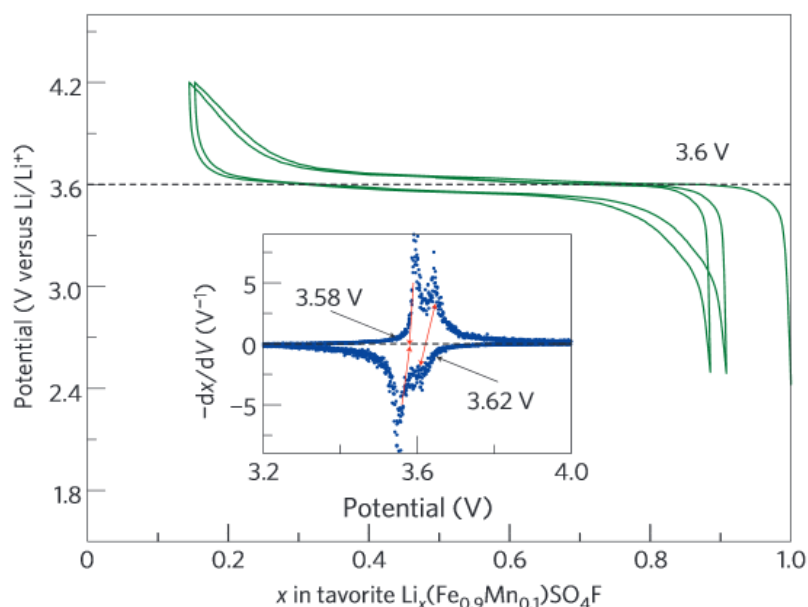


Figure 2 : Cyclage galvanostatique entre 2,4 V et 4,2 V vs Li^+/Li et voltampérométrie cyclique entre 3,2 V et 4 V vs Li^+/Li , C/20, de LiFeSO_4F tavorite, d'après Barpanda et al.⁷

Ce matériau réserve encore d'autres surprises, notamment un polymorphe découvert lors de la tentative de synthèse par voie solide. En chauffant les précurseurs $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et LiF à une vitesse élevée ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) pendant un temps de 48 à 72h, une autre structure est effectivement obtenue, la triplite^{10,11} de type monoclinique possédant une symétrie $\text{C}_{2/c}$. Ce polymorphe présente deux particularités : des octaèdres FeO_4F_2 reliés en se partageant des sommets avec F^- dans une configuration *cis*, ainsi qu'une distribution statistique d'ions Li^+ et Fe^{2+} dans deux unités octaédriques distinctes.

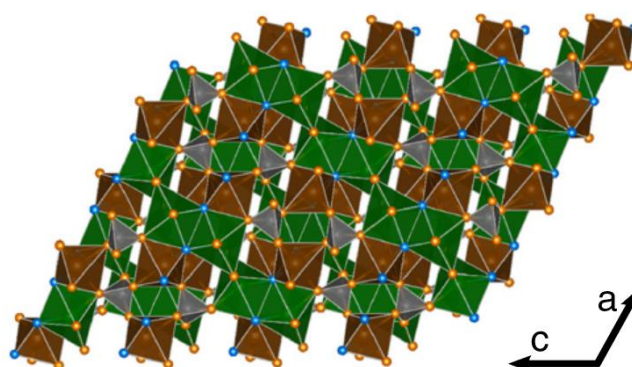


Figure 3 : Structure de LiFeSO_4F triplite, d'après Ati et al.¹² Les octaèdres FeO_4F_2 sont représentés en marron, les tétraèdres SO_4 en gris.

Ceci ne l'empêche pas de posséder le record en potentiel en ce qui concerne l'insertion réversible du lithium grâce au couple redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, qui a lieu vers 3,9 V vs Li^+/Li pour une capacité d'environ 100 mAh.g^{-1} (150 mAh.g^{-1} théoriquement). Cependant, étant donné l'obstruction des chemins de diffusion du lithium dans la structure triplite originale, la

mobilité du lithium et donc sa cinétique d'intercalation s'en trouve diminuée, ce qui s'accompagne d'une hystérèse importante du potentiel pendant le cyclage.

Le potentiel élevé observé dans la structure triplite peut être dû à des distances métal-ligand plus grandes, induisant une ionicité plus importante et favorisant l'effet inductif déjà évoqué, ou bien à une distance Fe-Fe plus faible qui permet une énergie de Gibbs plus élevée dans l'état chargé, ce qui augmente le potentiel net, ou encore à la configuration cis des atomes de fluor autour du fer dans la triplite, induisant des répulsions électrostatiques augmentant la tension par rapport à la tavorite où la configuration des fluor est trans.

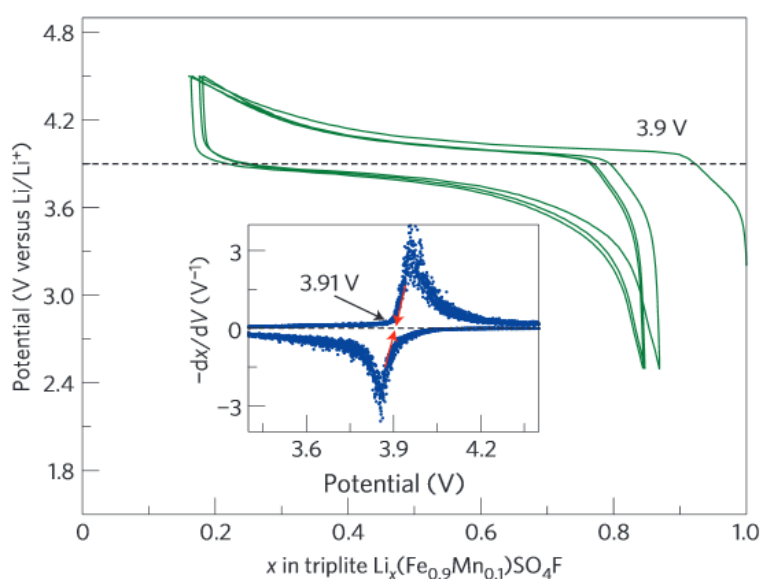


Figure 4 : Cyclage galvanostatique entre 2,4 V et 4,6 V vs Li⁺/Li et voltampérométrie cyclique entre 3,4 V et 4,4 V vs Li⁺/Li, C/20, de LiFeSO₄F triplite, d'après Barpanda et al.⁷

Outre cette voie solide^{13,14,15}, plusieurs voies de synthèse ont ensuite été explorées notamment la voie solvothermale¹⁶, la synthèse assistée par polymère^{17,18}, la synthèse par broyage mécanique, la synthèse par plasma¹⁴ ou encore la synthèse assistée par micro-ondes¹⁹.

Ces phases ont ouvert la voie à la découverte d'une nouvelle famille de matériaux de type LiMSO₄F (M un métal de transition 3d), issus de réactions entre MSO₄.H₂O et LiF. En résulte une diversité structurale importante, en raison de la taille et de la constitution des octaèdres MO₄F₂²⁰. Les phases au cobalt et au nickel, de type tavorite, ne montrent aucune insertion réversible du lithium jusqu'à 5 V vs Li⁺/Li, bien que prévue à 4,9 V pour le couple Co³⁺/Co²⁺ et à 5,4 V pour le couple Ni³⁺/Ni²⁺ d'après des calculs DFT^{21,22,23}. Cependant, de meilleures performances de la part des électrolytes sont souhaitées afin d'aller observer les phénomènes à plus haut potentiel. D'autre part, aucune synthèse de ces matériaux sous forme triplite n'a été reportée à ce jour. LiMnSO₄F adopte quant à lui la structure

Chapitre III – Sulfates de cuivre

monoclinique triplite mais aucune activité électrochimique n'a pu être mise en évidence²⁴. Enfin, LiZnSO_4F se démarque des phases précédentes, par sa structure orthorhombique de type sillimanite mais son activité électrochimique est nulle²⁵.

Tous les fluorosulfates ont tendance à s'hydrater en raison de la présence d'ions SO_4^{2-} et F^- , ce qui a été exploité pour obtenir de nouveaux fluorosulfates hydratés avec des molécules d' H_2O liées chimiquement, par synthèse par précipitation. Malheureusement, seuls les composés au sodium $\text{NaMSO}_4\text{F}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^{26,27,28} (M un métal de transition 3d) ont pu être obtenus de cette manière, la synthèse de $\text{LiMSO}_4\text{F}\cdot \text{H}_2\text{O}$ étant rendue impossible par la solubilité trop faible de LiF dans l'eau, empêchant un mélange homogène avant précipitation.

III.1.1.2 Hydroxysulfates

La présence de fluor dans ces composés pose cependant un problème de durabilité ainsi que de sécurité pour une application à grande échelle comme le véhicule électrique, du fait de la possible formation d'acide fluorhydrique HF . Afin de proposer une alternative aux fluorosulfates, les hydroxysulfates ont donc été mis à l'étude. Ces composés de $\text{LiMSO}_4\cdot \text{OH}$ ne sont autres que les fluorosulfates dans lesquels les ions F^- ont été remplacés par des ions OH^- , moins électronégatifs. Les liaisons M-X sont donc moins ioniques et abaissent le potentiel redox du couple $\text{M}^{(n+1)+}/\text{M}^{n+}$ d'environ -0,3 V. En contrepartie, à l'état chargé, le matériau est moins hygroscopique et moins facilement dénaturé par l'humidité, ce qui a permis la synthèse directe de composés $\text{MSO}_4\cdot \text{OH}$ non -lithiés.

Le premier hydroxysulfate répertorié permettant une insertion du lithium est $\text{FeSO}_4\cdot \text{OH}$, obtenu par recuit du précurseur $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ²⁹. La structure est alors composée d'octaèdres $\text{FeO}_4(\text{OH})_2$ partageant des sommets : les chaînes parallèles permettent un déplacement du lithium à travers les cavités ainsi formées. L'insertion du lithium y est réversible et elle a lieu en deux plateaux séparant deux régimes biphasés à un potentiel moyen de 3,2 V vs Li^+/Li pour le couple redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, pour une capacité d'environ $150 \text{ mAh}\cdot \text{g}^{-1}$ (**Figure 5**).

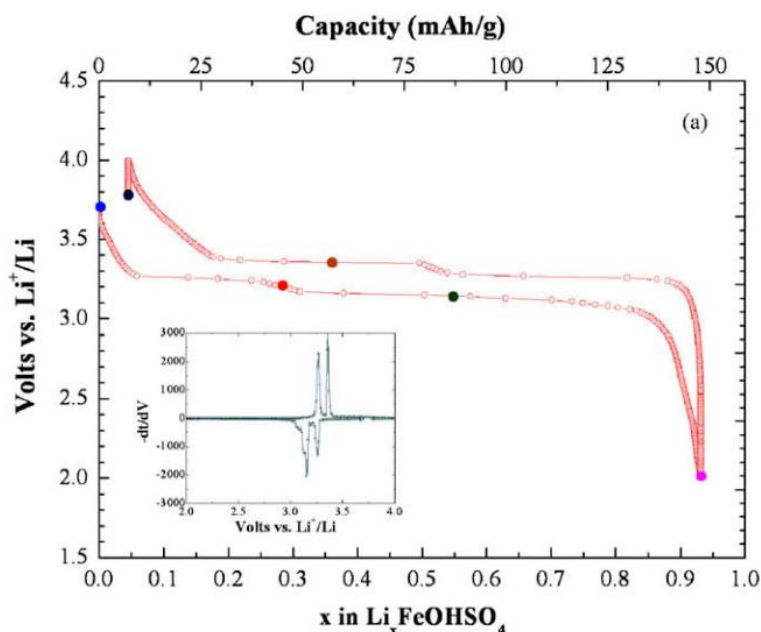


Figure 5 : Cyclage galvanostatique et voltampérométrie cyclique de $\text{FeSO}_4\cdot\text{OH}$, C/200, entre 2 V et 4 V vs Li^+/Li , LiPF_6 (1M) dans un mélange EC/DMC (1:1), d'après Reddy et al.²⁹

Bien que le $\text{LiFeSO}_4\cdot\text{OH}$ ainsi formé puisse accueillir réversiblement du lithium à 3,2 V vs Li^+/Li , aucune méthode n'a été reportée concernant sa synthèse directe sous sa forme tavorite (*P-1*).

En revanche, $\text{LiFeSO}_4\cdot\text{OH}$ pur sous sa forme monoclinique ($P2_1/c$) a pu être obtenu après traitement avec un excès de Li_2SO_4 et de LiOH , du matériau $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2$ (structure caminite) issu du broyage mécanique de FeSO_4 anhydre et LiOH ³⁰.

Le lithium s'insère réversiblement dans $\text{LiFeSO}_4\cdot\text{OH}$ (**Figure 6**), à un potentiel supérieur à $\text{FeSO}_4\cdot\text{OH}$ (3,6 V vs Li^+/Li), ce qui est certainement dû à l'architecture des blocs FeO_6 qui se partagent des sommets, ce qui augmente la répulsion $\text{Fe}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$ à l'état chargé, augmentant ainsi le potentiel d'insertion, comme cela a déjà été observé pour LiFeSO_4F et sa forme triplite.

Cette méthode de synthèse permet également d'obtenir les composés au cobalt et au manganèse³¹. Si aucune insertion du lithium n'a pu être observée dans $\text{LiMnSO}_4\cdot\text{OH}$, $\text{LiCoSO}_4\cdot\text{OH}$ permet une insertion peu réversible et limitée, aux alentours de 4,7 V vs Li^+/Li .

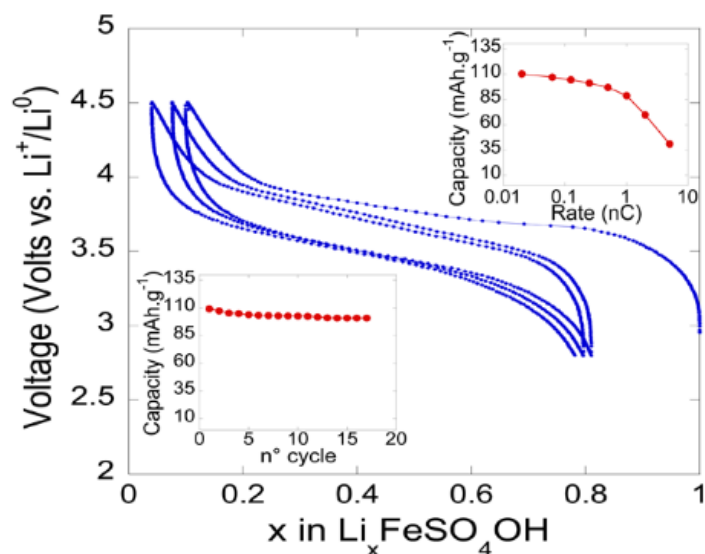


Figure 6 : Cyclage galvanostatique et évolution de la capacité au cours du cyclage de $\text{LiFeSO}_4.\text{OH}$ sous sa forme monoclinique ($P2_1/c$), C/20, entre 3 V et 4,5 V vs Li^+/Li , LiPF_6 dans un mélange EC/PC/DMC (1:1:3), d'après Subban et al.³¹

III.1.1.3 Oxysulfates

Bien que des travaux aient déjà été effectués sur les oxyphosphates et les oxysilicates (LiVPO_4O , LiVSiO_4O)^{32,33,34}, aucun oxysulfate lithié n'avait vu le jour avant 2014 dans le domaine des accumulateurs Li-ion, ce jusqu'aux travaux de Sun et Rouse sur $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2\text{O}$ ³⁵. Ce matériau est alors obtenu par recuit de $\text{FeSO}_4.\text{OH}$ ou encore par synthèse en tube scellé rempli d'oxygène gazeux O_2 . Cette phase cristallise dans une structure monoclinique avec une symétrie $I2/m$, dans laquelle des octaèdres FeO_6 distordus se partagent des arêtes, reliés entre eux par un atome d'oxygène. Les chaînes Fe_2O_{10} ainsi formées forment un arrangement compact avec les tétraèdres des sulfates SO_4 , créant ainsi des cavités dans lesquelles le lithium va pouvoir venir s'insérer.

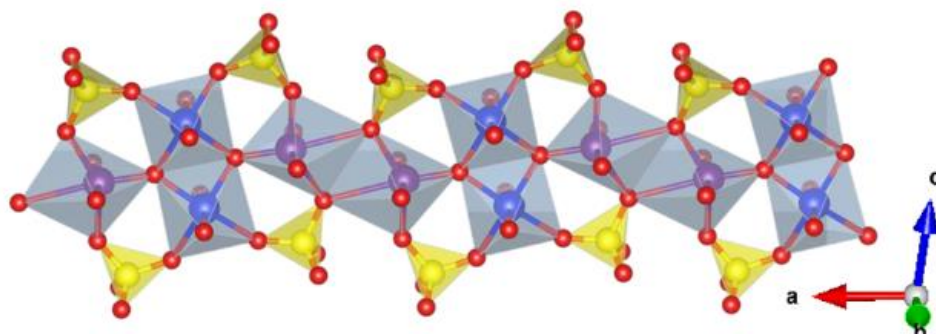


Figure 7 : Structure de $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ réalisée avec le logiciel Vesta. Les octaèdres FeO_6 apparaissent en bleu, les tétraèdres SO_4 en jaune.

Ce matériau peut délivrer une capacité d'environ 120 mAh.g^{-1} , en insérant jusqu'à 1,5 ion lithium, mais la phase $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ est difficilement obtenue en raison de l'étroitesse des

chemins de diffusion qui ralentit la diffusion. On peut observer trois activités redox du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ à 2,83 V, 3,0 V et 3,19 V vs Li^+/Li respectivement, potentiel faible attribué à un faible effet inductif.

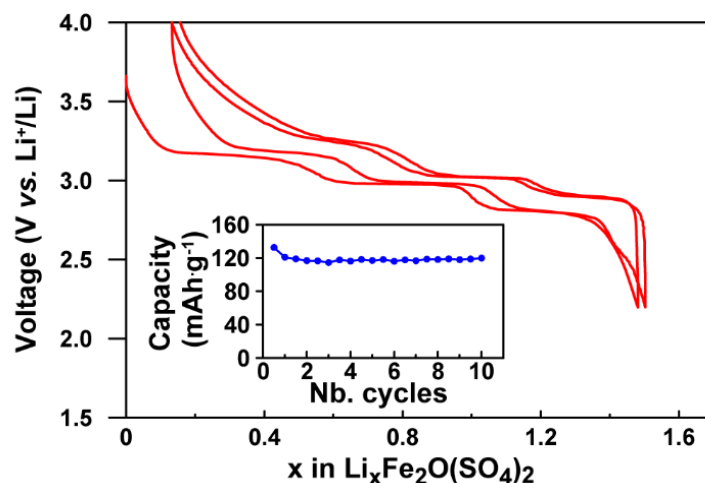


Figure 8: Cyclage galvanostatique et évolution de la capacité au cours du cyclage de $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$, C/40, entre 2,2 V et 4 V vs Li^+/Li , LiPF_6 dans un mélange EC/DMC (1:1), d'après Sun et al.³⁵

III.1.1.4 Bisulfates

Grâce aux travaux de Marine Reynaud, une nouvelle famille de composés a vu le jour : les phases $\text{Li}_2\text{M}(\text{SO}_4)_2$ ^{36,37,38} (M : métal de transition 3d).

Le recuit d'un mélange de MSO_4 anhydre et de Li_2SO_4 permet l'obtention de composés $\text{Li}_2\text{M}(\text{SO}_4)_2$ possédant une structure monoclinique de symétrie $P2_1/c$ alors appelée marinite. Dans cette structure, des octaèdres MO_6 isolés sont pontés par six tétraèdres SO_4 avec lesquels ils partagent un sommet (Figure 9).

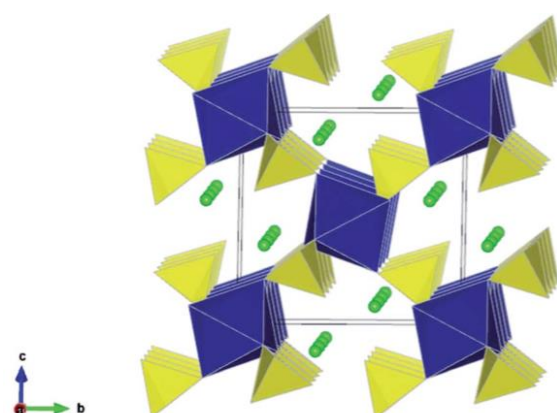


Figure 9 : Structure de $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2$ monoclinique de symétrie $P2_1/c$ réalisée avec le logiciel Vesta. Les octaèdres FeO_6 apparaissent en bleu, les tétraèdres SO_4 en jaune, et les lithium en vert.

Seule la phase monoclinique au fer $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2$ est cependant électrochimiquement active, délivrant une capacité d'environ $85 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ à un potentiel de $3,83 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$, la lithiation ayant lieu en deux étapes et entraînant un changement de volume dans la maille.

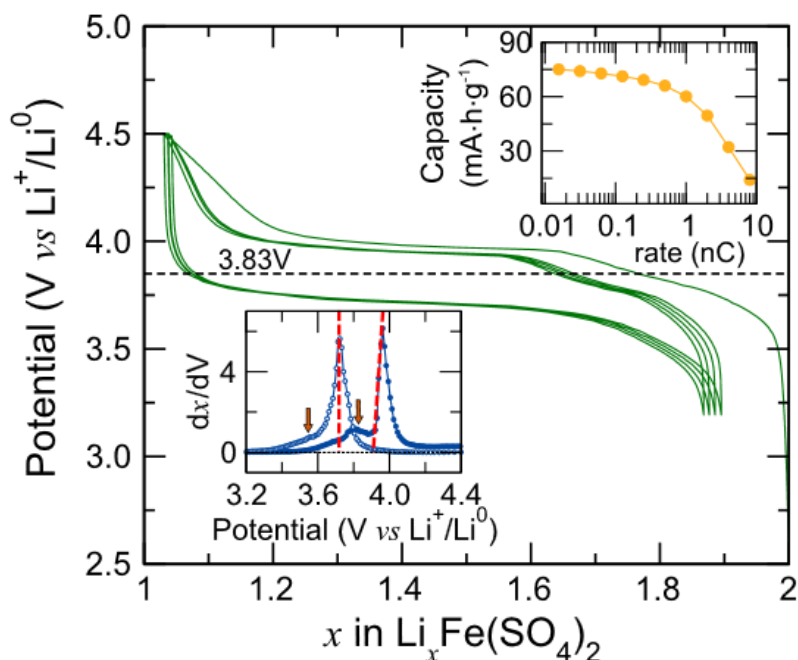


Figure 10 : Cyclage galvanostatique et évolution de la capacité au cours du cyclage de $\text{Li}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, C/15, entre 3,2 V et 4,5 V vs Li^+/Li , LiClO_4 (1M) dans un mélange EC/DMC (1:1), d'après Reynaud et al.³⁶

Une autre voie de synthèse de ces composés s'est également distinguée en menant à un autre type de structure. Par broyage réactif, la phase $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2$ peut également être obtenue, mais de structure orthorhombique et possède une symétrie *Pbca*. La nature plus ouverte de cette structure permet une diffusion plus facile des ions Li^+ , et on observe alors une lithiation réversible à deux plateaux redox distincts ($3,73 \text{ V}$ et $3,85 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$), ainsi qu'une cyclabilité et des vitesses d'insertion plus importantes que pour la phase monoclinique.

III.1.1.5 $\text{Li}_2\text{M}_2(\text{SO}_4)_3$ (M : métal de transition)

Une dernière catégorie de matériaux comprenant des sulfates, un métal de transition et du lithium peut être recensée, bien que les applications de ces matériaux se limitent au domaine du magnétisme et non à celui du stockage énergétique. Il s'agit des phases du type $\text{Li}_2\text{M}_2(\text{SO}_4)_3$ ^{39,40}.

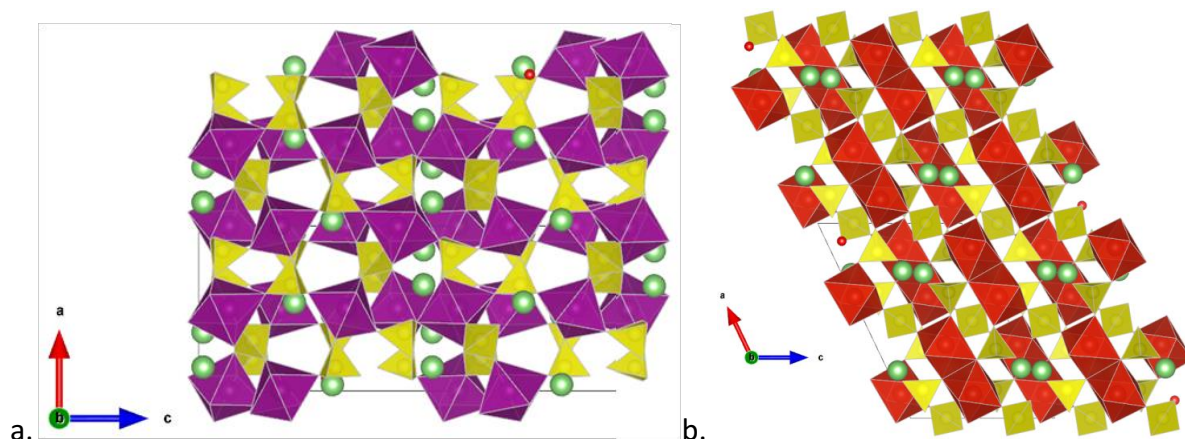


Figure 11 : (a) Représentation cristallographique de la structure de $\text{Li}_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ orthorhombique, réalisée avec le logiciel Vesta. Les octaèdres MnO_6 apparaissent en violet, les tétraèdres SO_4 en jaune, et le lithium en vert ; (b) Représentation cristallographique de la structure de $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ monoclinique, réalisée avec le logiciel Vesta. Les octaèdres VO_6 apparaissent en rouge, les tétraèdres SO_4 en jaune, et les lithium en vert.

De même que pour les matériaux d'insertion, ils cristallisent principalement dans les structures orthorhombiques et monocliniques, dans lesquels des feuillets de sulfates sont alternés avec des feuillets d'octaèdres MO_6 . L'absence de chemins de diffusion évidents du lithium dans ces structures pourrait néanmoins expliquer qu'aucune activité chimique n'ait été reportée.

III.1.2 Sulfates de cuivre – Matériaux d'insertion

Comme cela a été évoqué lors du chapitre I, peu d'études ont été effectuées sur le cuivre comme métal de transition dans des matériaux d'électrode. Pour les sulfates plus particulièrement, on en trouve tout de même quelques-unes qui ont un point commun : toutes se sont faites en commençant par la réduction de la phase, i.e. en essayant d'insérer du lithium électrochimiquement.

C'est notamment le cas du très simple sulfate de cuivre, sous sa forme anhydre ou hydratée, qui montre pour cette dernière une insertion du lithium vers 3,2 V et une oxydation à 3,7 V vs Li^+/Li , pour une capacité de l'ordre de 180 mAh.g^{-1} ⁴¹.

Ceci est rendu possible par la structure de CuSO_4 , qui n'est autre qu'un empilement de feuillets de CuO_6 et de feuillets de SO_4 alternés (**Figure 13**). Cependant, la structure s'effondre au bout de quelques cycles et ce n'est pas le couple $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ du cuivre qui entre en jeu mais bien les couples $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ et Cu^+/Cu^0 , d'où le faible potentiel d'insertion observé, bien que la forme Cu^+ n'ait pu être mise en évidence dû à son instabilité dans un tel système : $2 \text{ Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{Cu}^{2+}$

Le mécanisme proposé concernant les réactions se produisant au cours du cyclage est le suivant :

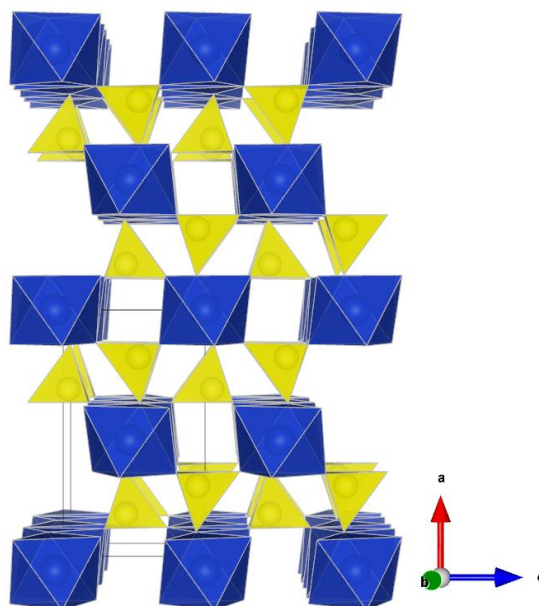
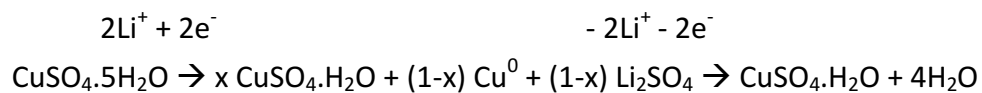


Figure 12 : Structure de CuSO_4 réalisée avec le logiciel Vesta. Les octaèdres CuO_6 apparaissent en bleu, les tétraèdres SO_4 en jaune.

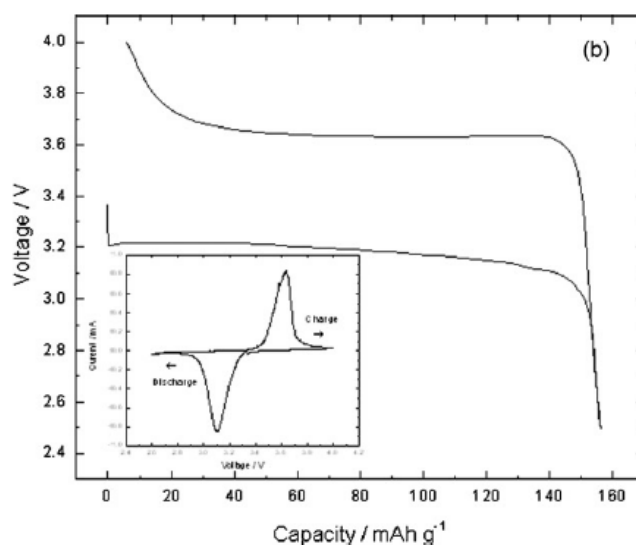


Figure 13 : Cyclage galvanostatique et voltampérométrie cyclique à 0,05 mV/s entre 2,5 V et 4 V vs Li^+/Li de $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, LiPF_6 (1M) dans un mélange EC/DMC (1:1), d'après Schwieger et al.⁴¹

Chapitre III – Sulfates de cuivre

Le même genre d'étude a été réalisé sur la brochantite $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ (ou $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$), qui présente des chaînes d'octaèdres $\text{Cu}(\text{OH})_4\text{O}_2$ et $\text{Cu}(\text{OH})_5\text{O}$ distordus reliés par un groupement SO_4 tétraédrique (**Figure 14**), qui peut délivrer une capacité allant jusqu'à 480 mAh.g^{-1} selon le type de synthèse, mais pour un potentiel encore plus faible que pour les simples sulfates de cuivre ($< 2 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$)⁴².

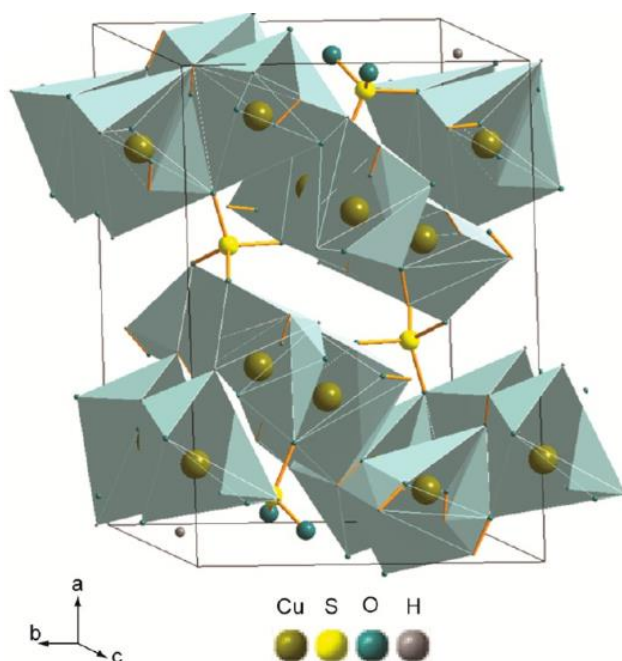


Figure 14 : Représentation cristallographique de la structure brochantite de $\text{Cu}_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)$ – Système cristallin monoclinique, d'après Zhao et al.⁴² Les octaèdres du cuivre apparaissent en bleu, les atomes de soufre en jaune, d'oxygène en bleu et d'hydrogène en gris.

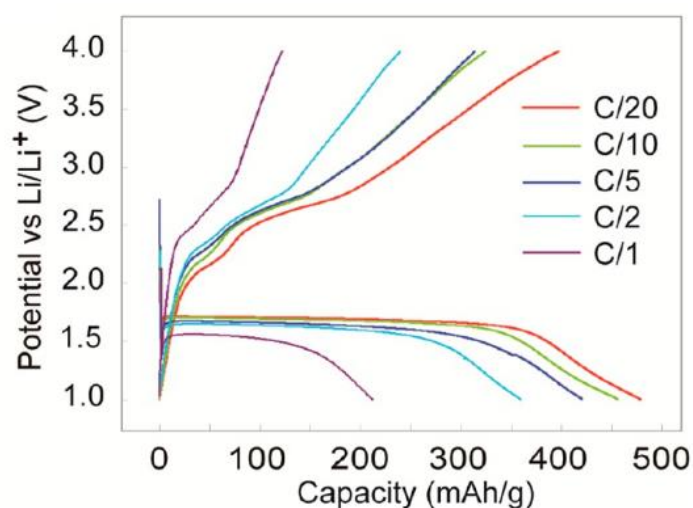


Figure 15 : Cyclage galvanostatique à différentes vitesses de $\text{Cu}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)$, entre 1 V et 4 V vs Li^+/Li , d'après Zhao et al.⁴²

Enfin, une étude en réduction a été réalisée sur la phase Cu_2OSO_4 par Patoux, phase difficile à isoler⁴³. Cette étude montre un phénomène irréversible situé au-dessus de 2 V vs. Li^+/Li , correspondant à l'échange d'environ 2 mol d'électrons, accompagné d'une amorphisation de la structure et l'apparition de cuivre métallique Cu^0 .

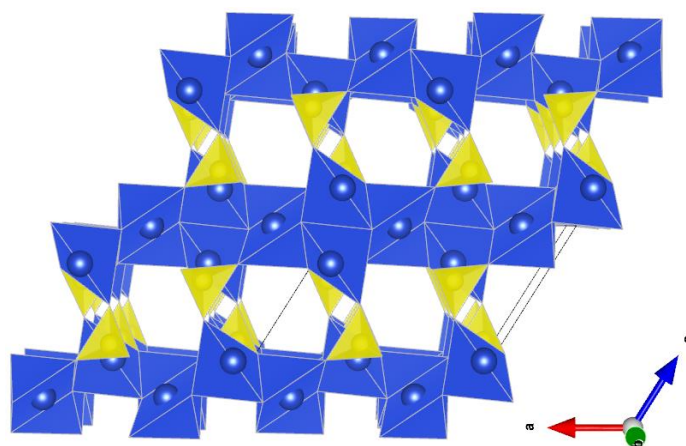


Figure 16 : Représentation cristallographique de la structure de Cu_2OSO_4 réalisée avec le logiciel Vesta – Système cristallin monoclinique. Les pyramides à base carrée du cuivre apparaissent en bleu, les tétraèdres SO_4 en jaune.

Toutes ces phases ne contiennent pas de lithium et ce dernier a du mal à venir s'y insérer électrochimiquement, du moins de manière réversible. Lorsque c'est tout de même le cas, le potentiel d'insertion se révèle faible en raison des couples redox du cuivre impliqués. Aucune étude sur des sulfates de cuivre préalablement lithiés n'étant disponible, la stratégie est donc d'explorer de nouveaux matériaux et de tenter de les synthétiser sous forme lithiée avant de les tester électrochimiquement en partant en oxydation lors des différents cyclages.

Certaines compositions semblent plus prometteuses d'un point de vue du potentiel si l'on regarde leur analogue au fer, comme LiCuSO_4F et $\text{Li}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$, le défi restant de réussir à les synthétiser.

Les types de composition que nous avons donc choisi d'examiner sont de type $\text{Li}_x\text{M}(\text{SO}_4)_p\text{X}_r$ avec M un métal divalent et $\text{X}=\text{F}, \text{OH}$ ou $\frac{1}{2}\text{O}$, représentés dans le **Tableau 1**.

LiMSO_4X
$\text{Li}_2\text{M}_2(\text{SO}_4)_2$
$\text{Li}_2\text{MSO}_4\text{X}_2$
$\text{LiM}_2(\text{SO}_4)_2\text{X}$
$\text{Li}_2\text{M}_2(\text{SO}_4)_3$
$\text{M}_2(\text{SO}_4)_2$ (étude en réduction)

Tableau 1 : Compositions de type sulfate marquantes

III.2 Exploration par voie solide

Cette étude a donc commencé avec des tentatives de synthèse de la composition « LiCuSO_4F ». Pour ce faire, la voie solide semble plus judicieuse étant donné le contrôle de la stœchiométrie qu'elle implique, de même qu'une meilleure compréhension des pertes de masse. Ceci peut s'avérer utile, surtout si la phase synthétisée ne correspond pas à la composition souhaitée, comme ce sera le cas dans ce chapitre.

III.2.1 Approche générale

La première synthèse fait intervenir la réaction entre LiF et CuSO_4 dans un rapport molaire 1:1. Avant tout traitement thermique, les réactifs mélangés en proportion équimolaire sont soumis à des analyses thermogravimétrique et thermique différentielle (ATG/ATD), afin d'en évaluer le comportement en température, et de prévoir des températures de synthèse adaptées. En effet, il est préférable de se situer à une température inférieure à la température de fusion du mélange, pour ne pas être gêné par d'éventuelles solidifications multiples lors du refroidissement, et les analyses ATD vont indiquer si les pertes de masses associées sont exothermiques ou endothermiques, ce qui permet effectivement d'évaluer s'il y a une déshydratation des composés, une fusion du mélange, un dégazage ou encore des solidifications. Ces analyses sont effectuées sous azote dans un creuset en alumine entre 40°C et 750°C avec une rampe en montée de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. La descente est quant à elle effectuée à une vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (Figure 18).

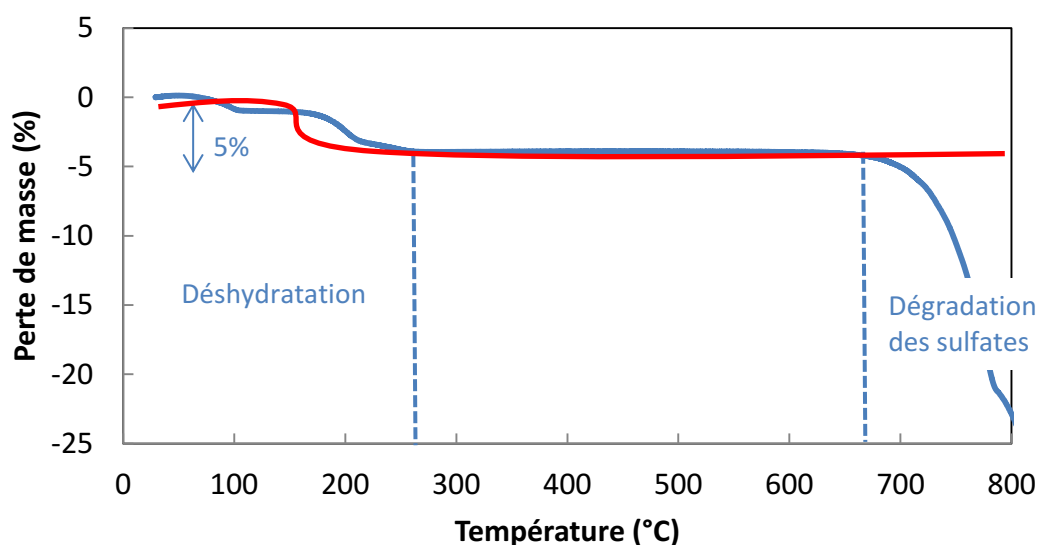


Figure 17 : Analyse ATG de de LiF (en rouge) et de CuSO_4 « anhydre » (en bleu)

Tout d'abord, les réactifs seuls sont analysés (**Figure 17**) : LiF comme CuSO_4 subissent une perte de masse suite à une déshydratation (humidité de l'air) d'environ 5%, puis les sulfates de cuivre se décomposent au-delà de 650°C , pas le LiF qui est stable jusqu'à 842°C .

Ensuite, le mélange est analysé (**Figure 18**).

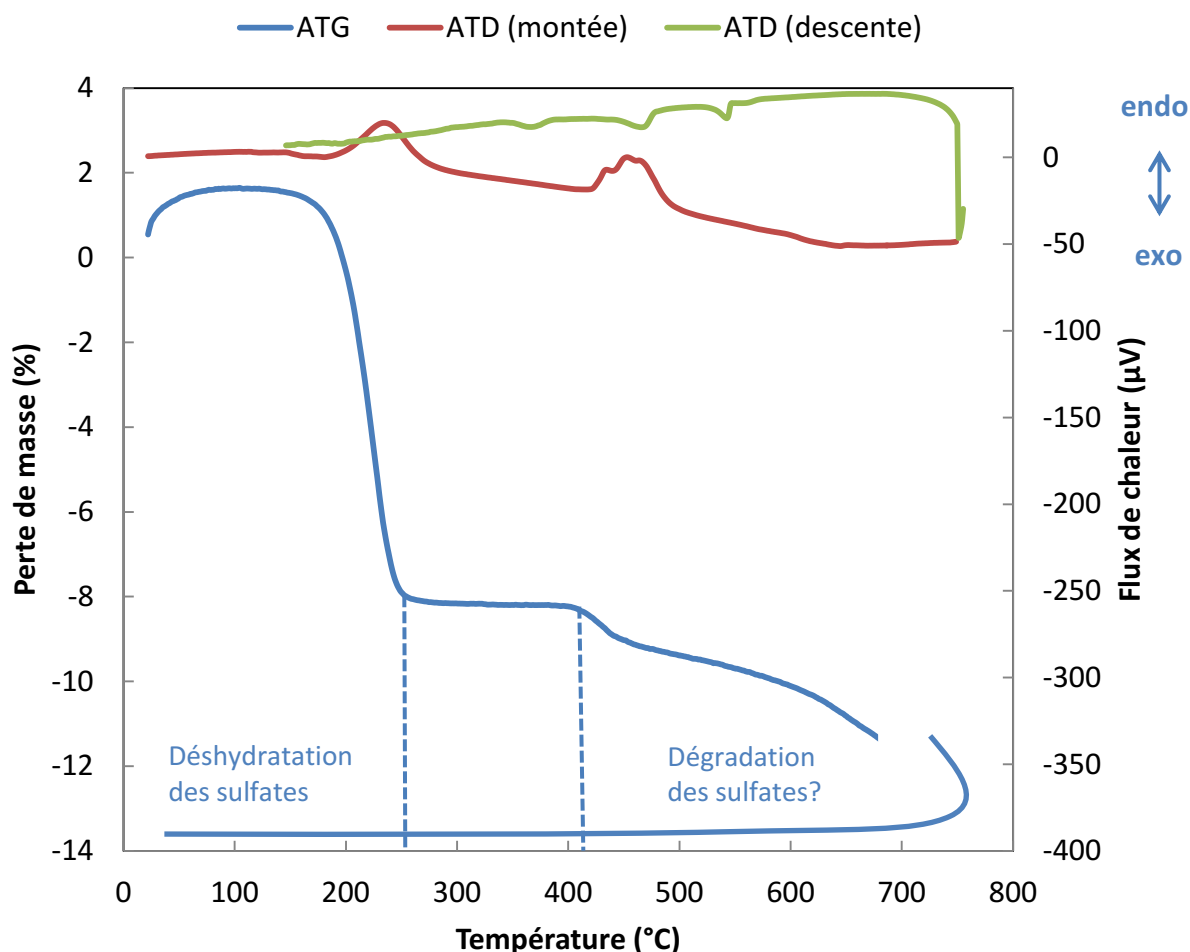


Figure 18 : Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle (ATG/ATD) d'un mélange initial de LiF et CuSO_4 (1:1)

La première perte de masse d'environ 8% vers 200°C peut être attribuée à la déshydratation du CuSO_4 « anhydre » qui se serait légèrement réhydraté avant l'analyse, comme cela a été confirmé par l'ATG du sulfate de cuivre anhydre seul, menant au calcul d'une composition initiale correspondant à $\text{CuSO}_4 \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$. Puis à partir d'environ 400°C , des réactions endothermiques se produisent et le mélange perd continuellement de la masse jusqu'à 750°C . Ceci étant probablement dû à une décomposition des sulfates. Or, la température de décomposition des sulfates devrait être bien supérieure ($> 650^\circ\text{C}$, **Figure 17**). Le fluorure de lithium agirait-il comme fondant où cela indiquerait-il le début d'une réaction chimique?

Sur la courbe de refroidissement de l'ATD, trois pics exothermiques à 540°C , 475°C et 370°C sont détectables, pouvant signifier la présence de trois solidifications distinctes (**Figure 18**),

voire la présence simultanée de phases solides et liquides (péritectique), étant donné qu'ils ne sont associés à aucune perte de masse en retour de l'ATG. Cela peut être dû à une décomposition de la phase formée, mais aussi à la formation d'autres phases si la température de synthèse est trop élevée.

Pour la synthèse du composé souhaité, une réaction à 400°C pendant deux fois 24h sous flux d'argon a tout d'abord été réalisée, afin de se situer juste en dessous du point de fusion du mélange, ce qui entraîne une meilleure cinétique de réaction, avec une rampe en montée de 1°C/min, afin d'être sûr d'avoir éliminé toutes les molécules d'eau avant d'avoir atteint la température de réaction. Un broyage intermédiaire est également réalisé au bout de 24h afin de réactiver la réaction solide.

L'analyse DRX sur cette poudre verte, effectuée entre 10° et 60°, nous indique la présence d'une phase nouvelle non référencée dans les bases de données PDF+, en plus des réactifs initiaux CuSO_4 et LiF (**Figure 19**).

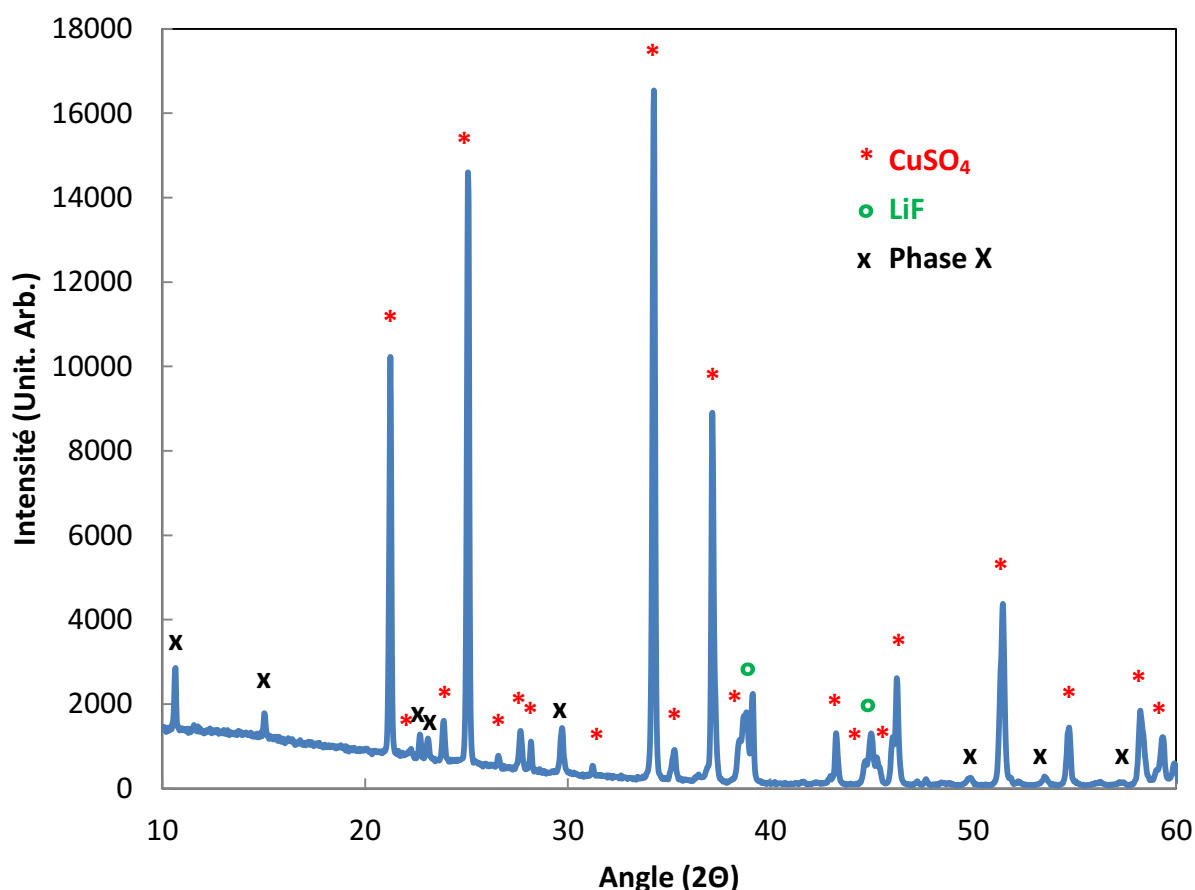


Figure 19 : Diffraction des rayons X sur la poudre du mélange LiF-CuSO_4 (1:1) chauffé 48h à 400°C sous Ar (1°C/min)

L'analyse en voltampérométrie cyclique de ce mélange d'au moins trois phases indique alors une réversibilité de l'insertion du lithium, bien que très faible, au-delà de 4,5 V vs Li^+/Li . Il

s'agit alors de mettre à jour la phase au cuivre synthétisée afin de caractériser ses propriétés électrochimiques, si tant est que l'insertion réversible venait bien de cette phase et pas d'une autre minoritaire et à peine visible aux rayons X.

En fait, la difficulté que nous avons affrontée est de savoir si la phase obtenue est limitée en quantité pour des raisons cinétiques (réaction inachevée) ou si la composition est loin de son domaine d'obtention. Afin de se rapprocher de la composition réelle du composé formé, le premier travail a été d'ajuster la stœchiométrie.

Pour ce faire, le binaire LiF-CuSO₄ a été exploré, de même que deux ternaires permettant une plus grande liberté quant aux rapports des différents éléments : LiF-CuSO₄-CuF₂ et LiF-CuSO₄-Li₂SO₄. Toutes les synthèses ont été réalisées à 400°C pendant 2 fois 24h sous flux d'argon et avec une rampe en montée d'1°C/min, afin de pouvoir comparer les intensités des pics de diffraction. Les différentes compositions testées, particulièrement pour des rapports Li/Cu=1 et Li/Cu=2, permettent de tracer l'évolution de l'intensité des pics de la nouvelle phase selon l'évolution de la composition sur le ternaire. Ainsi, pour une même température de synthèse et un même temps de réaction, les pics de la phase X croissent lorsque l'on se rapproche du binaire LiF-CuSO₄ (**Figure 20**) et il en va de même pour l'activité électrochimique observée. La phase formée serait-elle alors finalement de la même composition que celle envisagée ?

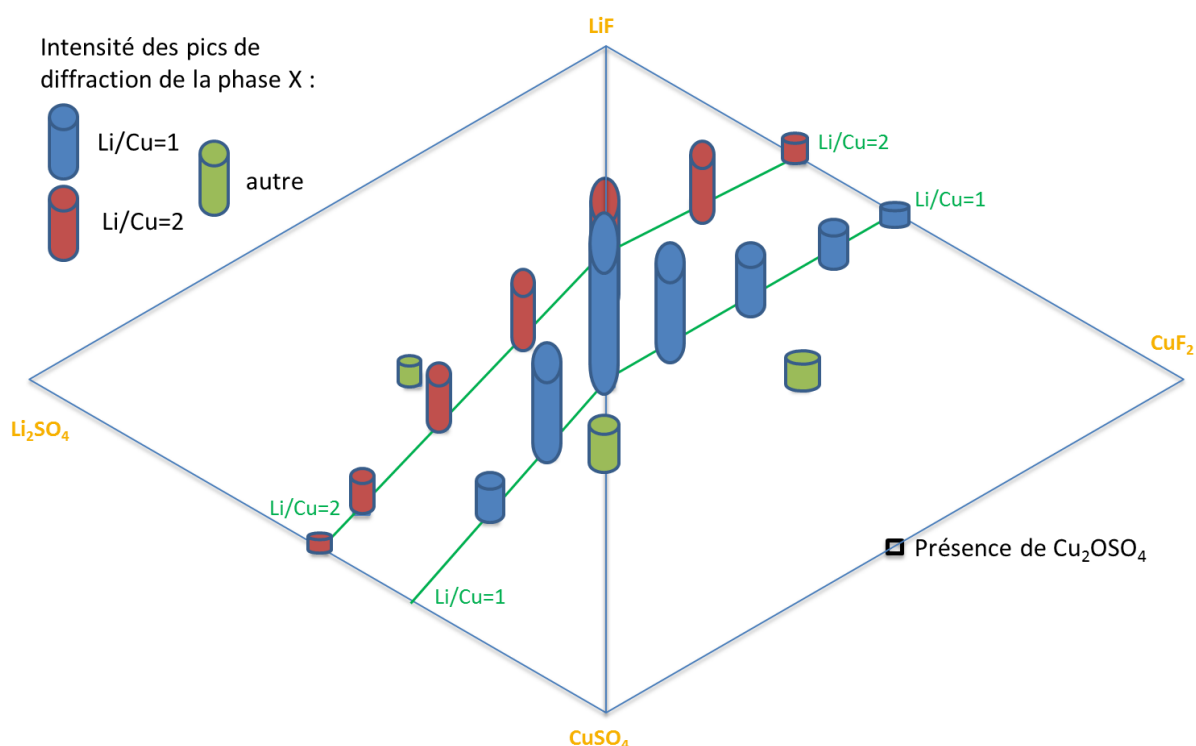


Figure 20 : Diagrammes ternaires CuSO₄-LiF-CuF₂ et CuSO₄-LiF-Li₂SO₄ – différentes compositions obtenues par chauffage à 400°C sous Ar (1°C/min) pendant 48h

Chapitre III – Sulfates de cuivre

Loin de simplifier la résolution de la composition en s'approchant d'une stœchiométrie plus juste, l'analyse de ces ternaires ne semble donc pas apporter de réponse claire à ce moment de l'étude.

Ce n'est qu'en voulant synthétiser $\text{Li}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$, qui se trouve sur le binaire $\text{CuSO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ et qui a été évoqué en III.1.1, que la montée en température jusqu'à 600°C permet d'observer la formation de la même phase X recherchée, bien qu'en quantité extrêmement faible. Ceci signifie alors que cette phase peut être obtenue sans fluor et qu'elle fait probablement intervenir la décomposition de sulfates, qui a lieu aux alentours de 600°C pour CuSO_4 . Le fluorure de lithium ne serait alors bien qu'un simple fondant qui apporterait tout de même du lithium et permettrait de décomposer le sulfate de cuivre à plus basse température, ce qui expliquerait alors l'analyse ATG faite sur le mélange équimolaire LiF-CuSO_4 .

Afin de valider ces hypothèses, l'étude du ternaire $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4\text{-CuO}$ devient alors indispensable. En effet, la présence de Cu_2OSO_4 lors de la synthèse du mélange $\text{CuF}_2\text{-CuSO}_4$ pose l'hypothèse de la dégradation de sulfates qui en viennent à former des oxysulfates.

III.2.2 Exploration du ternaire $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4\text{-CuO}$

III.2.2.1 Analyses thermogravimétrique – thermique différentielle (ATG/ATD)

De même que pour le mélange LiF-CuSO_4 , une analyse thermogravimétrique couplée à une analyse thermique différentielle est nécessaire avant toute synthèse. Les paramètres de l'analyse restent inchangés, la température variant entre 40°C et 800°C sous un flux d'azote à une vitesse de 5°C/min. La descente de l'ATD n'est pas représentée sur la **Figure 21** car elle est identique à la montée, les pics endothermiques devenant exothermiques.

Ces analyses, outre la déshydratation de CuSO_4 déjà observée, montrent un pic de fusion pour le mélange équimolaire $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4\text{-CuO}$ qui se situe vers 520°C et se rapproche de la température de décomposition de CuSO_4 en CuO (ce dernier ne fondant qu'à 1326°C, Li_2SO_4 à 859°C).

Ceci confirme l'hypothèse de l'action de fondant de LiF , qui accélérerait simplement la réaction en décomposant plus rapidement le sulfate de cuivre.

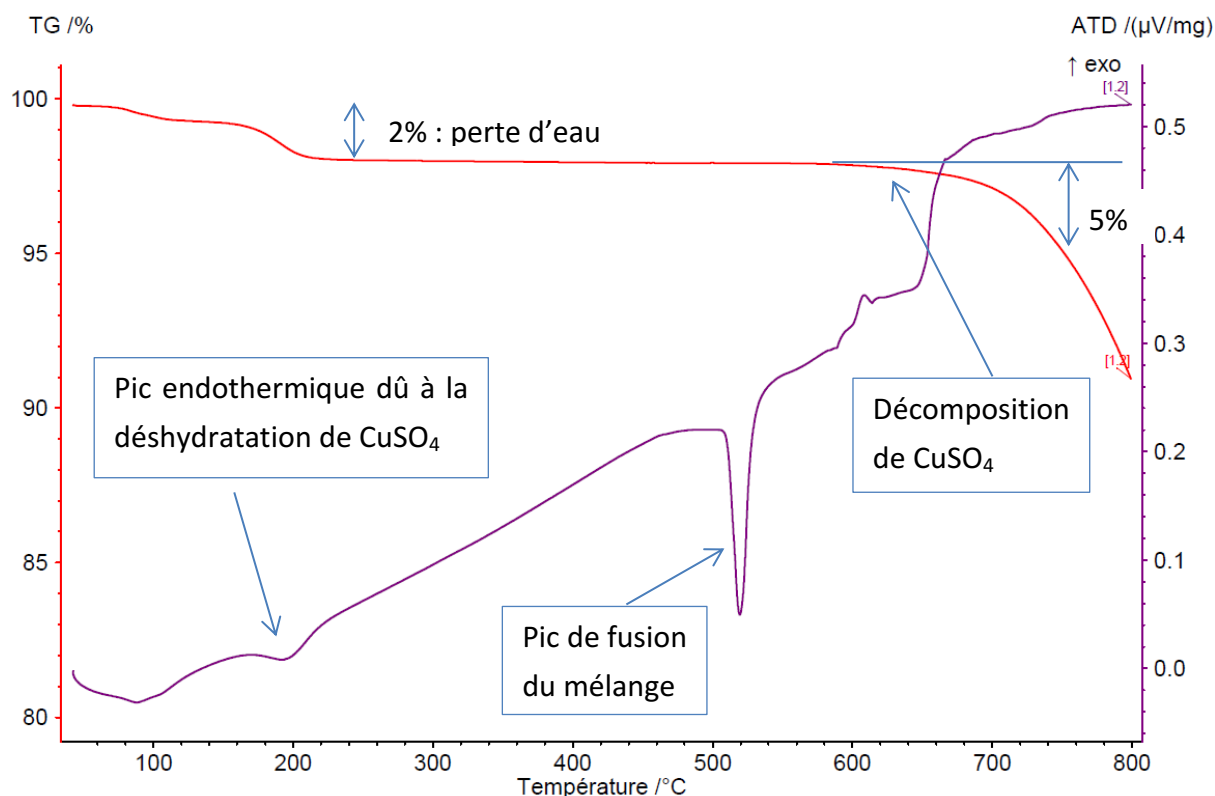


Figure 21 : Analyses thermogravimétriques et thermodifférentielle (ATG/ATD) du mélange Li_2SO_4 - CuSO_4 - CuO (1:1:1)

III.2.2.2 Effet de CuO

Les synthèses suivantes seront donc effectuées à 500°C sous argon, avec une rampe de 1°C/min, pendant deux fois 24h afin de pouvoir comparer ces résultats aux ternaires évoqués précédemment. Les compositions testées se situent principalement sur les droites correspondant à différents ratios Li/Cu et CuSO_4/CuO (Figure 22).

Après analyse des pics de diffraction des différentes poudres obtenues, on constate tout d'abord la présence de tous les réactifs et de la phase X au bout de 48h, dans différentes proportions. Plus la phase X croît, plus les pics qui lui sont associés sont intenses et ceux associés aux réactifs sont de faible intensité.

La première information à retenir est donc que l'oxyde de cuivre CuO semble bien participer à la réaction et que les hypothèses sur la décomposition du sulfate de cuivre en présence de LiF sont pour l'instant validées.

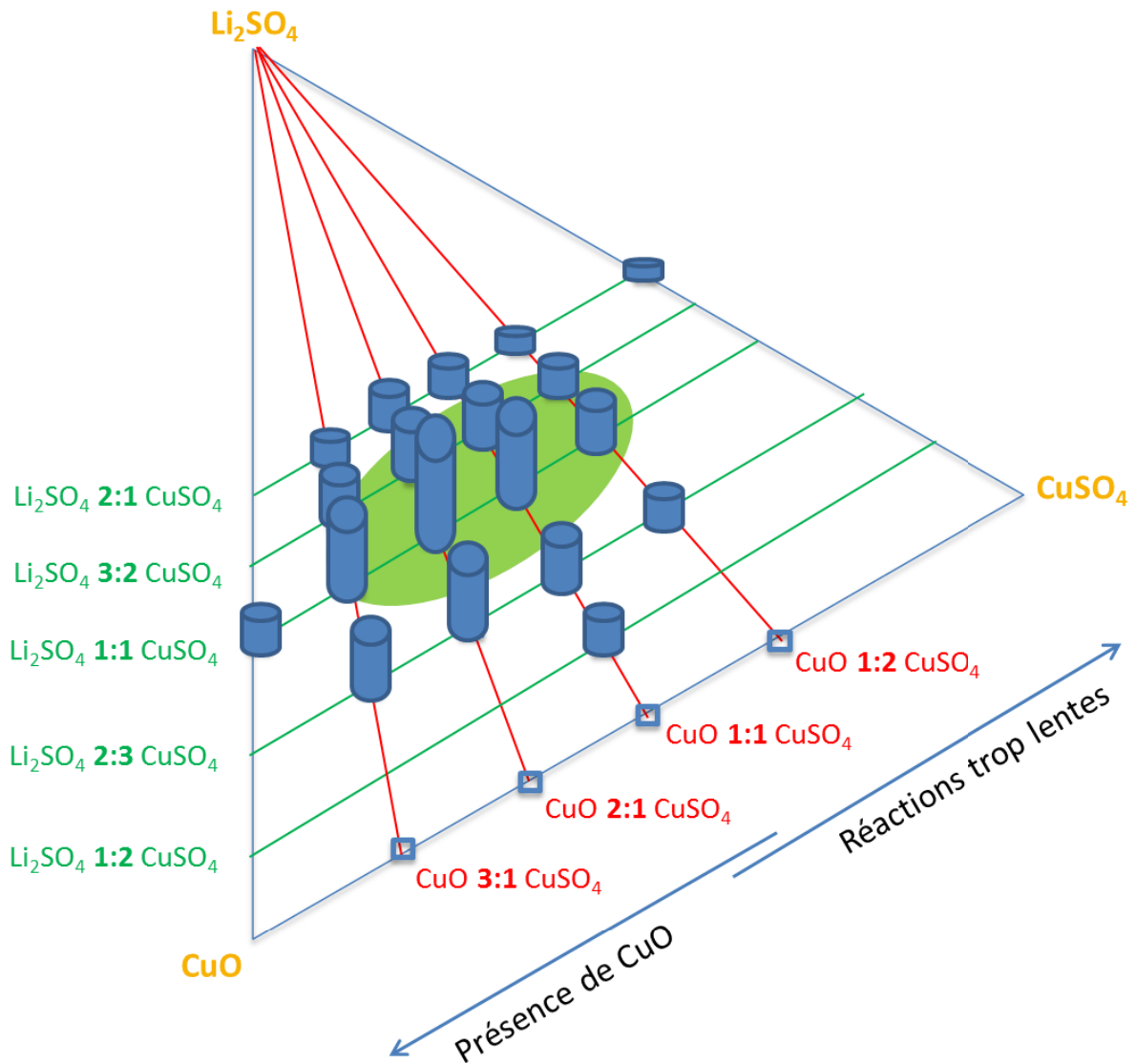


Figure 22 : Diagramme ternaire CuSO₄-CuO-Li₂SO₄ – compositions testées – 500°C sous Ar (1°C/min)

Cependant, deux problèmes d'ordre cinétique se posent. Le premier est que selon la position sur le ternaire, la vitesse de réaction semble varier de manière importante, notamment selon le rapport CuSO₄/CuO. Plus la quantité de CuO est importante, plus la vitesse de croissance de la phase X est élevée mais plus il reste de CuO dans le mélange final, donc plus la composition s'éloigne de la composition exacte. Malgré ce phénomène, on peut définir une zone de composition probable du composé recherché, qui est représentée en grisé vert sur la **Figure 22**.

Le deuxième problème vient du fait que le temps de synthèse de 48h avec un broyage intermédiaire est vraisemblablement trop court pour l'ensemble des compositions, étant donné qu'il reste des réactifs pour la totalité des mélanges testés.

La composition probable se situant vers le centre du ternaire, les recherches se sont poursuivies par l'étude en temps de la synthèse de la composition équimolaire (1:1:1), correspondant à la formule $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$. Un même échantillon est traité thermiquement sous argon à 550°C pendant 12h, puis broyé et soumis à nouveau au même traitement thermique pendant 24h, et ainsi de suite jusqu'à une durée totale de 180h.

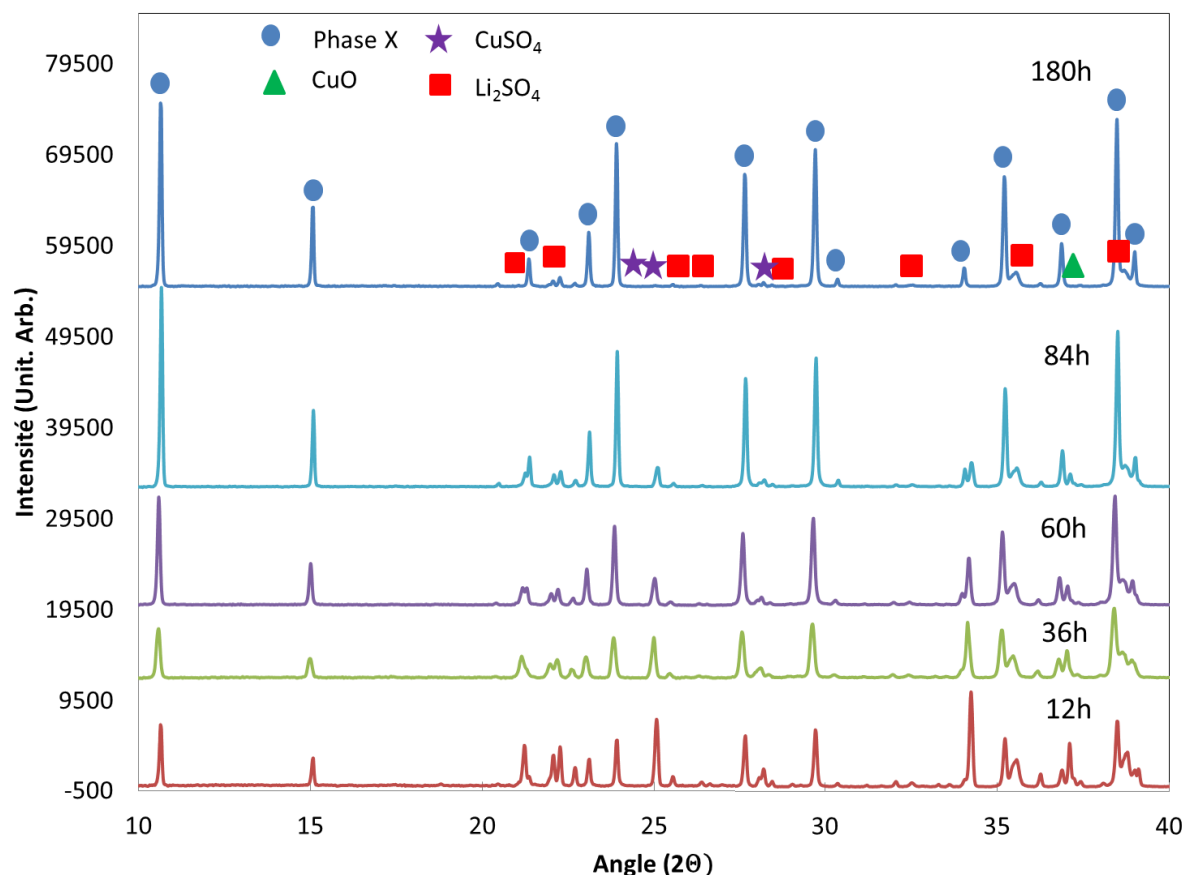


Figure 23 : Diffraction des rayons X (DRX) sur poudre de la composition $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4\text{-CuO}$ (1:1:1) chauffée à 550°C sous Ar (1°C/min) – étude en temps

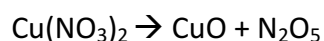
La **Figure 23** montre l'évolution des diagrammes de diffraction sur poudre du mélange $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4\text{-CuO}$ (1:1:1) chauffé à 550°C pendant différents temps. Il est possible d'observer la croissance des pics de la phase X, simultanément à la diminution de ceux des réactifs quand le temps de réaction augmente. Nous pouvons donc penser que cette composition $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4\text{-CuO}$ (1:1:1) est très probablement celle permettant d'obtenir la phase X.

Cependant, il reste toujours des réactifs au bout de 180h et de 5 broyages intermédiaires, bien qu'en très faible quantité (fiches PDF+ 00-014-0373 : CuSO_4 , 04-012-7778 : Li_2SO_4 et 04-006-4186 : CuO). Cette voie de synthèse extrêmement énergivore ne semble donc pas appropriée, que ce soit pour un procédé industriel ou, à une autre échelle, pour une

détermination précise de la structure de la phase et la caractérisation de ses propriétés électrochimiques.

III.2.2.3 Apport des nitrates

Etant donné que la synthèse requiert la présence de sulfates et que le problème cinétique semble venir de la quantité de CuO initiale, un remplacement de l'oxyde est nécessaire à ce point. Les nitrates de cuivre semblent particulièrement appropriés pour remplacer les oxydes, malgré leur hygroscopicité importante pouvant gêner la pesée et le problème du chauffage des nitrates. En effet, ils fondent vers 250°C, soit avant la température de la réaction menant à la phase X. Cette fusion menant à une fusion partielle du mélange peut alors améliorer la cinétique de la réaction.



Si l'on regarde les analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles du mélange $\text{CuSO}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-Li}_2\text{SO}_4$ (1:1:1), on retrouve le même profil que pour le mélange $\text{CuSO}_4\text{-CuO-Li}_2\text{SO}_4$ (1:1:1), la différence se situant au niveau des pics endothermiques correspondant à la déshydratation du sulfate de cuivre mais également au départ des nitrates de cuivre laissant place à l'oxyde CuO. Le pic de fusion du mélange ayant lieu vers 600°C, il est possible d'augmenter légèrement la température de synthèse jusqu'à 550°C afin de bénéficier d'une meilleure cinétique.

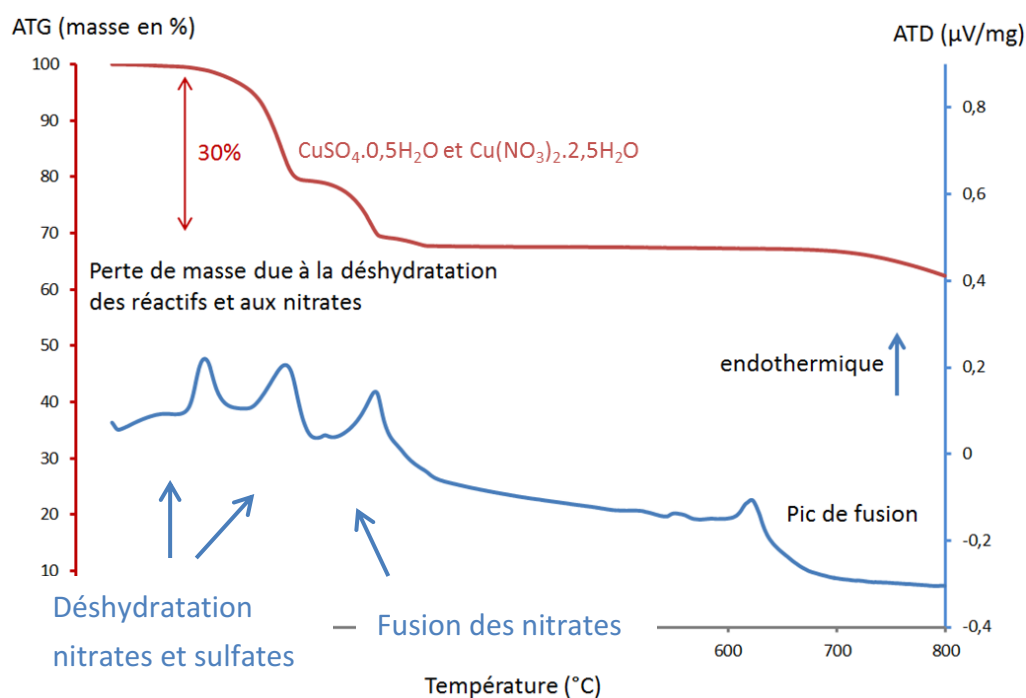


Figure 24 : Analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles (ATG/ATD) du mélange $\text{CuSO}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-Li}_2\text{SO}_4$ (1:1:1)

Un mélange équimolaire $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$ est placé dans un four à moufle sous air à 550°C pendant 24h, sans broyage intermédiaire. Nous avons travaillé en four à moufle à l'air car il s'est avéré inutile de travailler sous une atmosphère particulière (Ar, azote, oxygène) en four tubulaire.

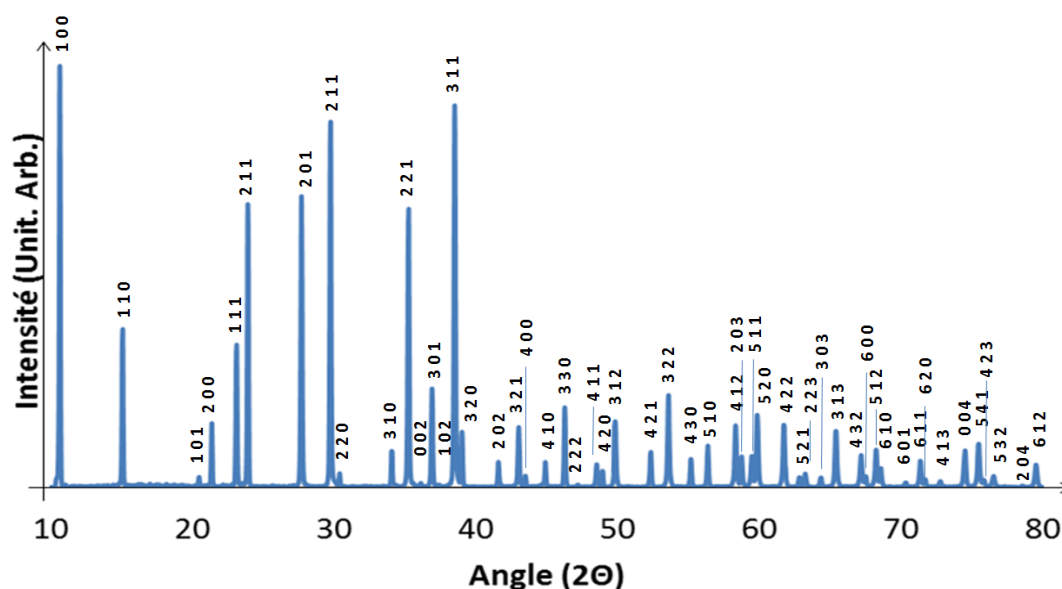


Figure 25 : Diffraction des rayons X (DRX) sur poudre du mélange $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$ (1:1:1) – 550°C sous air ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) – 24h – $10^\circ\text{-}80^\circ$

L'analyse DRX de la poudre verte obtenue indique l'absence de réactifs, qui ont donc tous réagi (Figure 25). En utilisant, les logiciels d'indexation automatique (Treor et DicoI), il est alors aisé d'indexer les pics de diffraction de cette phase dans le système tétragonal. La position, l'indexation et l'intensité relative des pics de cette phase, sont répertoriées dans Tableau 2 ci-dessous :

No.	Pos. (2θ)	Int. Rel. (%)	Indexation (h k l)	No.	Pos. (2θ)	Int. Rel. (%)	Indexation (h k l)
1	10,6516	100	1 0 0	27	53,5735	21,87	3 2 2
2	15,0736	39,01	1 1 0	28	55,158	6,7	4 3 0
3	20,4543	2,29	1 0 1	29	56,3465	9,67	5 1 0
4	21,3649	15,09	2 0 0	30	58,3077	14,39	4 1 2
5	23,11	34,75	1 1 1	31	58,7309	7,11	2 0 3
6	23,9144	68,02	2 1 1	32	59,4505	7,46	5 1 1
7	27,6915	68,4	2 0 1	33	59,8387	17,03	5 2 0
8	29,735	88,51	2 1 1	34	61,7136	15,04	4 2 2
9	30,3811	3,18	2 2 0	35	62,8027	2,31	5 2 1
10	34,0592	8,94	3 1 0	36	63,214	3,12	2 2 3

Chapitre III – Sulfates de cuivre

11	35,2389	66,89	2 2 1	37	64,319	2,24	3 0 3
12	36,112	0,86	0 0 2	38	65,3793	13,59	3 1 3
13	36,8972	23,22	3 0 1	39	67,1534	7,45	4 3 2
14	37,3725	0,47	1 0 2	40	67,4871	2,55	6 0 0
15	38,5002	90,61	3 1 1	41	68,2155	8,77	5 1 2
16	39,0096	13,15	3 2 0	42	68,5552	4,4	6 1 0
17	41,5776	5,85	2 0 2	43	70,3044	1,04	6 0 1
18	43,0115	14,07	3 2 1	44	71,3434	6,2	6 1 1
19	43,4804	2,61	4 0 0	45	71,6744	1,77	6 2 0
20	44,8904	5,84	4 1 0	46	72,7452	1,29	4 1 3
21	46,263	19,07	3 3 0	47	74,4868	8,51	0 0 4
22	47,1855	0,53	2 2 2	48	75,4437	10,36	5 4 1
23	48,5079	5,34	4 1 1	49	75,8296	1,6	4 2 3
24	48,9195	3,96	4 2 0	50	76,4935	2,48	5 3 2
25	49,8176	15,86	3 1 2	51	78,5422	0,32	2 0 4
26	52,321	8,53	4 2 1	52	79,4967	5,23	6 1 2

Tableau 2 : Pics de diffractométrie attribués à la phase X, compris entre $2\theta=10^\circ$ et $2\theta=80^\circ$

Un diffractogramme propre ainsi que la composition chimique exacte du composé permettra par la suite de déterminer précisément la structure de la phase.

III.3 Structure de la phase $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$

Pour la résolution de la structure, l'aide d'un cristallographe s'est révélée nécessaire. Une collaboration avec Gilles Wallez (IRCP) a donc commencé à ce moment de l'étude. Nous avons enregistré un diffractogramme pendant un temps très long (23h), sur une plage d'angle plus importante (jusqu'à 140°), afin de pouvoir affiner au maximum le modèle.

L'échantillon, qui semble sensible à l'humidité de l'air, est protégé par une fenêtre de béryllium d'une épaisseur de 0,12 mm pendant l'enregistrement du diffractogramme. Les intensités diffractées ont été corrigées après enregistrement des données du fait de l'absorption de la plaque et les pics observables du Be ont été retirés. Les principaux paramètres d'acquisition sont résumés dans le **Tableau 3**.

Appareil	Panalytical X'Pert Pro
Anode, monochromateur	CuK α (40 kV, 45 mA), Ge (111)
Plage de scan, pas, durée	$5.00 \leq 2\theta \leq 140.00^\circ$, 0.013°, 23 h

Réflexions mesurées	388
Intensité/Paramètres du profil	26 / 9
Modèle du profil des pics	split pseudo-Voigt, 3-term Caglioti FWHM polynomial
Facteurs de fiabilité, S. G. $P4_2/m$	$R_p = 0.041$; $R_{WP} = 0.058$; $R_{Bragg} = 0.035$; $\chi^2 = 19$
Facteurs de fiabilité, S. G. $P4_2$	$R_p = 0.040$; $R_{WP} = 0.057$; $R_{Bragg} = 0.032$; $\chi^2 = 18$
Système, groupe d'espace	tétragonal, $P4_2/m$ (84)
Paramètres de maille *, volume	$a = 8.3237(5) \text{ \AA}$; $c = 5.0911(5) \text{ \AA}$; $V = 352.73(5) \text{ \AA}^3$
Formule par maille / Densité calculée	2 / 3.287

* Les esd calculés sur les paramètres de maille ont été multipliés par 10

Tableau 3 : Acquisition, affinement et paramètres de maille de $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$

L'indexation automatique des pics réalisée par le logiciel Treor/Dicvol^{44,45} définit une maille tétragonale et a servi de modèle de départ pour la suite de l'affinement. L'analyse Rietveld appliquée en mode Le Bail (ajustement de profil) a été réalisée avec le logiciel Fullprof⁴⁶. Les seules extinctions systématiques semblent être de la forme 00l, avec $l=2n+1$. Ceci mène à la première étape de la résolution de la structure qui est le choix du groupe d'espace $P4_2$.

Les atomes de cuivre ont d'abord été placés en accord avec les cartes de Patterson, elles-mêmes déterminées par transformée de Fourier⁴⁷, puis les atomes plus légers ont été placés par différence de Fourier.

Les déplacements thermiques interatomiques du cuivre et du soufre ont été redéfinis comme anisotropiques, ceux de l'oxygène et du lithium comme isotropiques. Aucune contrainte n'a été appliquée sur les distances interatomiques lors de l'affinement.

Après l'affinement des positions atomiques, tous les cations et presque tous les anions ont pu être localisés proche des plans $z=0$ ou $\frac{1}{4}$ ($z_{\text{Cu}} = 0$ (fixé), $z_{\text{S}} = 0.006(2)$, $z_{\text{O}1} = -0.009(3)$, $z_{\text{O}2} = 0.021(3)$, $z_{\text{O}4} = 0.254(7)$, $z_{\text{Li}1} = 0.26(2)$, $z_{\text{Li}2} = -0.01(2)$), avec des indices clairs d'une symétrie miroir (001) en ce qui concerne leur environnement.

La structure a également été affinée dans le groupe d'espace $P4_2/m$, ceci résultant en une faible augmentation des facteurs de fiabilité (**Tableau 3**), malgré la réduction de 37 à 26 du nombre de variables dépendantes de l'intensité.

La **Figure 26** rend compte des courbes Rietveld finales et des intensités résiduelles, le **Tableau 4** des positions atomiques ainsi que des facteurs de déplacement thermique et le **Tableau 5** des différentes distances cation-anion.

Les forces de liaisons, déduites des distances cation-anion⁴⁸ sont en accord avec les degrés d'oxydation attendus pour Cu (2,06 v.u.), Li2 (1,03 v.u.) et S (6,23 v.u.), mais légèrement excessifs pour Li1 (1,25 v.u.) On peut également noter une liaison S-O2 anormalement faible,

qui peut contrebalancer la faiblesse des liaisons Li2-O2 (valence faible et grande coordination de Li) et Cu-O2 (effet Jahn-Teller). La somme résultante des liaisons pour O2 est presque nominale (2,03 v.u.)

Cette analyse structurale révèle plusieurs indices d'une non-stœchiométrie possible : les différences entre les intensités diffractées mesurées et calculées, ainsi que les facteurs de fiabilité relativement élevés, semblent être liés à des densités électroniques résiduelles, à une distance d'environ 1,5 Å de l'atome de soufre. Etant données leurs positions, ces densités résiduelles correspondent probablement à des sites secondaires d'oxygène, générés par un désordre rotationnel du tétraèdre SO₄, lui-même pouvant être la conséquence d'une occupation incomplète de sites de lithium voisins.

Cependant, la tentative de tester le taux d'occupation des sites Li1 et Li2 afin de vérifier cette hypothèse n'a pas été fructueuse, étant donné la faible masse de ces atomes et la multiplicité des sites. Par conséquent, il est nécessaire de rappeler que la structure proposée peut être légèrement idéalisée.

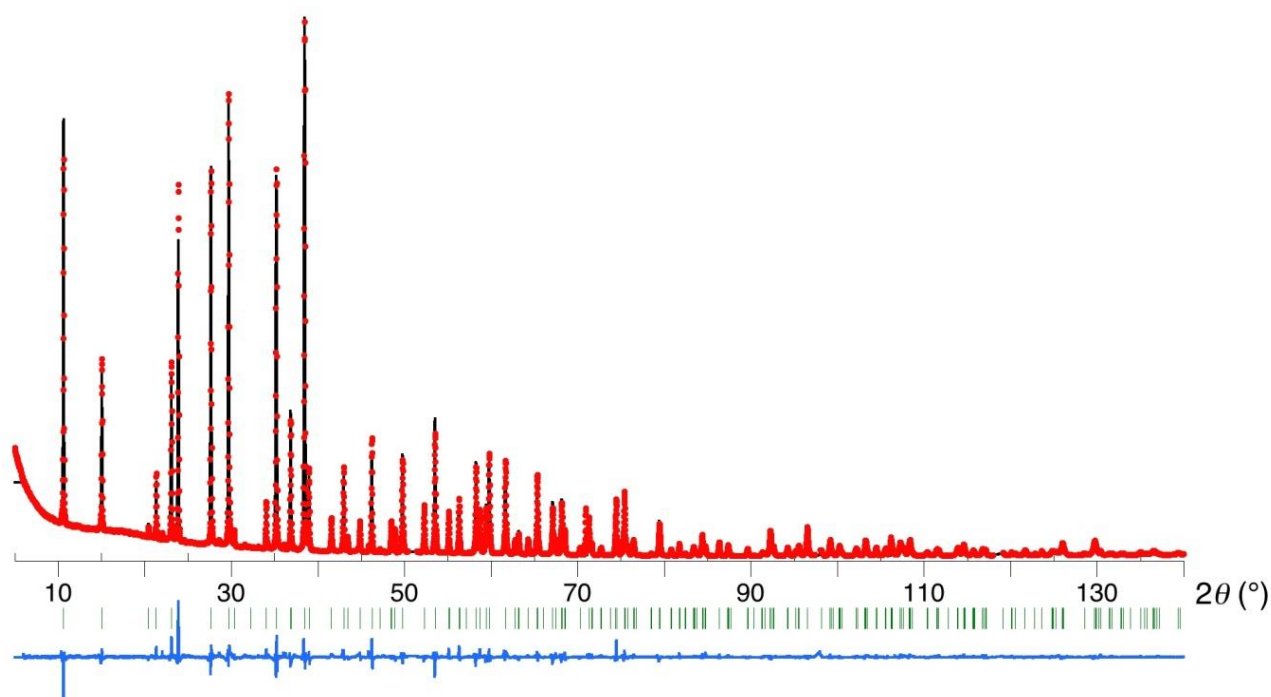


Figure 26 : Rietveld final pour Li₄Cu₄O₂(SO₄)₄, avec la courbe expérimentale (rouge), la courbe calculée (noir), les intensités résiduelles (bleu) et les positions de Bragg (vert)

Chapitre III – Sulfates de cuivre

Atome	Position	x	y	z	U^* (Å ²)
Cu	4j	0.1607(1)	0.06526(9)	0	0.0107(5)
S	4j	0.7753(2)	0.3194(2)	0	0.0088(8)
Li1	2f	1/2	1/2	1/4	0.005(3)
Li2	2d	1/2	0	0	0.038(5)
O1	4j	0.6632(5)	0.4559(3)	0	0.0055(8)
O2	4j	0.6878(3)	0.1714(4)	0	0.0121(9)
O3	8k	0.8735(2)	0.3281(3)	0.2396(4)	0.0146(7)
O4	2e	0	0	1/4	0.007(1)

* U_{iso} pour O et Li; U_{eq} pour Cu et S

Cu: $U_{11} = 0.0116(6)$; $U_{22} = 0.0036(5)$; $U_{33} = 0.0170(5)$; $U_{12} = -0.0031(5)$ (Å²)

S: $U_{11} = 0.0092(9)$; $U_{22} = 0.0106(9)$; $U_{33} = 0.0065(8)$; $U_{12} = 0.0022(7)$ (Å²)

Tableau 4 : Positions atomiques et facteurs de déplacement thermique pour $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$

Atomes	Distance (Å)	Atomes	Distance (Å)	Atomes	Distances (Å)
Cu-O2	2.339(3)	S-O1	1.470(4)	Li1-O1 (4×)	1.897(2)
Cu-O3 (2×)	1.990(2)	S-O2	1.431(3)	Li2-O2 (2 ×)	2.116(3)
Cu-O4 (2 ×)	1.924(1)	S-O3 (2×)	1.470(2)	Li2-O3 (4 ×)	2.117(2)

Tableau 5 : Distances interatomiques dans $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$

La **Figure 27** représente la structure déduite de la modélisation et de l'affinement Rietveld précédents. Etant donné que l'on retrouve deux fois la formule attendue dans une maille, le composé sera dorénavant nommé $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$, pour une masse molaire de 696 g.mol⁻¹. En jaune sont représentés les atomes de soufre, placés au centre de tétraèdres SO_4 , tandis que les pyramides à base carrée bleues, ordonnées d'une manière très singulière, indiquent l'environnement du cuivre. Les billes rouges représentent les atomes de lithium et leurs possibles chemins de diffusion.

Cependant, si tous les lithiums étaient mobiles, on assisterait probablement à un effondrement de la structure étant donné que plus rien ne relierait les différents tétraèdres.

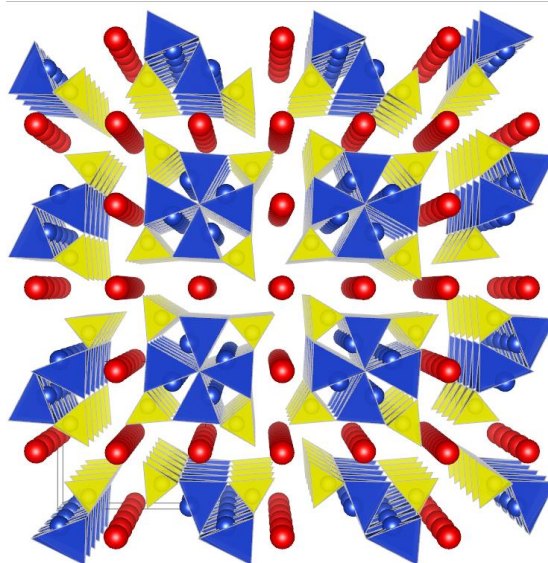


Figure 27 : Représentation cristallographique de $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ sans les polyèdres du lithium, réalisée avec le logiciel Vesta. Les pyramides à base carrée du cuivre CuO_5 apparaissent en bleu ; les tétraèdres SO_4 en jaune, et les atomes de lithium en rouge.

Cette représentation ne tient donc pas compte de la cohésion au niveau des différents polyèdres, et il serait plus juste de dessiner cette structure comme sur la **Figure 28 a**, qui prend en compte l'environnement des atomes de lithium.

On s'aperçoit alors que deux types de lithium sont présents, soit entre deux tétraèdres de cuivre, soit au centre de quatre groupements sulfates. Ces derniers semblent plus importants afin d'assurer la cohérence de la structure en cas de départ d'ions Li^+ et ne seraient donc pas les atomes de lithium mobiles. La suite de l'étude tentera d'éclairer la réflexion sur ce sujet.

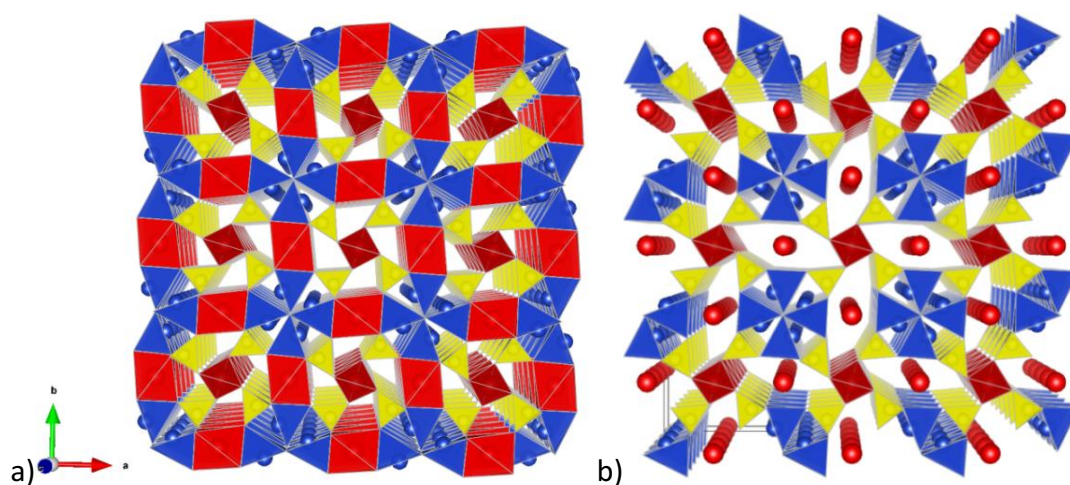


Figure 28 : Représentation cristallographique de $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ avec a) tous les polyèdres du lithium b) les polyèdres du lithium assurant la cohésion entre quatre groupements sulfate. Les pyramides à base carrée du cuivre CuO_5 apparaissent en bleu ; les tétraèdres SO_4 en jaune, et les atomes de lithium en rouge.

Des images de notre poudre ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage Zeiss Leo 1530 de l'équipe Métallurgie Structurale (IRCP). On peut observer des grains de forme hétérogène, typiques des composés synthétisés par voie solide, présentant une taille importante de l'ordre de la dizaine de microns.

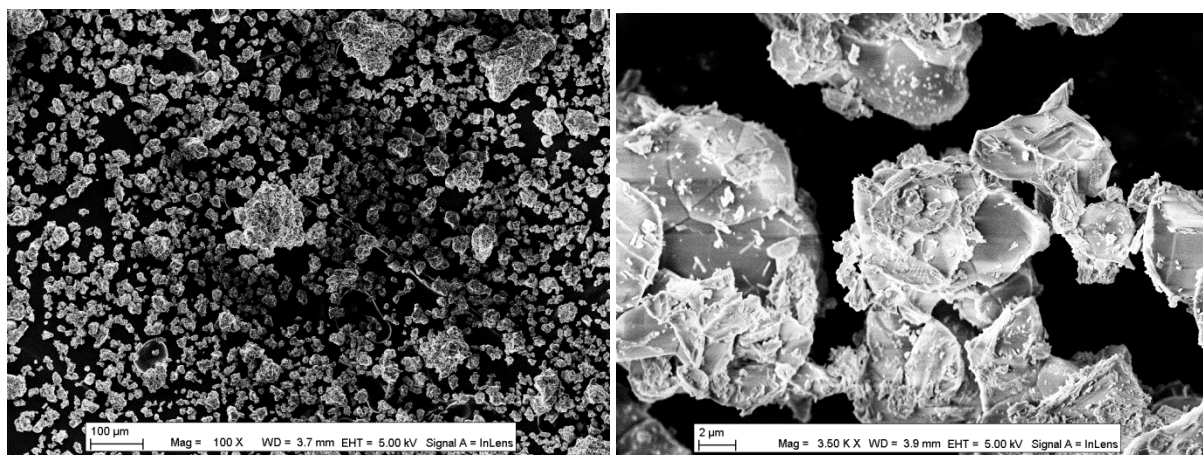


Figure 29 : Microscopie électronique à balayage de $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ préparé par voie nitrates à 550°C (2x24h)

Une analyse d'adsorption physique (B.E.T.), réalisée sur le composé $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$, permet d'évaluer la surface spécifique des grains à $0,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, pour un volume massique de $0,1399 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Ces gros grains ne sont donc pas très poreux, ce qui risque de limiter les performances électrochimiques du composé ainsi obtenu, notamment la cinétique d'échange.

Une analyse thermogravimétrique du composé indique une dégradation aux alentours de 600°C , correspondant à la dégradation des groupements sulfates présents dans la structure.

III.4 Caractérisation électrochimique de la phase $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$

Une voltampérométrie cyclique, a permis lors de cette étude de corréler la quantité de phase $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ présente dans les poudres analysées aux DRX et l'évolution de l'activité électrochimique sur les différents ternaires.

Une fois le composé isolé, cette technique permet de déterminer les valeurs des potentiels d'insertion et de désinsertion du lithium à respectivement $4,60 \text{ V}$ et $4,85 \text{ V}$ vs Li^+/Li (Figure 30).

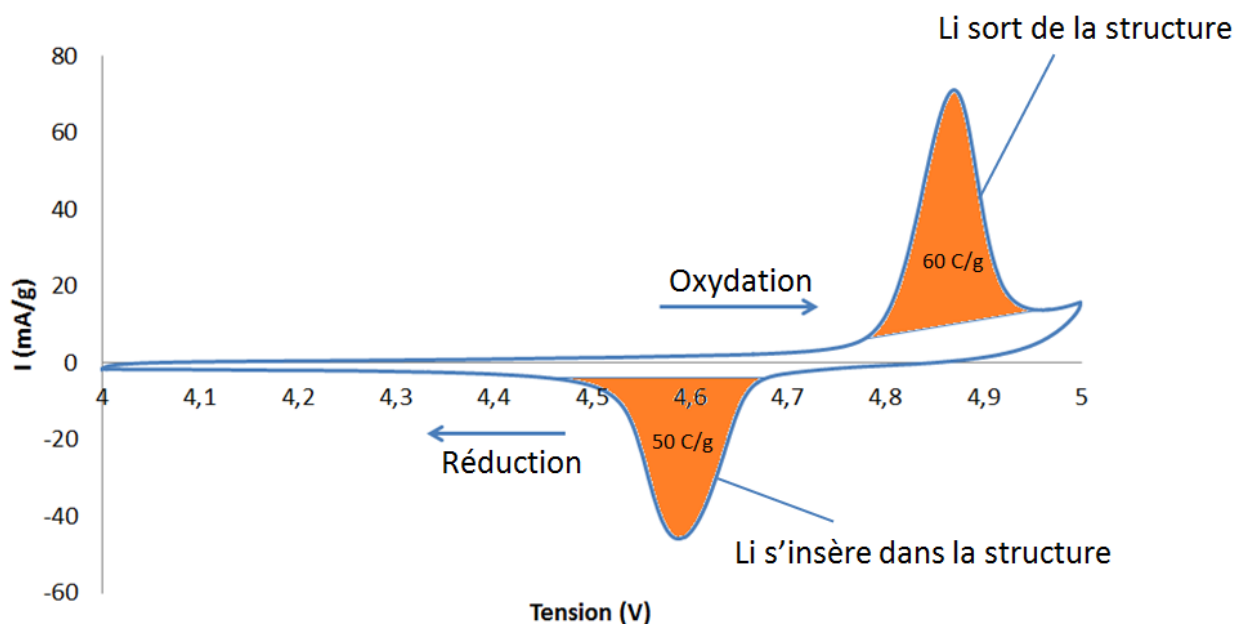


Figure 30 : Voltampérométrie cyclique de $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ préparé par voie nitrates à 550°C (2x24h) – $0,1 \text{ mV/s}$ – LiPF_6 1M dans LP30

A noter que sur certaines analyses, un pic réversible supplémentaire très faible apparaît à une valeur légèrement supérieure (**Figure 31**), à savoir $4,92 \text{ V}$ en oxydation et $4,85 \text{ V}$ en réduction, provenant sans doute de la décomposition d'une partie du matériau à haut potentiel, phénomène qu'il faudrait confirmer par différentes analyses électrochimiques couplées à des analyses DRX *in situ*.

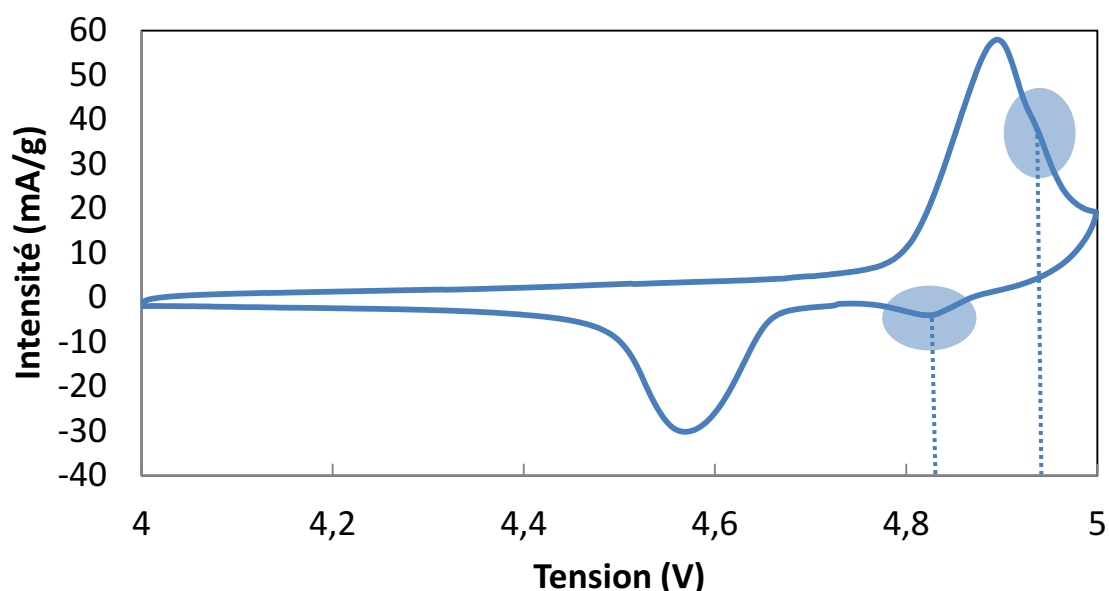


Figure 31 : Voltampérométrie cyclique de $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ préparé par voie nitrates à 550°C (2x24h), avec apparition d'un second pic réversible à plus haut potentiel – $0,1 \text{ mV/s}$ – LiPF_6 1M dans LP30

L'intégration des pics de courant observés en voltampérométrie indiquent une charge équivalente à une quantité de lithium insérée de 0,1 atome de lithium par atome de cuivre dans la maille. Cette faible capacité va être confirmée par un cyclage galvanostatique avec limitation en potentiel (GCPL), réalisé avec un courant équivalent à un Li par Cu pendant 10 heures (soit C/10 de la capacité théorique maximale).

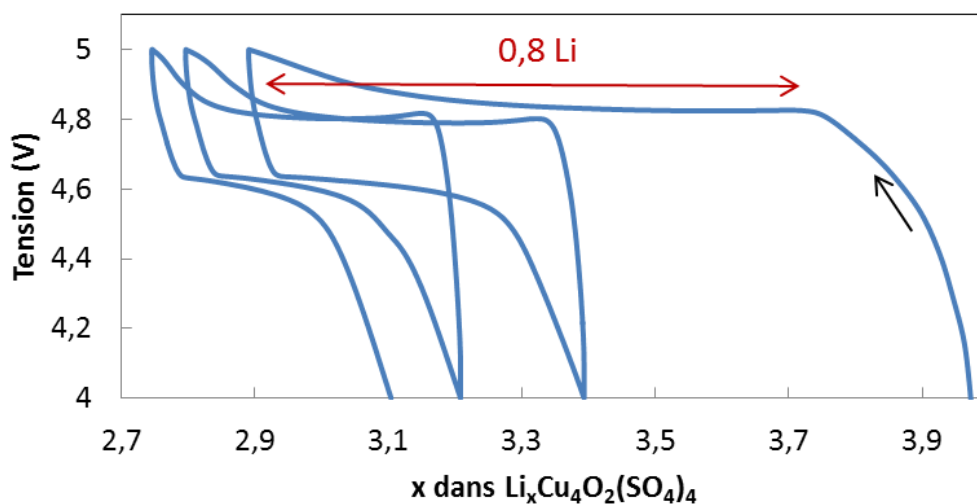


Figure 32 : Cyclage galvanostatique avec limitation en potentiel (GCPL) entre 4 V et 4,9 V de $\text{Li}_x\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ préparé par voie nitrates à 550°C (2x24h) – C/10 – LiPF_6 1M dans LP30

Sur la **Figure 32**, présentant trois cycles complets de charge et de décharge, on observe effectivement qu'à une vitesse de C/10, le plateau d'oxydation qui se termine en décomposant l'électrolyte correspond à légèrement plus de 0,8 atomes de lithium déplacés. On observe de plus une forte irréversibilité du processus d'échange de lithium au cours du cyclage, ce qui peut être dû à une décomposition du matériau d'électrode, tout comme de l'électrolyte qui devient instable et se décompose à partir de 4,5 V lorsque cyclé face à un matériau de positive.

La **Figure 33** confirme une très faible capacité mesurée de 15 mAh.g^{-1} pour le premier cycle, comparés aux 90 mAh.g^{-1} théoriques si la moitié des atomes de lithium présents dans la phase pouvaient effectivement se déplacer, ce qui semble impossible après l'étude de la structure de la phase.

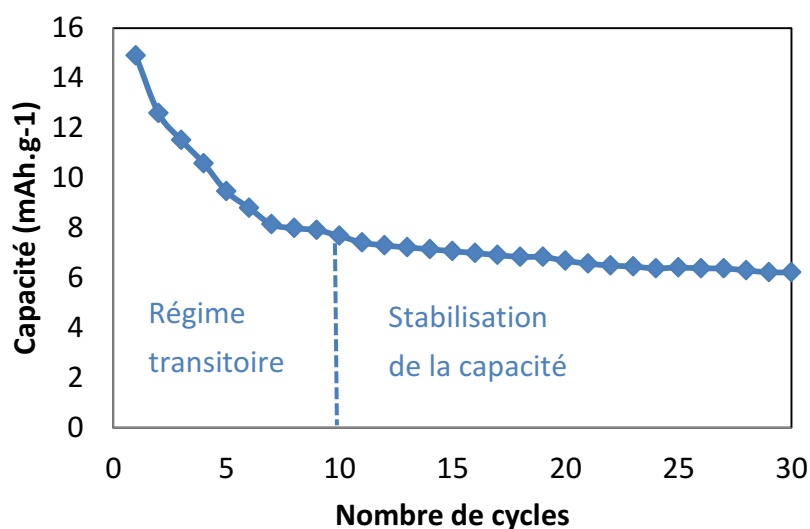


Figure 33 : Cyclage galvanostatique avec limitation en potentiel (GCPL) de $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ préparé par voie nitrates à 550°C ($2 \times 24\text{h}$) – C/10 – LiPF_6 1M dans EC/DEC 1:1 (v:v)

Afin d'identifier l'origine de la faible capacité observée, il est tout d'abord nécessaire de vérifier l'influence des vitesses de cyclage sur cette dernière. Une expérience a donc été mise en place sur quatre cellules montées en Swagelok différentes, avec des cyclages à $0,05 \text{ mV.s}^{-1}$, $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$, $0,2 \text{ mV.s}^{-1}$ et $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$ respectivement. La charge en oxydation ainsi qu'en réduction est alors mesurée et représentée dans le tableau ci-dessous, pour le 10^{ème} cycle qui correspond à un système à l'équilibre (**Figure 33**) :

Vitesse (mV.s^{-1})	Oxydation (C/g)	Réduction (C/g)
0,05	30,6	20,4
0,1	29,8	20,5
0,2	29,7	19,8
0,5	30,2	20,9

Tableau 6 : Valeurs de la charge de $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ en oxydation et en réduction pour différentes vitesses de balayage

On observe que les valeurs sont quasiment similaires, donc a priori indépendantes de la vitesse de charge et de décharge de la batterie. La capacité serait donc limitée par les propriétés intrinsèques du matériau et non pas par la cinétique liée à des chemins de diffusion peu évidents dans la structure et une faible mobilité du lithium à l'intérieur du matériau.

A plus bas potentiel, on s'aperçoit avec le cyclage qu'un pic d'oxydation réversible apparaît vers 3,5 V lorsque le balayage est effectué à 3 V en réduction. Ce pic n'est pas sans rappeler celui de CuSO_4 présenté en III.1.3.

Afin de vérifier que l'origine de ce phénomène est bien due au couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, voire au couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ de CuSO_4 issu de la décomposition partielle de $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$, un cyclage a été réalisé sur deux cellules distinctes. Pour la première cellule, une voltampérométrie cyclique a été réalisée entre 3 V et 4 V tandis que pour la deuxième cellule, une voltampérométrie a été réalisée avec un premier cycle montant jusqu'à 5 V en oxydation, avant d'effectuer le reste du balayage entre 3 V et 4 V. On peut alors observer que lorsque le potentiel a d'abord été élevé à 5 V, le cyclage entre 3 V et 4 V met bien en évidence une insertion réversible du lithium à faible potentiel, ce qui n'est pas le cas lorsque le potentiel reste toujours limité entre 3 V et 4 V (**Figure 34**).

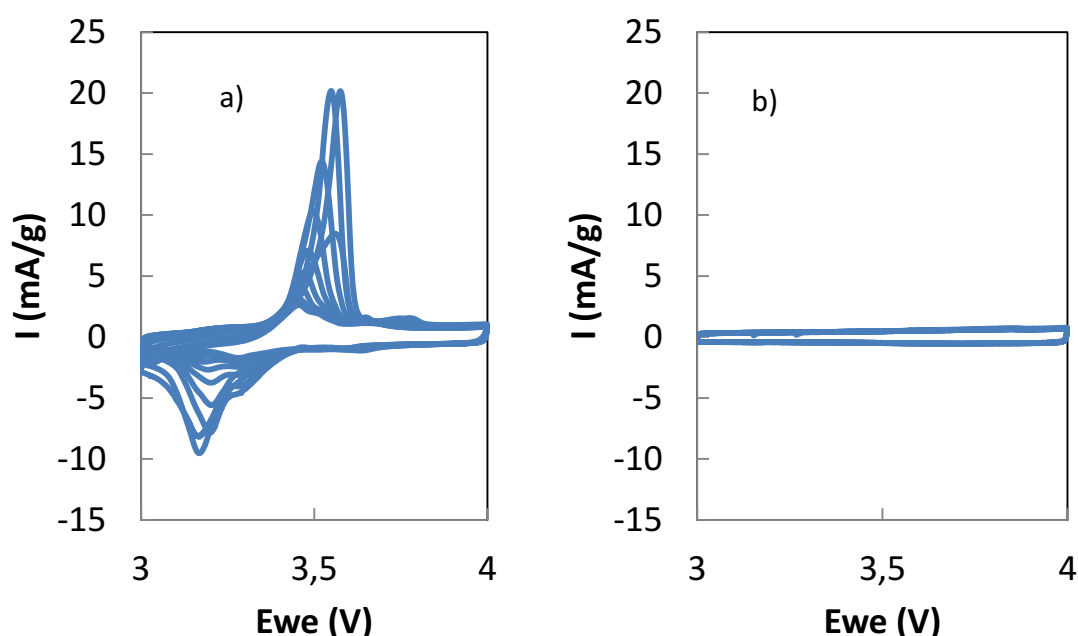


Figure 34 : Voltampérométrie cyclique de $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ entre 3 V et 4 V vs Li^+/Li avec a) un premier cycle entre 3 V et 5 V vs Li^+/Li ; b) un premier cycle entre 3 V et 4 V vs Li^+/Li .

Le hasard a fait que l'équipe de Jean-Marie Tarascon (Collège de France), plus particulièrement Gwenaëlle Rousse et la doctorante Meiling Sun, découvrent cette phase en même temps que notre équipe et publient un papier⁴⁹ en même temps que nous déposons un brevet (Renault-IRCP)⁵⁰.

Ce qui est intéressant est de savoir que leur approche a été complètement différente de la nôtre. Nous avons travaillé sur plusieurs diagrammes ternaires, ce qui nous a fait perdre énormément de temps au niveau des synthèses et des caractérisations, mais ce qui nous a non seulement permis de vérifier qu'aucune autre phase au cuivre de type sulfate n'était

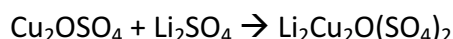
Chapitre III – Sulfates de cuivre

présente aux températures de travail (à l'exception de la dolerophanite Cu_2OSO_4), mais cela nous a également permis de connaître la composition chimique du matériau avant de pouvoir déterminer sa structure, résolution alors simplifiée par la connaissance du rapport entre les différents éléments. Leur équipe a quant à elle travaillé directement sur un cristal pur de cette phase verte isolé à partir d'un système fondu, et n'avait aucune information concernant la teneur en lithium ainsi qu'en fluor, ce qui a alors exigé un recours à la diffraction de neutrons afin de pouvoir déterminer la structure.

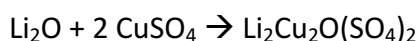
Le point à retenir est que ces deux études se valident mutuellement, la structure résolue étant identique.

Des études complémentaires aux nôtres sont détaillées dans leur publication, notamment en ce qui concerne l'analyse DRX in situ et l'analyse électrochimique en réduction, que nous n'avons pas étudiée.

Tout d'abord, deux autres méthodes de synthèse sont reportées, à savoir une méthode par voie solide faisant intervenir Cu_2OSO_4 , préparé par recuit de CuSO_4 à 725°C ⁵¹ et Li_2SO_4 . Les poudres ont été broyées mécaniquement, pressées sous forme de pastille puis chauffées à 500°C sous argon pendant 5 jours, donnant lieu à la réaction suivante :



Cependant, des traces de Li_2SO_4 ont été identifiées par diffraction des rayons X, et une autre méthode est proposée, plus rapide et plus efficace, faisant intervenir Li_2O et CuSO_4 broyés mécaniquement sous argon puis chauffés sous forme de pastille à 400°C sous argon pendant 4 jours, donnant lieu à la réaction suivante :



Dans ce cas-là, aucune impureté n'a été observée en DRX.

Les paramètres de maille ainsi que le volume correspondant sont identiques à nos valeurs, et une analyse en microscopie électronique à transmission a été réalisée afin de confirmer la nature de la maille élémentaire. L'analyse EDX couplée a bien confirmé le rapport Cu:S très proche de 1:1, de même qu'une analyse d'absorption atomique qui a confirmé les rapports entre Li, Cu et S.

L'existence d'une légère distorsion de type monoclinique a ensuite été étudiée par synchrotron afin de définir au mieux le groupe d'espace, qui s'est révélé être également $P4_2/m$ et les atomes Cu, S et O ont pu être placés dans la maille.

Enfin, une analyse de diffraction des neutrons a permis de localiser les atomes de lithium.

Une analyse thermogravimétrique a également été réalisée, cette fois-ci couplée avec de la spectrométrie de masse, et rend compte de la dégradation du matériau à 580°C, valeur légèrement inférieure à la nôtre, et confirme le départ de SO et de SO₂. Les diffractogrammes correspondant aux différentes températures montrent qu'au-delà de 600°C, il n'y a plus que de l'oxyde de cuivre CuO. Entre 580°C et 600°C, CuO et la phase Li₂Cu₂O(SO₄)₂ sont présents.

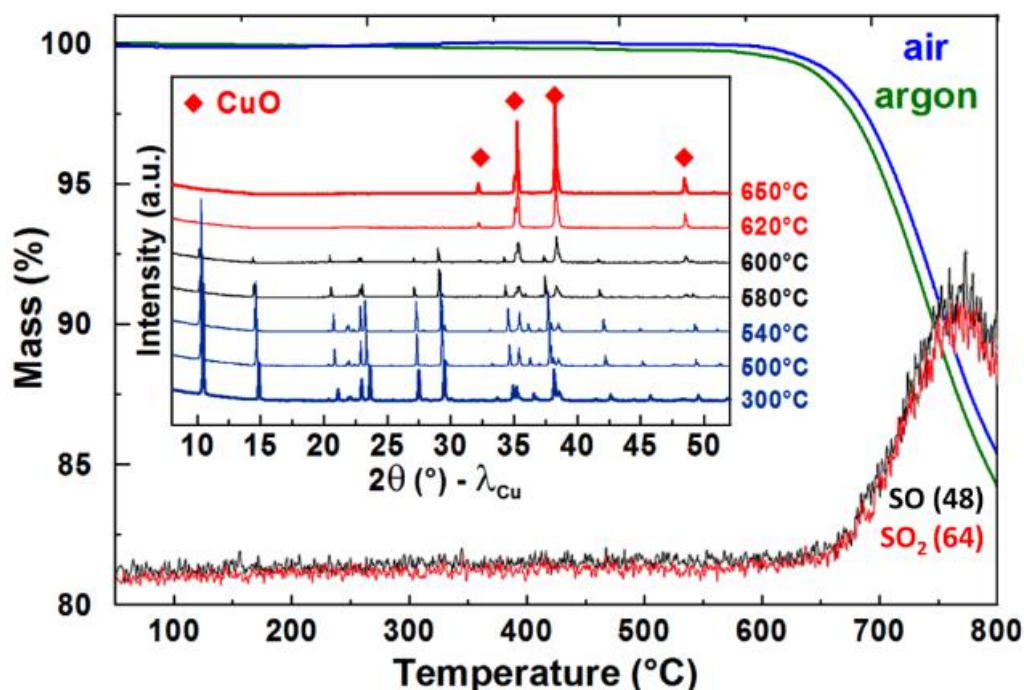


Figure 35 : Analyse thermogravimétrique couplée à une spectrométrie de masse pour le composé Li₂Cu₂O(SO₄)₂, d'après Sun et al.⁴⁹

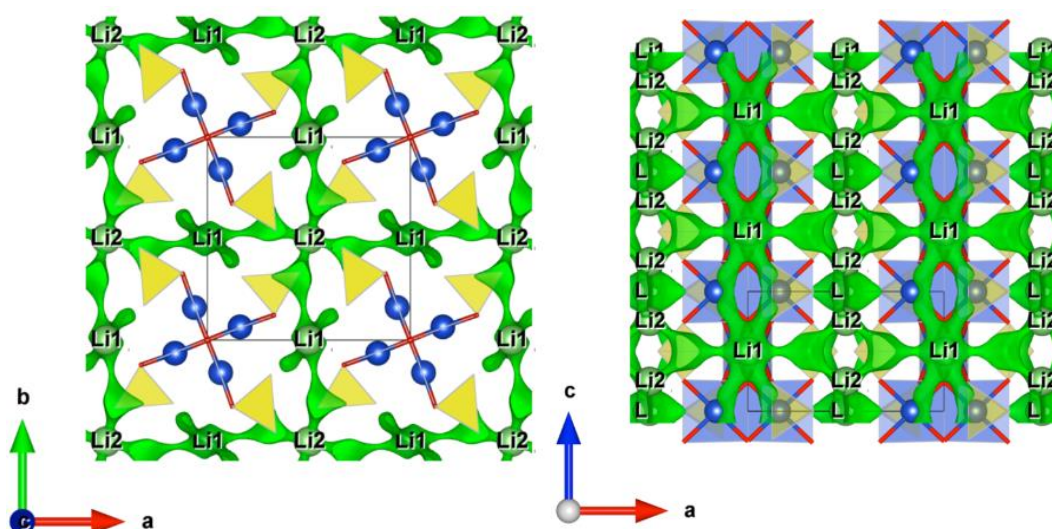


Figure 36 : Chemin de diffusion du lithium dans la structure, d'après Sun et al.⁴⁹

La **Figure 36** montre les chemins de diffusion du lithium dans la structure. On remarque que ces chemins passent évidemment par les positions de Li1 et Li2, mais peuvent également être tridimensionnels, plus particulièrement autour des chaînes Cu-O.

En ce qui concerne les propriétés électrochimiques de ce matériau, Sun et al. ont également étudié l'évolution de la structure lors du cyclage à haut potentiel par diffraction des rayons X *in situ*. Jusqu'à une valeur de potentiel de 4,75 V, aucune modification n'est observée, puis de nouveaux pics apparaissent, correspondant à la phase $\text{Li}_{1,7}\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ qui cristallise dans une structure monoclinique correspondant à une distorsion de la structure initiale qui voit son volume augmenter d'environ 3%. Après décharge, on retrouve bien la phase tétragonale, le processus est effectivement réversible.

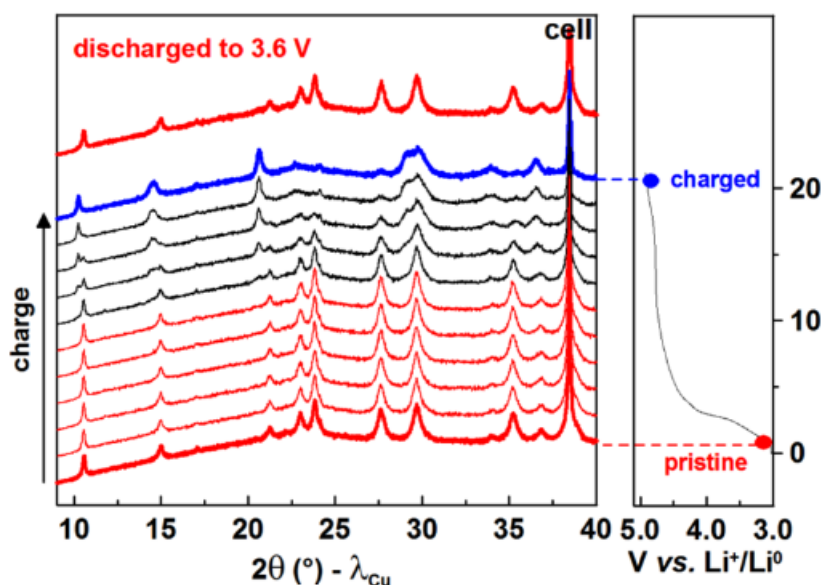


Figure 37 : Diffraction des rayons X *in situ* de $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$, fenêtre de Béryllium, charge à C/25, d'après Sun et al.⁴⁹

Des calculs DFT ont été réalisés, prévoyant des potentiels d'oxydation moyens de 4,91 V pour la désintercalation de $x=2$ jusqu'à $x=1,5$, de 4,91 V pour $x=1,5$ jusqu'à $x=1$ et de 5,64 V pour $x=1$ jusqu'à $x=0$, non réalisable avec les électrolytes actuels qui atteignent difficilement une stabilité au-delà de 5V vs Li^+/Li . Ces valeurs sont en accord avec les valeurs expérimentales observées.

Enfin, une étude en désinsertion est mentionnée dans cette publication. Bien que n'étant pas notre préoccupation principale car nous nous intéressons avant tout aux haut potentiels, elle montre un mécanisme complexe. En effet, lors de la réduction, il y a tout d'abord une absence de symétrie dans les profils de charge et de décharge, puis les profils de décharge ne sont pas identiques entre le premier et le deuxième cycle.

De plus, il est possible d'insérer plus de lithium que théoriquement possible, qui n'est que de 2 par unité formulaire, cette valeur pouvant monter expérimentalement jusqu'à 5 lorsque la tension est abaissée à 0,5 V. Quoi qu'il en soit, une capacité d'environ 200 mAh.g⁻¹ a pu être mise en évidence, pour un potentiel moyen de 2,5 V.

III.5 Conclusion

S'inspirant de la littérature afin de réaliser des synthèses de sulfates de cuivre lithiés, nous avons mis à jour l'existence d'une phase au cuivre dans laquelle le lithium peut s'insérer de manière réversible à haut potentiel (> 4,5 V). Après avoir exploré plusieurs ternaires grâce à la voie solide, avant de pouvoir en déduire la composition exacte du composé $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$, sa structure a été définie puis modélisée avec l'aide de Gilles Wallez (IRCP).

Les caractérisations électrochimiques indiquent une insertion du lithium à 4,60 V pour une oxydation vers 4,85 V. La bonne nouvelle est que, comme nous l'avions parié, un système au cuivre peut donner un potentiel d'insertion électrochimique au-delà de 4,5 V. Mais les quantités de courant sont encore trop faibles pour une quelconque application nécessitant une densité d'énergie élevée. En effet, la voie solide mène à la synthèse de gros grains dans lesquels les ions lithium ont du mal à diffuser, et ces composés polyanioniques isolants (couleur verte) ne sont pas non plus de bons conducteurs électroniques. On retrouve la problématique du composé LiFePO_4 .

L'absence d'électrolyte stable à haut potentiel est évidemment un frein de taille à cette étude et est évidemment une priorité dans le domaine des batteries Li-ion, afin de pouvoir développer sans souci de nouveaux matériaux d'électrodes positives.

Afin de tirer le meilleur parti électrochimiquement de cette phase, il s'agit donc dans la suite de cette étude de modifier les propriétés du matériau, soit d'un point de vue cristallographique par des substitutions chimiques, soit d'un point de vue microstructural en jouant sur la taille des grains ou par la formulation d'un revêtement de carbone de surface. Deux stratégies sont donc à mettre en place à ce niveau.

Le chapitre suivant traitera de la modification de la structure de la phase, en accentuant les efforts sur l'amélioration de la mobilité des ions lithium à l'intérieur même de la maille. Ceci sera mis en place par différentes substitutions chimiques par rapport à la composition de départ initiale, dans l'attente que les lacunes créées seront peut-être bénéfiques aux performances électrochimiques.

Table des illustrations

Figure 1 : Représentation cristallographique de LiFeSO_4F sous sa forme tavorite, d'après Melot et al. ⁵ Les octaèdres FeO_6 sont représentés en rouge, les octaèdres FeO_4F_2 sont représentés en marron, les tétraèdres SO_4 en gris et le lithium en jaune.	156
Figure 2 : Cyclage galvanostatique entre 2,4 V et 4,2 V vs Li^+/Li et voltampérométrie cyclique entre 3,2 V et 4 V vs Li^+/Li , C/20, de LiFeSO_4F tavorite, d'après Barpanda et al. ⁷	157
Figure 3 : Structure de LiFeSO_4F triplite, d'après Ati et al. Les octaèdres FeO_4F_2 sont représentés en marron, les tétraèdres SO_4 en gris.....	157
Figure 4 : Cyclage galvanostatique entre 2,4 V et 4,6 V vs Li^+/Li et voltampérométrie cyclique entre 3,4 V et 4,4 V vs Li^+/Li , C/20, de LiFeSO_4F triplite, d'après Barpanda et al. ⁷	158
Figure 5 : Cyclage galavnostatique et voltampérométrie cyclique de $\text{FeSO}_4\cdot\text{OH}$, C/200, entre 2 V et 4 V vs Li^+/Li , LiPF_6 (1M) dans un mélange EC/DMC (1:1), d'après Reddy et al. ²⁹	160
Figure 6 : Cyclage galvanostatique et évolution de la capacité au cours du cyclage de $\text{LiFeSO}_4\cdot\text{OH}$ sous sa forme monoclinique ($\text{P2}_1/\text{c}$), C/20, entre 3 V et 4,5 V vs Li^+/Li , LiPF_6 dans un mélange EC/PC/DMC (1:1:3), d'après Subban et al. ³¹	161
Figure 7 : Structure de $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ réalisée avec le logiciel Vesta. Les octaèdres FeO_6 apparaissent en bleu, les tétraèdres SO_4 en jaune.	161
Figure 8 : Cyclage galavanstatique et évolution de la capacité au cours du cyclage de $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$, C/40, entre 2,2 V et 4 V vs Li^+/Li , LiPF_6 dans un mélange EC/DMC (1:1), d'après Sun et al. ³⁵	162
Figure 9 : Structure de $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2$ monoclinique de symétrie $\text{P2}_1/\text{c}$ réalisée avec le logiciel Vesta. Les octaèdres FeO_6 apparaissent en bleu, les tétraèdres SO_4 en jaune, et les lithium en vert.	162
Figure 10 : Cyclage galavanstatique et évolution de la capacité au cours du cyclage de $\text{Li}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, C/15, entre 3,2 V et 4,5 V vs Li^+/Li , LiClO_4 (1M) dans un mélange EC/DMC (1:1), d'après Reynaud et al. ³⁶	163
Figure 11 : (a) Représentation cristallographique de la structure de $\text{Li}_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ orthorhombique, réalisée avec le logiciel Vesta. Les octaèdres MnO_6 apparaissent en violet, les tétraèdres SO_4 en jaune, et le lithium en vert ; (b) Représentation cristallographique de la structure de $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ monoclinique, réalisée avec le logiciel Vesta. Les octaèdres VO_6 apparaissent en rouge, les tétraèdres SO_4 en jaune, et les lithium en vert.	164
Figure 12 : Structure de CuSO_4 réalisée avec le logiciel Vesta. Les octaèdres CuO_6 apparaissent en bleu, les tétraèdres SO_4 en jaune.	165
Figure 13 : Cyclage galvanostatique et voltampérométrie cyclique à 0,05 mV/s entre 2,5 V et 4 V vs Li^+/Li de $\text{CuSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, LiPF_6 (1M) dans un mélange EC/DMC (1:1), d'après Schwieger et al. ⁴¹	165

Chapitre III – Sulfates de cuivre

Figure 14 : Représentation cristallographique de la structure brochantite de $\text{Cu}_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)$ – Système cristallin monoclinique, d’après Zhao et al. Les octaèdres du cuivre apparaissent en bleu, les atomes de soufre en jaune, d’oxygène en bleu et d’hydrogène en gris.	166
Figure 15 : Cyclage galvanostatique à différentes vitesses de $\text{Cu}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)$, entre 1 V et 4 V vs Li^+/Li , d’après Zhao et al. ⁴²	166
Figure 16 : Représentation cristallographique de la structure de Cu_2OSO_4 réalisée avec le logiciel Vesta – Système cristallin monoclinique. Les pyramides à base carrée du cuivre apparaissent en bleu, les tétraèdres SO_4 en jaune.	167
Figure 17 : Analyse ATG de de LiF (en rouge) et de CuSO_4 « anhydre » (en bleu).....	168
Figure 18 : Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle (ATG/ATD) d’un mélange initial de LiF et CuSO_4 (1:1)	169
Figure 19 : Diffraction des rayons X sur la poudre du mélange LiF- CuSO_4 (1:1) chauffé 48h à 400°C sous Ar (1°C/min).....	170
Figure 20 : Diagrammes ternaires CuSO_4 -LiF- CuF_2 et CuSO_4 -LiF- Li_2SO_4 – différentes compositions obtenues par chauffage à 400°C sous Ar (1°C/min) pendant 48h	171
Figure 21 : Analyses thermogravimétriques et thermodifférentielle (ATG/ATD) du mélange Li_2SO_4 - CuSO_4 -CuO (1:1:1)	173
Figure 22 : Diagramme ternaire CuSO_4 -CuO- Li_2SO_4 – compositions testées – 500°C sous Ar (1°C/min)	174
Figure 23 : Diffraction des rayons X (DRX) sur poudre de la composition Li_2SO_4 - CuSO_4 -CuO (1:1:1) chauffée à 550°C sous Ar (1°C/min) – étude en temps.....	175
Figure 24 : Analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles (ATG/ATD) du mélange CuSO_4 - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ - Li_2SO_4 (1:1:1).....	176
Figure 25 : Diffraction des rayons X (DRX) sur poudre du mélange Li_2SO_4 - CuSO_4 - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (1:1:1) – 550°C sous air (10°C/min) – 24h – 10°-80°	177
Figure 26 : Rietveld final pour $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$, avec la courbe expérimentale (rouge), la courbe calculée (noir), les intensités résiduelles (bleu) et les positions de Bragg (vert)	180
Figure 27 : Représentation cristallographique de $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ sans les polyèdres du lithium, réalisée avec le logiciel Vesta. Les pyramides à base carrée du cuivre CuO_5 apparaissent en bleu ; les tétraèdres SO_4 en jaune, et les atomes de lithium en rouge.	182
Figure 28 : Représentation cristallographique de $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ avec a) tous les polyèdres du lithium b) les polyèdres du lithium assurant la cohésion entre quatre groupements sulfate. Les pyramides à base carrée du cuivre CuO_5 apparaissent en bleu ; les tétraèdres SO_4 en jaune, et les atomes de lithium en rouge.	182
Figure 29 : Microscopie électronique à balayage de $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ préparé par voie nitrates à 550°C (2x24h)	183
Figure 30 : Voltampérométrie cyclique de $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ préparé par voie nitrates à 550°C (2x24h) – 0,1 mV/s – LiPF_6 1M dans LP30	184

Chapitre III – Sulfates de cuivre

Figure 31 : Voltampérométrie cyclique de $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ préparé par voie nitrates à 550°C (2x24h), avec apparition d'un second pic réversible à plus haut potentiel – 0,1 mV/s – LiPF_6 1M dans LP30	184
Figure 32 : Cyclage galvanostatique avec limitation en potentiel (GCPL) entre 4 V et 4,9 V de $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ préparé par voie nitrates à 550°C (2x24h) – C/10 – LiPF_6 1M dans LP30	185
Figure 33 : Cyclage galvanostatique avec limitation en potentiel (GCPL) de $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ préparé par voie nitrates à 550°C (2x24h) – C/10 – LiPF_6 1M dans EC/DEC 1:1 (v:v).....	186
Figure 34 : Voltampérométrie cyclique de $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ entre 3 V et 4 V vs Li^+/Li avec.....	187
Figure 35 : Analyse thermogravimétrique couplée à une spectrométrie de masse pour le composé $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$, d'après Sun et al. ⁴⁹	189
Figure 36 : Chemin de diffusion du lithium dans la structure, d'après Sun et al. ⁴⁹	189
Figure 37 : Diffraction des rayons X <i>in situ</i> de $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$, fenêtre de Béryllium, charge à C/25, d'après Sun et al. ⁴⁹	190

Table des tableaux

Tableau 1 : Compositions de type sulfate marquantes	167
Tableau 2 : Pics de diffractométrie attribués à la phase X, compris entre $2\theta=10^\circ$ et $2\theta=80^\circ$	178
Tableau 3 : Acquisition, affinement et paramètres de maille de $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$	179
Tableau 4 : Positions atomiques et facteurs de déplacement thermique pour $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$	181
Tableau 5 : Distances interatomiques dans $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$	181
Tableau 6 : Valeurs de la charge de $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ en oxydation et en réduction pour différentes vitesses de balayage	186

Références

- ¹ Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S., & Goodenough, J. B. D. (1997). Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of the electrochemical society*, 144(4), 1188-1194.
- ² Manthiram, A., & Goodenough, J. B. (1989). Lithium insertion into $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ frameworks. *Journal of Power Sources*, 26(3), 403-408.
- ³ Nanjundaswamy, K. S., Padhi, A. K., Goodenough, J. B., Okada, S., Ohtsuka, H., Arai, H., & Yamaki, J. (1996). Synthesis, redox potential evaluation and electrochemical characteristics of NASICON-related-3D framework compounds. *Solid State Ionics*, 92(1), 1-10.
- ⁴ Recham, N., Chotard, J. N., Dupont, L., Delacourt, C., Walker, W., Armand, M., & Tarascon, J. M. (2010). A 3.6 V lithium-based fluorosulphate insertion positive electrode for lithium-ion batteries. *Nature materials*, 9(1), 68-74.
- ⁵ Melot, B. C., Rouse, G., Chotard, J. N., Ati, M., Rodriguez-Carvajal, J., Kemei, M. C., & Tarascon, J. M. (2011). Magnetic Structure and Properties of the Li-Ion Battery Materials FeSO_4F and LiFeSO_4F . *Chemistry of Materials*, 23(11), 2922-2930.
- ⁶ Ati, M., Melot, B. C., Rouse, G., Chotard, J. N., Barpanda, P. & Tarascon, J. M. (2011). Structural and Electrochemical Diversity in $\text{LiFe}_{1-\delta}\text{Zn}_\delta\text{SO}_4\text{F}$ Solid Solution: A Fe-Based 3.9 V Positive-Electrode Material. *Angewandte Chemie*, 123(45), 10762-10765.
- ⁷ Barpanda, P., Ati, M., Melot, B. C., Rouse, G., Chotard, J. N., Doublet, M. L., Sougrati, T., Corr, S. A., Jumas, J. C. & Tarascon, J. M. (2011). A 3.90 V iron-based fluorosulphate material for lithium-ion batteries crystallizing in the triplite structure. *Nature materials*, 10(10), 772-779.
- ⁸ Tripathi, R., Gardiner, G. R., Islam, M. S., & Nazar, L. F. (2011). Alkali-ion conduction paths in LiFeSO_4F and NaFeSO_4F tavorite-type cathode materials. *Chemistry of Materials*, 23(8), 2278-2284.
- ⁹ Delacourt, C., Ati, M., & Tarascon, J. M. (2011). Measurement of Lithium Diffusion Coefficient in $\text{Li}_y\text{FeSO}_4\text{F}$. *Journal of the Electrochemical Society*, 158(6), A741-A749.
- ¹⁰ Chung, S. C., Barpanda, P., Nishimura, S. I., Yamada, Y., & Yamada, A. (2012). Polymorphs of LiFeSO_4F as cathode materials for lithium ion batteries—a first principle computational study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(24), 8678-8682.

- ¹¹ Yahia, M. B., Lemoigno, F., Rouse, G., Boucher, F., Tarascon, J. M., & Doublet, M. L. (2012). Origin of the 3.6 V to 3.9 V voltage increase in the LiFeSO₄F cathodes for Li-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 5(11), 9584-9594.
- ¹² Ati, M., Melot, B. C., Chotard, J. N., Rouse, G., Reynaud, M., & Tarascon, J. M. (2011). Synthesis and electrochemical properties of pure LiFeSO₄F in the triplite structure. *Electrochemistry communications*, 13(11), 1280-1283.
- ¹³ Ati, M., Sougrati, M. T., Recham, N., Barpanda, P., Leriche, J. B., Courty, M., Armand, M., Jumas, J. C. & Tarascon, J. M. (2010). Fluorosulfate positive electrodes for Li-ion batteries made via a solid-state dry process. *Journal of the Electrochemical Society*, 157(9), A1007-A1015.
- ¹⁴ Ati, M., Sathiya, M., Boulineau, S., Reynaud, M., Abakumov, A., Rouse, G., Melot, B., Van Tendeloo, G. & Tarascon, J. M. (2012). Understanding and Promoting the Rapid Preparation of the triplite-phase of LiFeSO₄F for Use as a Large-Potential Fe Cathode. *Journal of the American Chemical Society*, 134(44), 18380-18387.
- ¹⁵ Lei, L. I. U., Zhang, B., & Huang, X. J. (2011). A 3.9 V polyanion-type cathode material for Li-ion batteries. *Progress in Natural Science: Materials International*, 21(3), 211-215.
- ¹⁶ Tripathi, R., Popov, G., Ellis, B. L., Huq, A., & Nazar, L. F. (2012). Lithium metal fluorosulfate polymorphs as positive electrodes for Li-ion batteries: synthetic strategies and effect of cation ordering. *Energy & Environmental Science*, 5(3), 6238-6246.
- ¹⁷ Tripathi, R., Ramesh, T. N., Ellis, B. L., & Nazar, L. F. (2010). Scalable synthesis of tavorite LiFeSO₄F and NaFeSO₄F cathode materials. *Angewandte Chemie*, 122(46), 8920-8924.
- ¹⁸ Ati, M., Walker, W. T., Djellab, K., Armand, M., Recham, N., & Tarascon, J. M. (2010). Fluorosulfate positive electrode materials made with polymers as reacting media. *Electrochemical and solid-state letters*, 13(11), A150-A153.
- ¹⁹ Tripathi, R., Popov, G., Sun, X., Ryan, D. H., & Nazar, L. F. (2013). Ultra-rapid microwave synthesis of triplite LiFeSO₄F. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(9), 2990-2994.
- ²⁰ Barpanda, P. (2015). Sulfate Chemistry for High-Voltage Insertion Materials: Synthetic, Structural and Electrochemical Insights. *Israel Journal of Chemistry*, 55(5), 537-557.
- ²¹ Ramzan, M., Lebègue, S., & Ahuja, R. (2010). Crystal and electronic structures of lithium fluorosulphate based materials for lithium-ion batteries. *Physical Review B*, 82(12), 125101.

- ²² Mueller, T., Hautier, G., Jain, A., & Ceder, G. (2011). Evaluation of tavorite-structured cathode materials for lithium-ion batteries using high-throughput computing. *Chemistry of materials*, 23(17), 3854-3862.
- ²³ Cai, Y., Chen, G., Xu, X., Du, F., Li, Z., Meng, X., Wang, C. & Wei, Y. (2011). First-principles calculations on the LiMSO₄F/MSO₄F (M= Fe, Co, and Ni) systems. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(14), 7032-7037.
- ²⁴ Barpanda, P., Recham, N., Chotard, J. N., Djellab, K., Walker, W., Armand, M., & Tarascon, J. M. (2010). Structure and electrochemical properties of novel mixed Li(Fe_{1-x}M_x)SO₄F (M= Co, Ni, Mn) phases fabricated by low temperature ionothermal synthesis. *Journal of Materials Chemistry*, 20(9), 1659-1668.
- ²⁵ Barpanda, P., Chotard, J. N., Delacourt, C., Reynaud, M., Filinchuk, Y., Armand, M., Deschamps M. & Tarascon, J. M. (2011). LiZnSO₄F Made in an Ionic Liquid: A Ceramic Electrolyte Composite for Solid-State Lithium Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(11), 2526-2531.
- ²⁶ Sabelli, C. (1985). Uklonskovite, NaMg(SO₄)F·2H₂O: new mineralogical data and structure refinement. *Bulletin de minéralogie*, 108(2), 133-138.
- ²⁷ Ati, M., Dupont, L., Recham, N., Chotard, J. N., Walker, W. T., Davoisne, C., Barpanda, P. Sarou-Kanian, V., Armand, V. & Tarascon, J. M. (2010). Synthesis, Structural, and Transport Properties of Novel Bihydrated Fluorosulphates NaMSO₄F·2H₂O (M= Fe, Co, and Ni). *Chemistry of materials*, 22(13), 4062-4068.
- ²⁸ Yuan, Z., Wei, D., Wang, Y., Zhu, Y., Qian, Y., & Tang, K. (2012). A novel benzene–water azeotrope route to new Na-based metal fluorosulphates NaFeSO₄F and NaFeSO₄F·2H₂O in one minute. *CrystEngComm*, 14(13), 4251-4254.
- ²⁹ Reddy, M. A., Pralong, V., Caignaert, V., Varadaraju, U. V., & Raveau, B. (2009). Monoclinic iron hydroxy sulphate: A new route to electrode materials. *Electrochemistry Communications*, 11(9), 1807-1810.
- ³⁰ Haymon, R. M., & Kastner, M. (1986). Caminite; a new magnesium-hydroxide-sulfate-hydrate mineral found in a submarine hydrothermal deposit, East Pacific Rise, 21 degrees N. *American Mineralogist*, 71(5-6), 819-825.
- ³¹ Subban, C. V., Ati, M., Rouse, G., Abakumov, A. M., Van Tendeloo, G., Janot, R., & Tarascon, J. M. (2013). Preparation, structure, and electrochemistry of layered polyanionic

hydroxysulfates: LiMSO_4OH (M= Fe, Co, Mn) electrodes for Li-ion batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 135(9), 3653-3661.

³² Bianchini, M., Ateba-Mba, J. M., Dagault, P., Bogdan, E., Carlier, D., Suard, E., Masquelier, C. & Croguennec, L. (2014). Multiple phases in the $\epsilon\text{-VPO}_4\text{O-LiVPO}_4\text{O-Li}_2\text{VPO}_4\text{O}$ system: a combined solid state electrochemistry and diffraction structural study. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(26), 10182-10192.

³³ Barpanda, P., Liu, G., Avdeev, M., & Yamada, A. (2014). t- $\text{Na}_2(\text{VO})\text{P}_2\text{O}_7$: A 3.8 V Pyrophosphate Insertion Material for Sodium-Ion Batteries. *ChemElectroChem*, 1(9), 1488-1491.

³⁴ Prakash, A. S., Rozier, P., Dupont, L., Vezin, H., Sauvage, F., & Tarascon, J. M. (2006). Electrochemical reactivity of $\text{Li}_2\text{VOSiO}_4$ toward Li. *Chemistry of materials*, 18(2), 407-412.

³⁵ Sun, M., Rouse, G., Abakumov, A. M., Van Tendeloo, G., Sougrati, M. T., Courty, M., Doublet, M. L. & Tarascon, J. M. (2014). An Oxysulfate $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ Electrode for Sustainable Li-Based Batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 136(36), 12658-12666.

³⁶ Reynaud, M., Ati, M., Melot, B. C., Sougrati, M. T., Rouse, G., Chotard, J. N., & Tarascon, J. M. (2012). $\text{Li}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ as a 3.83 V positive electrode material. *Electrochemistry communications*, 21, 77-80.

³⁷ Lander, L., Reynaud, M., Rouse, G., Sougrati, M. T., Laberty-Robert, C., Messinger, R. J., ... & Tarascon, J. M. (2014). Synthesis and electrochemical performance of the orthorhombic $\text{Li}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ polymorph for Li-ion batteries. *Chemistry of Materials*, 26(14), 4178-4189.

³⁸ Clark, J. M., Eames, C., Reynaud, M., Rouse, G., Chotard, J. N., Tarascon, J. M., & Islam, M. S. (2014). High voltage sulphate cathodes $\text{Li}_2\text{M}(\text{SO}_4)_2$ (M= Fe, Mn, Co): atomic-scale studies of lithium diffusion, surfaces and voltage trends. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(20), 7446-7453.

³⁹ Isasi, J., Train, C., Jaulmes, S., Elfakir, A., & Quarton, M. (2001). Crystal Structure and Magnetic Properties of $\text{Li}_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$. *Journal of Solid State Chemistry*, 158(2), 148-153.

⁴⁰ Vaughan, G. B., Gaubicher, J., Le Mercier, T., Angenault, J., Quarton, M., & Chabre, Y. (1999). Crystal structure of the end product of electrochemical lithium intercalation in $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$. *Journal of Materials Chemistry*, 9(11), 2809-2812.

- ⁴¹ Schwieger, J. N., Kraysberg, A., & Ein-Eli, Y. (2011). Copper sulfates as cathode materials for Li batteries. *Journal of Power Sources*, 196(3), 1461-1468.
- ⁴² Zhao, R., Yang, T., Miller, M. A., & Chan, C. K. (2013). Electrochemical Properties of Nanostructured Copper Hydroxysulfate Mineral Brochantite upon Reaction with Lithium. *Nano letters*, 13(12), 6055-6063.
- ⁴³ Effenberger, H. (1985). Cu₂O(SO₄), dolerophanite: Refinement of the crystal structure, with a comparison of [OCu(II)₄] tetrahedra in inorganic compounds. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 116(8-9), 927-931.
- ⁴⁴ Werner, P. E., Eriksson, L., & Westdahl, M. (1985). TREOR, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries. *Journal of Applied Crystallography*, 18(5), 367-370.
- ⁴⁵ Boultif, A., & Louër, D. (1991). Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattices by the successive dichotomy method. *Journal of Applied Crystallography*, 24(6), 987-993.
- ⁴⁶ Rodriguez-Carvajal, J. (1990, July). FULLPROF: a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis. In *satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr* (Vol. 127). Toulouse, France
- ⁴⁷ Gonzalez-Platas, J., & Rodriguez-Carvajal, J. (1999). Graphic Fourier Program v. 1.12. *Laboratoire Leon Brillouin, France*.
- ⁴⁸ Brese, N. E., & O'keeffe, M. (1991). Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 47(2), 192-197.
- ⁴⁹ Sun, M., Rouse, G., Abakumov, A. M., Saubanère, M., Doublet, M. L., Rodríguez-Carvajal, J. & Tarascon, J. M. (2015). Li₂Cu₂O(SO₄)₂: a Possible Electrode for Sustainable Li-Based Batteries Showing a 4.7 V Redox Activity vs Li⁺/Li⁰. *Chemistry of Materials*, 27(8), 3077-3087.
- ⁵⁰ Van Staen G., Barboux P., Giaume D., Tran-Van P., Wallez, G. (2015) Matériau d'électrode comprenant du cuivre, numéro de soumission : 1000281257
- ⁵¹ Mrose, M. E. (1961). VERNADSKITE DISCREDITED-PSEUDOMORPHS OF ANTLERITE AFTER DOLEROPHANITE. *American Mineralogist*, 46(1-2), 146-154.

Chapitre IV :

Substitutions chimiques par voie nitrates

Sommaire

Chapitre IV – Substitutions chimiques par voie nitrates	205
IV.1 Introduction	205
IV.2 Potentiel d'insertion et mobilité du lithium	205
IV.2.1 Insertion de fluor dans la structure	205
IV.2.1.1 Etat de l'art sur l'effet du fluor dans les structures de composés d'insertion du lithium	206
IV.2.1.2 Protocole expérimental	211
IV.2.1.3 Caractérisations	212
IV.2.2 Substitution de Li^+ par Mg^{2+} : vers une phase $\text{Li}_{4-2x}\text{Mg}_x\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$	217
IV.2.2.1 Etat de l'art sur l'effet du magnésium dans les structures de composés d'insertion du lithium	217
IV.2.2.2 Protocole expérimental	219
IV.2.2.3 Diffraction des rayons X et voltampérométries cycliques	220
IV.2.2.4 Etudes d'impédance	223
IV.3 Vers des matériaux au sodium	226
IV.3.1 Etat de l'art sur les phases polyanioniques au sodium	227
IV.3.2 Protocole expérimental	229
IV.3.3 Analyses et discussion	230
IV.5 Conclusion	232
Table des illustrations	234
Table des tableaux	235
Références	236

Chapitre IV – Substitutions chimiques par voie nitrates

IV.1 Introduction

Le chapitre précédent rapporte la synthèse par voie solide d'une nouvelle phase au cuivre $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$. Ce matériau permet l'insertion réversible du lithium à haut potentiel ($\sim 4,7$ V vs Li^+/Li). Ce gain en potentiel n'est cependant pas répercuté sur l'énergie massique ou volumique des cellules testées, en raison de la faible capacité observée. Les travaux à entreprendre sur cette phase sont donc dirigés à ce moment de l'étude de sorte à essayer d'augmenter cette capacité, ou d'élever encore plus la tension afin d'obtenir une énergie la plus grande possible, ce qui conférerait une autonomie d'autant plus importante au système électrochimique. Ceci peut et doit passer par la modification des propriétés chimiques ainsi que physiques du matériau.

Dans ce chapitre, quelques substitutions chimiques sont donc étudiées afin d'observer d'éventuelles modifications sur la structure et surtout sur les performances électrochimiques de la phase mise à jour.

Plusieurs types de substitutions sont a priori possibles de $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$: en effet, quatre éléments que sont *le lithium* en tant qu'ion mobile ou encore en tant qu'élément de charpente de la structure, *le cuivre* comme métal de transition, *les groupements sulfates* conférant une nature polyanionique au matériau ainsi que certains *atomes d'oxygène* peuvent théoriquement être remplacés en partie ou totalement dans la structure.

Pour effectuer certaines de ces substitutions, nous avons conservé la voie de synthèse précédemment mise en place, c'est-à-dire en utilisant des nitrates, avec un chauffage à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 550°C pendant 48 h dans un four tubulaire sous air ou Argon, selon les réactifs utilisés. Une analyse de diffraction des rayons X sur poudre couplée à une analyse électrochimique permet par la suite d'évaluer l'impact de ces éventuelles substitutions.

IV.2 Potentiel d'insertion et mobilité du lithium

IV.2.1 Insertion de fluor dans la structure

Les premières substitutions envisagées concernent l'insertion du fluor dans la phase. En effet, ce dernier peut avoir un double rôle à jouer. Premièrement, son électronégativité qui est plus élevée que celle de l'oxygène (3,98 vs. 3,44 sur l'échelle de Pauling)¹ peut encore augmenter la valeur du potentiel d'insertion réversible du lithium dans la phase par effet inductif, déjà évoqué dans les chapitres précédents.

De plus, en synthétisant d'éventuelles phases $\text{Li}_{4-x}\text{Cu}_4\text{O}_{2-x}(\text{SO}_4)_4\text{F}_x$, on s'aperçoit qu'une lacune de lithium serait créée pour chaque ion fluor F^- introduit à la place d'un ion oxygène O^{2-} , ce afin de garantir la neutralité des charges. En sacrifiant ainsi une petite partie des atomes de lithium, il est possible d'espérer que l'espace libéré permettra de créer des lacunes et d'augmenter la mobilité des atomes de lithium restants, alors contraints de se déplacer dans des canaux monodirectionnels.

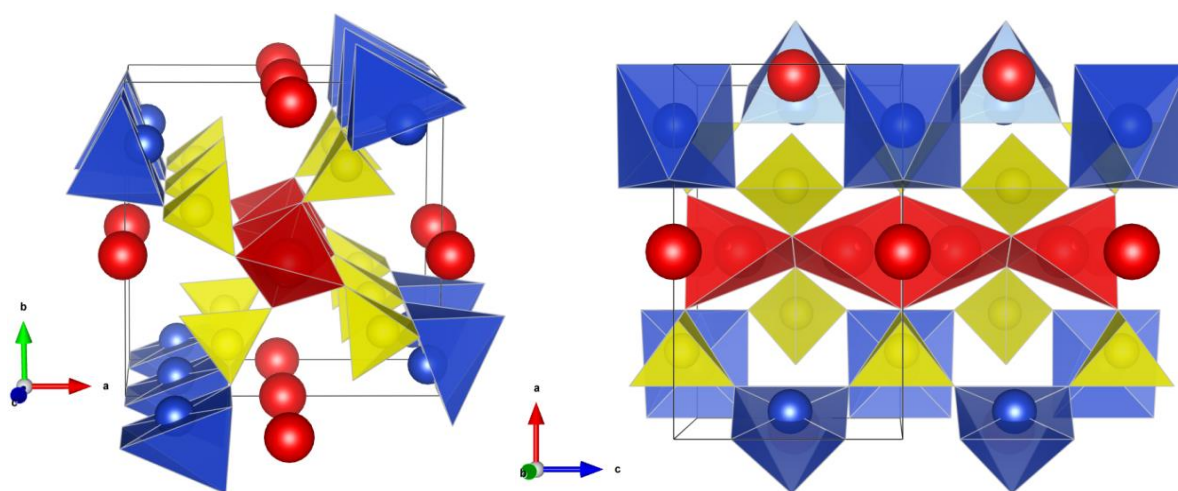


Figure 1 : Canaux de diffusion du lithium dans $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$, selon l'axe c (bleu)

IV.2.1.1 Etat de l'art sur l'effet du fluor dans les structures de composés d'insertion du lithium

Les propriétés du fluor, notamment sa forte électronégativité, intéressent la communauté des chercheurs sur le stockage électrochimique depuis de nombreuses années, mais ce n'est que depuis peu que certaines phases fluorées à squelette anionique sont recensées dans la littérature.

Suivant les travaux de Y. Piffard sur $\text{LiMgSO}_4\text{F}^2$ et comme cela a déjà été évoqué, Tarascon et al. ont en effet élaboré la synthèse à basse température de LiFeSO_4F de structure tavorite³ puis triplite⁴, après avoir mis au point les synthèses de LiMPO_4F ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Fe}$)⁵ donnant également lieu à des phases du type $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}^6$.

Avant cela, on peut également citer les travaux de Barker et al. sur LiVPO_4F^7 de même que ceux sur son homéotype LiVPO_4O^8 , qui nous indiquent bien que remplacer les atomes d'oxygène (n'appartenant pas à des groupements phosphates ou sulfates) par des atomes de fluor peut modifier les propriétés électrochimiques d'une phase, sans pour autant en modifier drastiquement sa structure (**Figure 2** et **Figure 3**), même dans le cas d'une synthèse par voie céramique. Dans ce cas cependant, la substitution de l'oxygène par du fluor est

contrebalancée par une modification du degré d'oxydation du vanadium (qui passe de +3 à +4).

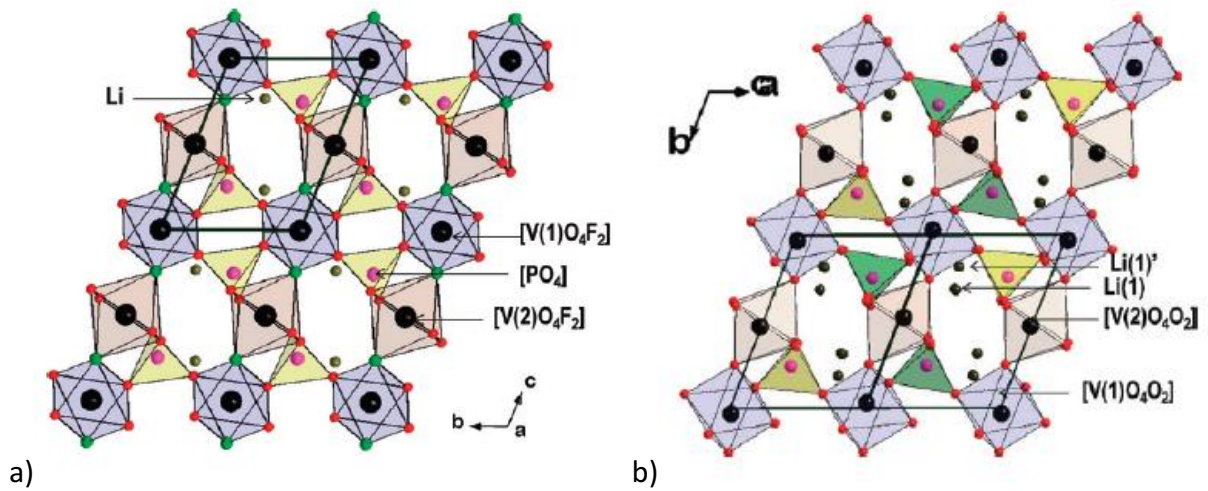


Figure 2 : Structures de LiVPO_4F (a) et LiVPO_4O (b), de type tavorite, d'après Mba et al.⁸

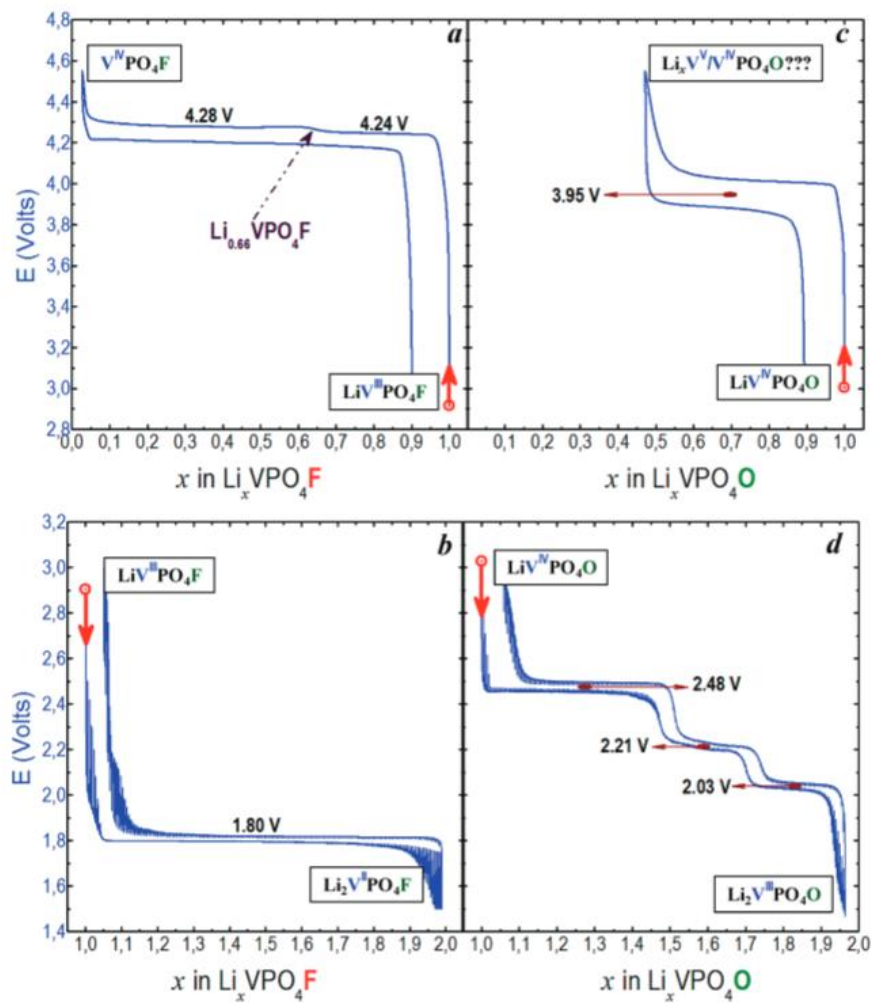


Figure 3 : Cyclage galvanostatique (C/50) entre 1,6 V et 3 V vs Li^+/Li et entre 3 V et 4,5 V vs Li^+/Li , de LiVPO_4F (a et b) et LiVPO_4O (c et d) en oxydation (a et c) et en réduction (b et d), LiPF_6 (1M) dans un mélange EC/DMC (1:1), d'après Mba et al.⁸

Outre la plus grande capacité observée à haut potentiel pour la phase contenant du fluor, des valeurs très différentes sont attribuées aux plateaux de potentiel étant donné la nature différente du couple redox du vanadium mis en jeu dans les deux phases, ainsi qu'à la présence de fluor. Pour la phase LiVPO_4O , le plus haut plateau est situé aux alentours de 3,95 V vs. Li^+/Li tandis qu'il monte jusqu'à 4,26 V dans LiVPO_4F . Cependant, le phénomène marquant est la grande différence de potentiel d'insertion pour un même couple $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$, qui a lieu à 4,26 V dans LiVPO_4F mais aux alentours de 2,20 V pour LiVPO_4O .

L'effet d'un dopage au fluor dans certaines phases déjà connues, créant de nouvelles phases solides, dans le but d'améliorer leurs propriétés électrochimiques est en revanche plus mitigé.

Des travaux réalisés sur LiFePO_4 préparé par voie hydrothermale avec un enrobage de carbone, ont montré que le dopage par LiF confère une capacité plus élevée au système électrochimique, qui passe de 145 mAh.g^{-1} à environ 165 mAh.g^{-1} . (Figure 4).

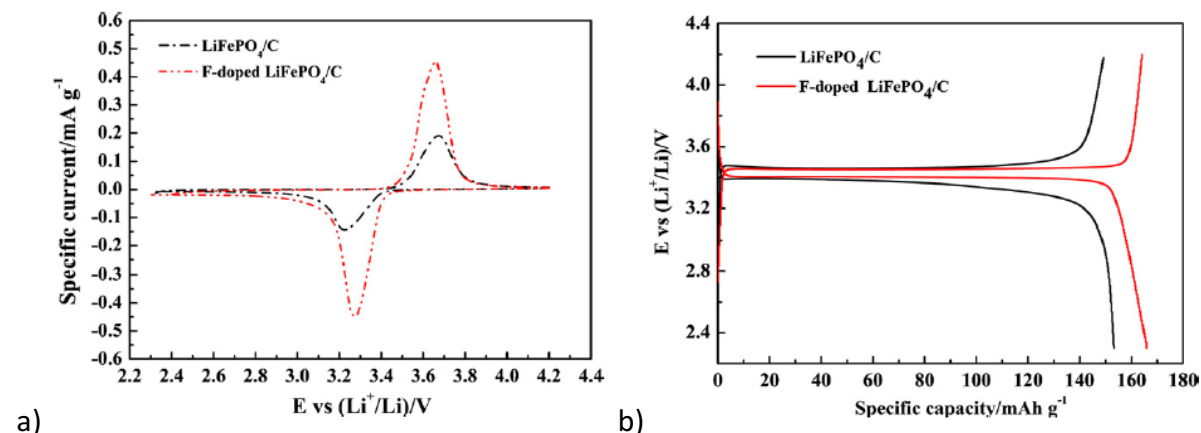


Figure 4 : a) Voltampérométrie cyclique entre 2,3 V et 4,2 V et b) cyclage galvanostatique à 0,1 C, 2,3 V et 4,2 V vs Li^+/Li , LiPF_6 (1M) dans un mélange EC/DMC (1:1), de LiFePO_4 (noir) et LiFePO_4 dopé au fluor (rouge), d'après Lu et al.⁹

La bonne insertion de fluor dans la structure a été confirmée par des analyses XPS (Figure 5 a) montrant la présence de fluor pour le produit dopé, couplée à des analyses de spectroscopie IR (Figure 5 b) ne révélant pas de pic attribuable à LiF (1380 et 1465 cm^{-1}).

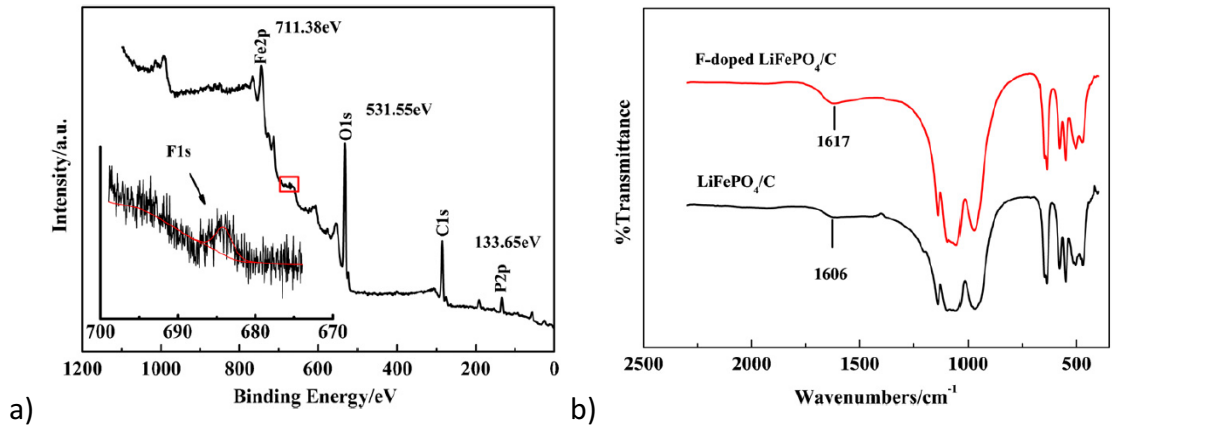


Figure 5 : (a) Analyse XPS de LiFePO_4 dopé au fluor et (b) analyses FTIR de LiFePO_4 dopé (rouge) et non dopé (noir) au fluor, d'après Lu et al.⁹

Par réaction par voie solide faisant intervenir LiF comme additif, FePO_4 et Li_2CO_3 comme réactifs, Gu et al.¹⁰ ont également observé une amélioration des performances électrochimiques de LiFePO_4 dopé au fluor (Figure 6).

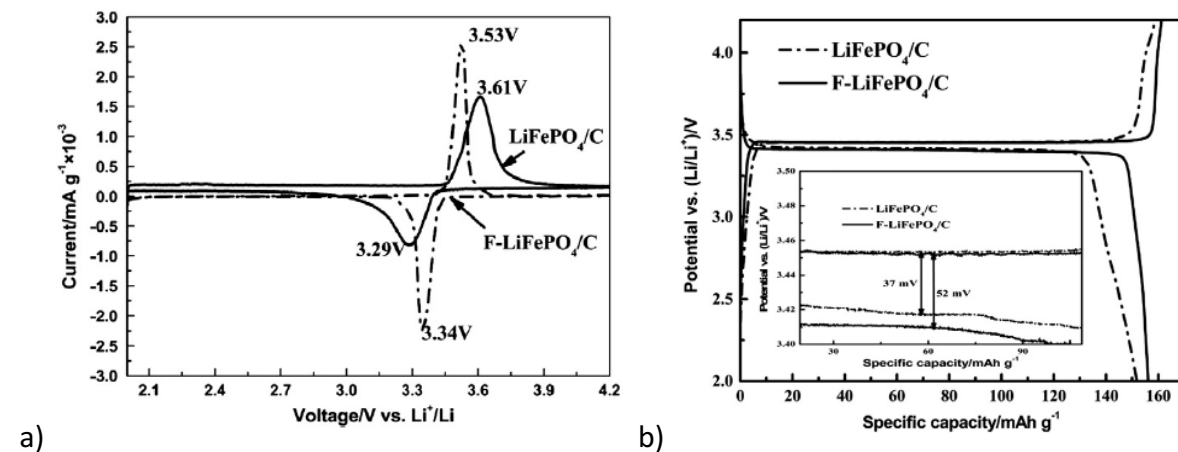


Figure 6 : a) Voltampérométrie cyclique et b) Cyclage galvanostatique à 0,1C, entre 2,0 V et 4,2 V vs Li^+/Li , LiPF_6 (1M) dans un mélange EC/DMC (1:1), de LiFePO_4 non dopé (trait continu) ou dopé au fluor (pointillés), d'après Gu et al.¹⁰

Des courbes de voltampérométrie cyclique montrent que la capacité est effectivement augmentée, passant de 150 mAh.g^{-1} à 160 mAh.g^{-1} avec une meilleure efficacité coulombique, de même que la valeur du potentiel d'insertion du lithium, qui passe de 3,29 V à 3,34 V vs Li^+/Li , bien que le potentiel moyen reste inchangé.

Dans le cas des spinelles $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ou LiMn_2O_4 , un dopage au fluor pour l'une¹¹ ou encore un co-dopage aluminium-fluor pour l'autre¹² (Figure 7) a permis d'éviter une baisse drastique de la capacité, en raison de l'entrée de fluor dans la structure qui est ainsi stabilisée.

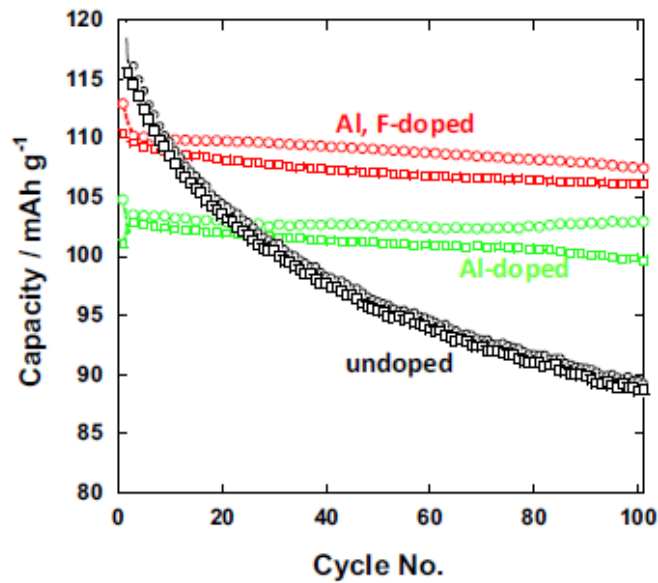


Figure 7 : Evolution de la capacité au cours du cyclage de la spinelle LiMn₂O₄ pure (noir), dopée à Al (vert) ou dopée à Al, F (rouge), C/10, entre 3 V et 4,3 V vs Li⁺/Li, LiPF₆ (1,1M) dans un mélange EC/DMC (1:1), d'après Lee et al.¹²

Un autre exemple particulièrement probant est celui du dopage de Li₂MnO₃ par LiF, qui peut conférer une capacité deux fois plus importante à la cellule électrochimique, passant de moins de 100 mAh.g⁻¹ à plus de 200 mAh.g⁻¹ (Figure 8).

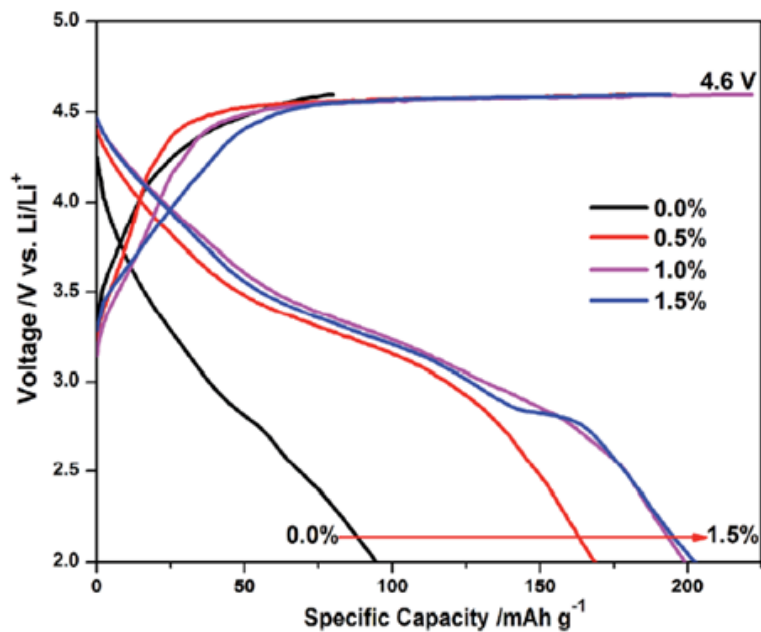


Figure 8 : Profil de charge-décharge de Li₂MnO₃, 1C, entre 2 V et 4,6 V vs Li⁺/Li, LiPF₆ (1M) dans un mélange EC/DEC/EMC (1:1:1), d'après Dong et al.¹³

Chapitre IV – Substitutions chimiques par voie nitrates

Ces performances exceptionnelles sont dues à l'affaiblissement de la liaison Li-O suite à l'insertion de fluor dans la structure, qui induit des lacunes d'oxygène et d'ions Mn^{3+} , réduisant alors la barrière de désintercalation du lithium dans la structure. Le coefficient de diffusion du lithium est alors multiplié par deux.

En revanche, des essais de dopages ont été tentés sur des oxydes comme les Li-rich NMC tels que $0,3Li_2MnO_3-0,7Li[Mn_{0,60}Ni_{0,25}Co_{0,15}]O_{2-x}F_x$ ¹⁴ ou $Li(Li_{0,2}Ni_{0,15}+0,5zCo_{0,10}Mn_{0,55}-0,5z)O_{2-z}F_z$ ¹⁵, et sur certaines phases NMC^{16,17} pour lesquelles ni le potentiel ni la capacité ne s'améliore. Seule la cyclabilité du matériau se révèle bien meilleure, et ce en raison d'une modification en surface des matériaux par LiF, qui renforce l'interface et empêche la dissolution des ions métalliques tout en augmentant la conductivité surfacique grâce à F^- .

Les résultats sont également beaucoup peu probants dans le cas du dopage de V_2O_5 par LiF ¹⁸ et ne permettent pas de dégager une tendance générale de modification de la tension, de la capacité ou encore de la cyclabilité du matériau en fonction du dopage. Ceci pourrait être lié au positionnement du fluor dans cette structure cristalline.

Cet état de l'art permet se rendre compte de l'importance d'un dopage efficace sur les performances électrochimiques d'un matériau d'insertion et montre que le fluor permet d'augmenter le potentiel ou encore d'assurer la stabilité de la capacité lors du cyclage, s'il substitue effectivement un oxygène de la structure. Cependant, il est possible que son rôle ne soit pas toujours d'opérer une substitution chimique à la place de l'oxygène, mais souvent de modifier la surface du matériau, ce qui joue alors seulement sur la cyclabilité du matériau.

Dans la suite de cette étude, nous étudierons donc la substitution totale ou partielle de l'oxygène par le fluor dans la phase $Li_4Cu_4O_2(SO_4)_4$, afin de synthétiser de nouvelles phases plus performantes électrochimiquement.

IV.2.1.2 Protocole expérimental

Afin de réaliser ces substitutions, $(2+x/2) CuSO_4$, $(2-x) Cu(NO_3)_2$, $(2-x/2) Li_2SO_4$ et $(x/2) CuF_2$ ont été broyés puis placés dans un four sous argon à 550°C pendant 48h en incluant une étape de broyage intermédiaire, de manière à obtenir une composition théorique de phase $Li_{4-x}Cu_4O_{2-x}(SO_4)_4F_x$, avec $x = 0 ; 0,2 ; 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 1,75$ et 2.

Chapitre IV – Substitutions chimiques par voie nitrates

Une analyse thermogravimétrique est réalisée sur le mélange $\text{CuSO}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-CuF}_2\text{-Li}_2\text{SO}_4$ entre 40 °C et 800 °C à une vitesse de 10 °C/min, afin de s'assurer que les synthèses peuvent effectivement être réalisées dans les mêmes conditions de température que la synthèse du composé pur, soit 550°C, et qu'aucun des réactifs ne fasse fondre le mélange ni ne soit au contraire trop volatil (**Figure 9**).

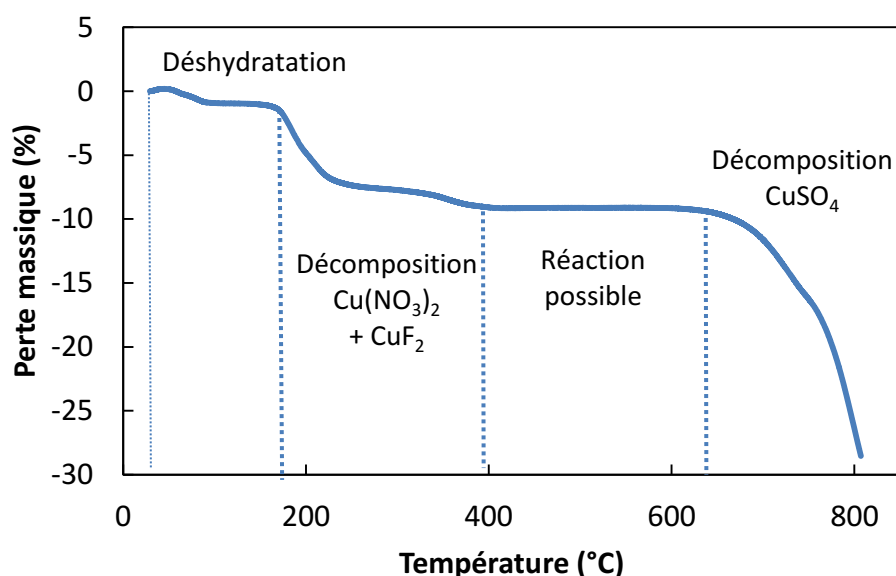
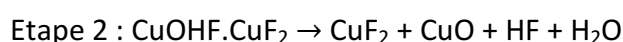
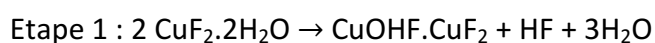


Figure 9 : Analyse thermogravimétrique du mélange $\text{CuSO}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-CuF}_2\text{-Li}_2\text{SO}_4$

La déshydratation du sulfate de cuivre anhydre CuSO_4 légèrement réhydraté est visible jusqu'à environ 180 °C, puis on observe une perte de masse d'environ 8% sur la plage 180 °C-400 °C, probablement due à la décomposition des nitrates de cuivre, couplée à celle accélérée d'une éventuelle très faible partie de CuF_2 . En effet, il a été reporté que CuF_2 se décompose en 2 étapes¹⁹ selon le mécanisme suivant :



Cependant, cette décomposition est pratiquement négligeable et l'hypothèse la plus probable est que la stœchiométrie des réactifs introduits est respectée en fin de synthèse à 550°C.

IV.2.1.3 Caractérisations

Les poudres obtenues pour chaque composition $\text{Li}_{4-x}\text{Cu}_4\text{O}_{2-x}(\text{SO}_4)_4\text{F}_x$, avec $x = 0 ; 0,2 ; 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 1,75$ et 2 ont été analysées par diffraction des rayons X (DRX) (**Figure 10**). Quelle que

soit la valeur de x , nous constatons la présence de pics de diffraction d'une phase de structure très proche de la phase $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ obtenue pour $x=0$. Lorsque x augmente, les pics de cette phase voient néanmoins leur intensité diminuer. On peut également remarquer que plus la valeur de x augmente, plus la quantité de produits secondaires augmente (fiches PDF+ 04-008-0844 : CuSO_4 , : Li_2SO_4 , : CuF_2 , 04-012-8222 : Cu_2OSO_4 , 01-089-2531 : CuO). Concernant la phase Cu_2OSO_4 , elle n'est présente que pour les compositions $x=0,5$, $x=1$ et $x=1,5$.

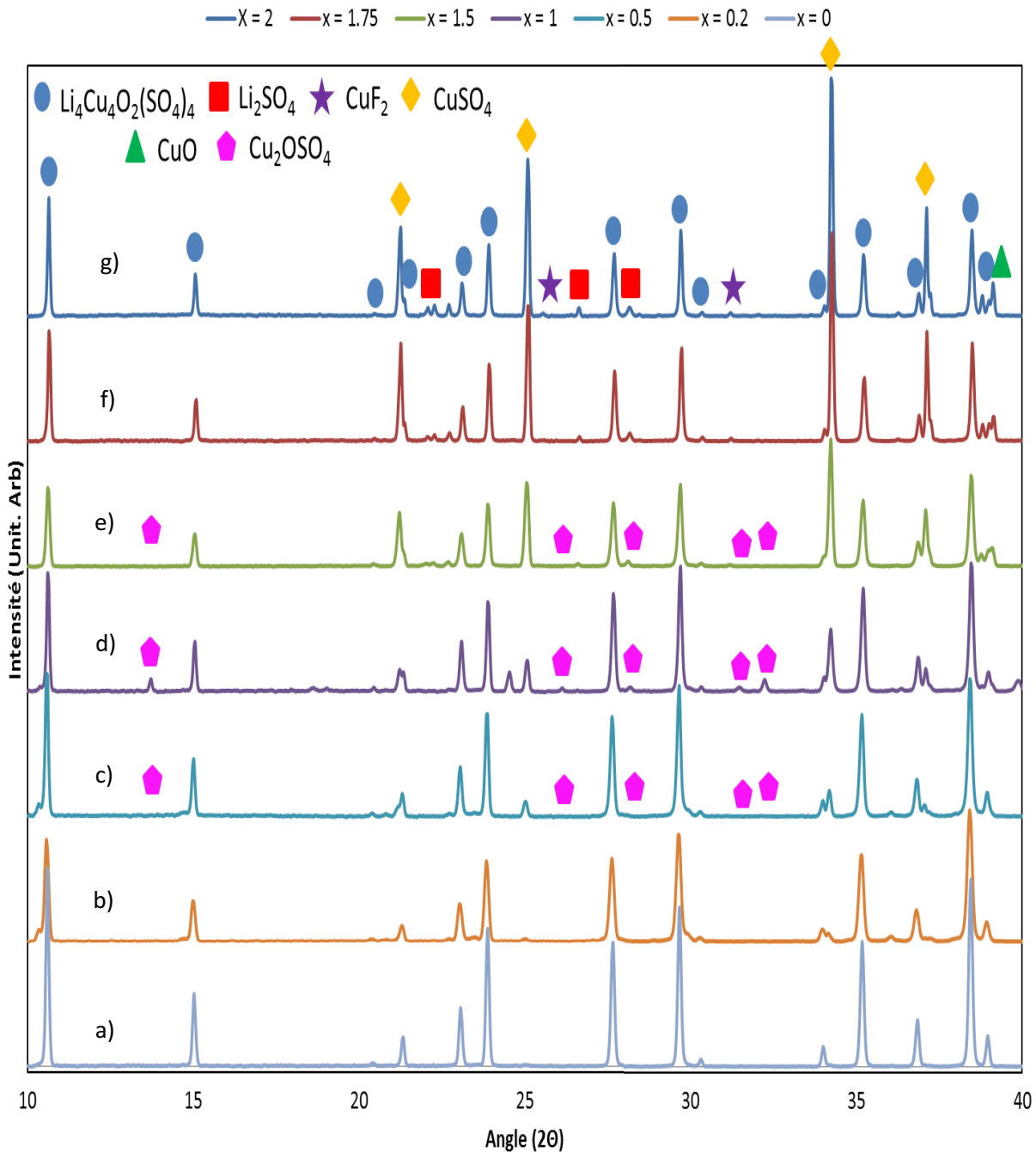


Figure 10 : Diffractogrammes des poudres correspondant aux différentes compositions théoriques $\text{Li}_{4-x}\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4\text{F}_x$, avec $x=0$ (a) ; 0,2 (b) ; 0,5 (c) ; 1 (d) ; 1,5 (e) ; 1,75 (f) et 2 (g).

Chapitre IV – Substitutions chimiques par voie nitrates

La position des pics principaux de la phase proche de $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ en fonction de x est reportée sur la **Figure 10**. Nous n'observons pas de déplacement systématique en angle de ces pics, qui pourrait signaler une déformation liée à l'insertion de fluor dans la structure.

L'affinement des paramètres de maille réalisé 5 fois pour chaque composition théorique avec le logiciel Ufit sur la base des pics communs à la phase $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ confirme des paramètres de maille quasi identiques quelle que soit la valeur de x (**Tableau 1**).

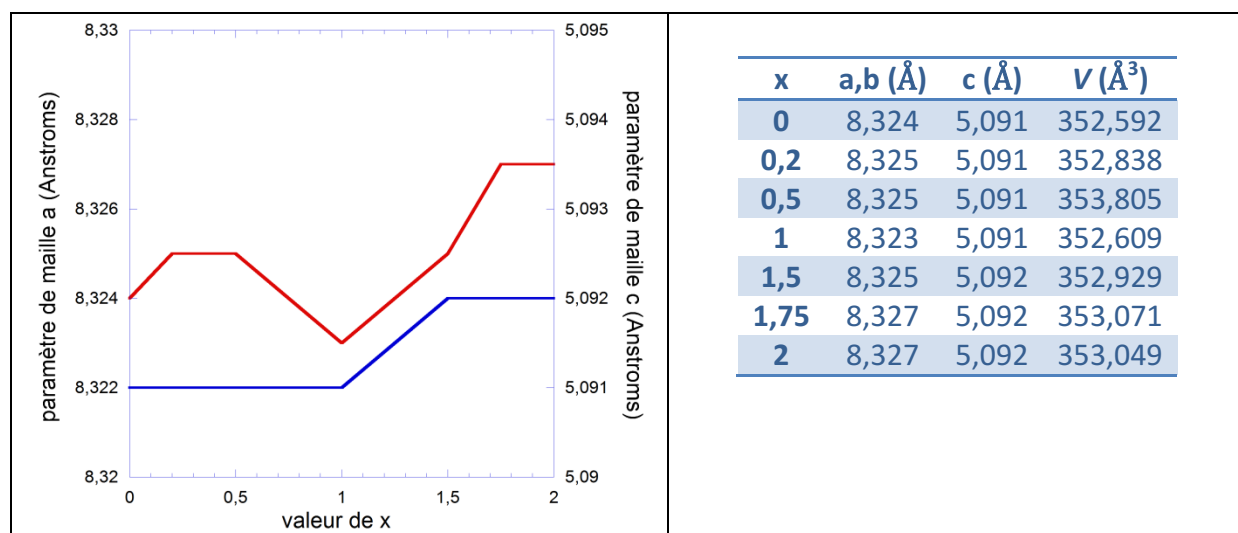
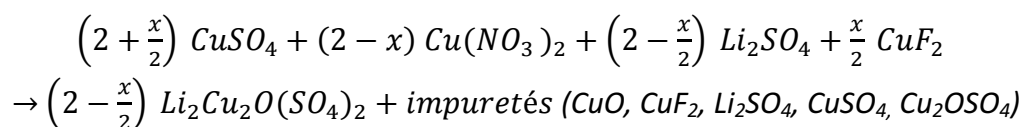


Tableau 1 : Paramètres de maille des différentes compositions théoriques $\text{Li}_{4-x}\text{Cu}_4\text{O}_{2-x}(\text{SO}_4)_4\text{F}_x$, avec x variable.

La structure ne montre donc pas de déformation avec x , traduisant le fait que le fluor ne semble pas s'insérer dans la phase $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$, mais forme sûrement un composé secondaire. Or, plus la quantité initiale de CuF_2 (et donc de x) est élevée, plus les quantités relatives de lithium et d'oxygène introduites sont faibles. De ce fait, lorsque x augmente, la phase $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ doit être obtenue en plus faible quantité, et la quantité d'impuretés augmenter selon le bilan réactionnel suivant :



Selon cette réaction, nous devrions observer une décroissance linéaire de la quantité de $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ lorsque x augmente, avec une quantité divisée par deux entre la composition $x=0$ et $x=2$, l'appareillage utilisé nous permettant d'être quantitatif avec une phase aussi bien définie et présente en grande quantité dans les échantillons. De plus, seule cette phase est électrochimiquement active à haut potentiel.

Chapitre IV – Substitutions chimiques par voie nitrates

Pour vérifier ceci, les différentes hauteurs du premier pic de diffraction à 11° , caractéristique d'une phase proche de $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$, sont rapportées sur la **Figure 11**. L'intensité du pic décroît linéairement jusqu'à atteindre la moitié de sa valeur initiale lorsque x passe de 0 à 2.

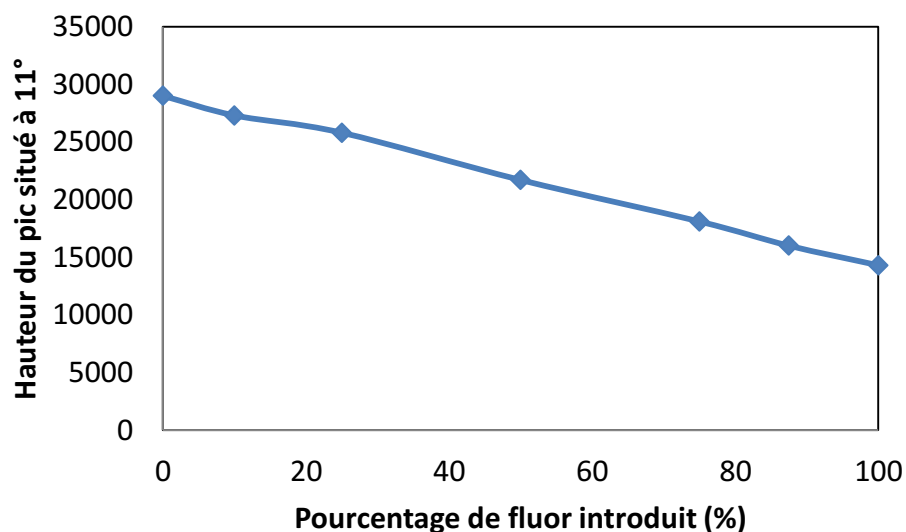


Figure 11 : Hauteur du pic situé à 11° en fonction du pourcentage théorique de fluor introduit

Parallèlement, des études électrochimiques par voltampérométrie cyclique entre 4 V et 5 V vs Li^+/Li , selon le même protocole que pour le composé pur (LP30, $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, mélange 50 % massique de matière active avec du carbone super SC65), ont été menées pour chacune des compositions comprises entre $x=0$ et $x=2$.

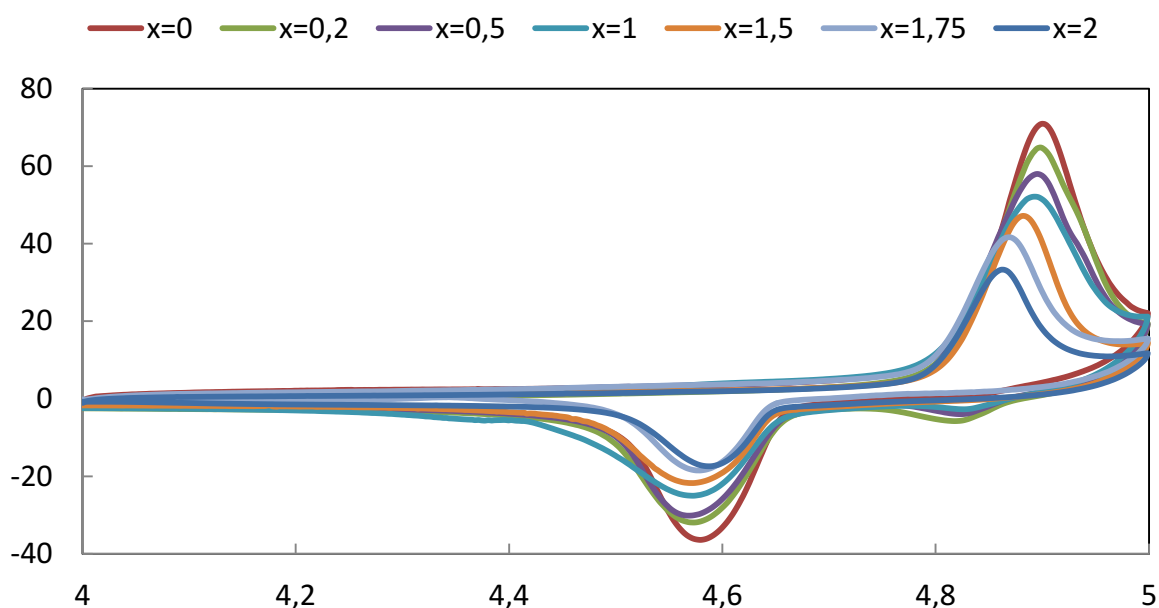


Figure 12 : Voltampérométries cycliques réalisées sur des mélanges carbone SP - $\text{Li}_{4-x}\text{Cu}_4\text{O}_2-x(\text{SO}_4)_4\text{F}_x$ (50%/50% massique) avec x entre 0 et 2, contre du lithium pur dans du LP30 avec un balayage à $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

La **Figure 12** montre pour chacune des compositions, un comportement d'oxydoréduction tout à fait similaire à celui de la phase pure, avec un pic d'oxydation à 4,9 V vs Li⁺/Li et un pic de réduction majoritaire vers 4,6 V vs Li⁺/Li. Cependant, les pics d'oxydation et de réduction lors de la charge et de la décharge diminuent lorsque la valeur de x augmente. Les aires sous ces pics ont été calculées puis reportées sur la **Figure 13**.

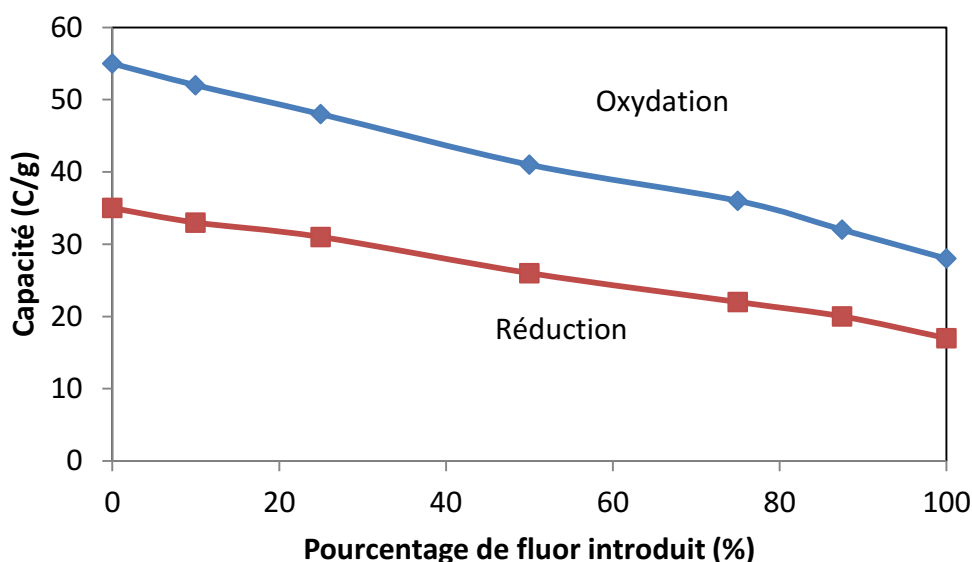


Figure 13 : Capacités (oxydation et réduction) lors du premier cycle de voltampérométrie cyclique de $\text{Li}_{4-x}\text{Cu}_4\text{O}_{2-x}(\text{SO}_4)_4\text{F}_x$ en fonction du pourcentage de fluor introduit

Pour la composition $x=0$, dont l'analyse par DRX montre que la phase électrochimiquement active $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ est obtenue pure, la capacité massique atteint environ 55 C.g^{-1} , soit 15 mAh.g^{-1} . Pour la composition $x = 2$, la voltampérométrie cyclique fournit une valeur de capacité massique d'environ 28 C.g^{-1} , soit 8 mAh.g^{-1} . La capacité est donc divisée par deux entre les deux poudres, ce qui est en accord avec la réaction proposée ainsi qu'avec l'évolution de l'intensité des pics de diffraction.

Les 50 % de réactifs résiduels n'étant pas électrochimiquement actifs, il est cohérent d'observer pour $x=2$ une diminution de moitié de la capacité massique par rapport à la phase pure, et l'évolution linéaire pour les compositions intermédiaires.

N'arrivant pas à former les phases voulues, nous nous sommes inspirés de la littérature pour tester des valeurs de dopage encore plus faibles ($< 1 \%$) et changer de précurseur en remplaçant CuF_2 par LiF et ainsi synthétiser des phases de composition théorique $\text{Li}_{4+x}\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4\text{F}_x$. La conclusion est cependant la même, le fluor ne s'insère pas dans la phase, que l'on forme (en plus d'impuretés correspondant aux réactifs n'ayant pas réagi) et qui voit ses propriétés chimiques par conséquent non modifiées. Un autre genre de substitution est alors mis en place afin d'essayer de faciliter la mobilité des ions lithium.

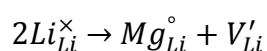
Chapitre IV – Substitutions chimiques par voie nitrates

On espère alors que cette éventuelle mobilité accrue permettra aux ions Li^+ de sortir plus facilement de la structure, augmentant ainsi la capacité du matériau.

Par contre il semble que la présence de fluorures joue le rôle d'un accélérateur pour la formation de la phase $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ probablement en agissant comme un fondant.

IV.2.2 Substitution de Li^+ par Mg^{2+} : vers une phase $\text{Li}_{4-2x}\text{Mg}_x\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$

Il s'agit ici d'effectuer la substitution partielle du lithium par du magnésium, de rayons ioniques très proches ($r_{\text{Li}^+} = 76 \text{ pm}$, $r_{\text{Mg}^{2+}} = 72 \text{ pm}$)²⁰ mais de degré d'oxydation deux fois plus élevé pour le magnésium, ce qui pourrait être compensé par des lacunes dans les sites occupés par le lithium dans le matériau $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$:



IV.2.2.1 Etat de l'art sur l'effet du magnésium dans les structures de composés d'insertion du lithium

L'objectif de cette étude n'est pas de mettre au point des batteries Mg-ion, bien qu'une recherche bibliographique préalable nous ait permis de vérifier que le magnésium pouvait également s'insérer dans des structures similaires à celles des cellules Li-ion, i.e. des oxydes de métaux de transition^{21,22,23} et des phases polyanioniques^{24,25,26}.

Il est en effet également possible de trouver dans la littérature des exemples où le magnésium améliore les performances électrochimiques d'électrodes positives d'accumulateurs Li-ion.

Une première approche est de revêtir la surface des particules actives avec une couche d'oxyde de magnésium MgO, ce qui a pour effet d'améliorer la tenue en capacité lors du cyclage. Ceci a été testé sur des oxydes lamellaires comme LiCoO_2 ^{27,28} ou $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ ^{29,30,31}, des spinelles LiMn_2O_4 ³² ou encore des phases polyanioniques $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ³³. Comme avec les fluorures, ce revêtement permettrait surtout d'empêcher la dissolution des ions métalliques³⁴.

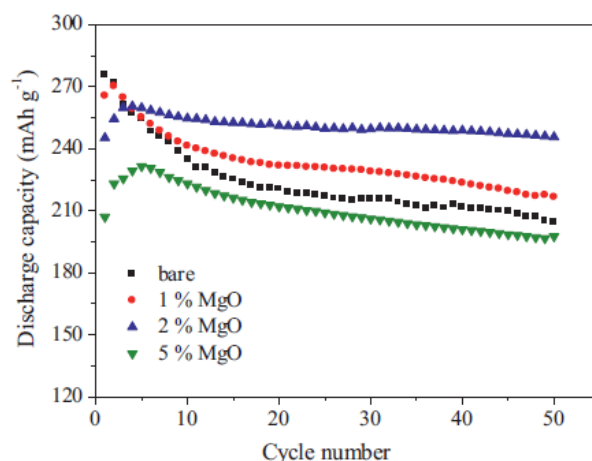


Figure 14 : Capacité au cours du cyclage de $\text{Li}(\text{Li}_{0,2}\text{Mn}_{0,54}\text{Ni}_{0,13}\text{Co}_{0,13})\text{O}_2$ selon l'épaisseur du revêtement de MgO appliqué, 0,1 mV/s, entre 2 V et 4,8 V vs Li^+/Li , LiPF_6 (1M) dans un mélange EC/DMC (1:1), d'après Shi et al.³⁵

Sur la **Figure 14**, on observe effectivement une capacité plus élevée lorsque le revêtement de MgO (qui est appliqué par mélange de la matière active avec du nitrate de magnésium puis traitement thermique) est de 1% ou 2%, la tenue lors du cyclage étant optimale pour une valeur de 2%.

Plus proche du type de synthèse que nous souhaitons réaliser, des dopages au magnésium ont été tentés sur des matériaux classiques comme le NMC (**Figure 15**) ou des structures dérivées de LiNiO_2 (**Figure 16**). On peut insérer seulement de très faibles quantités de magnésium dans cette structure (quelques pourcents).

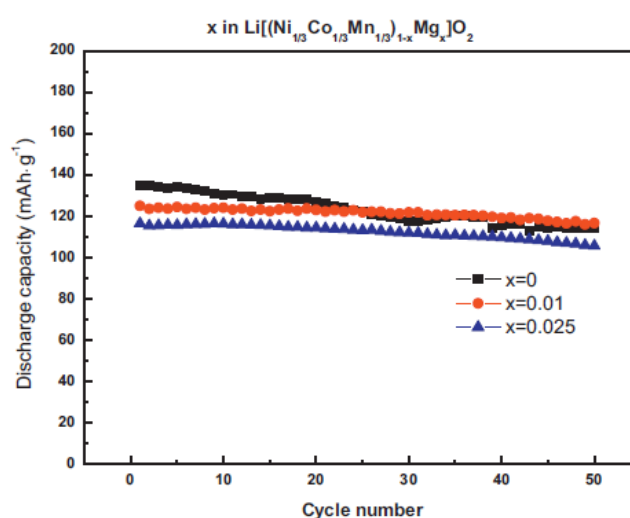


Figure 15 : Evolution de la capacité au cours du cyclage de $\text{Li}((\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_2$, 0,2 C, entre 2,7 V et 4,3 V vs Li^+/Li , LiPF_6 (1M) dans un mélange EC/DMC (1:1), d'après Weng et al.³⁶

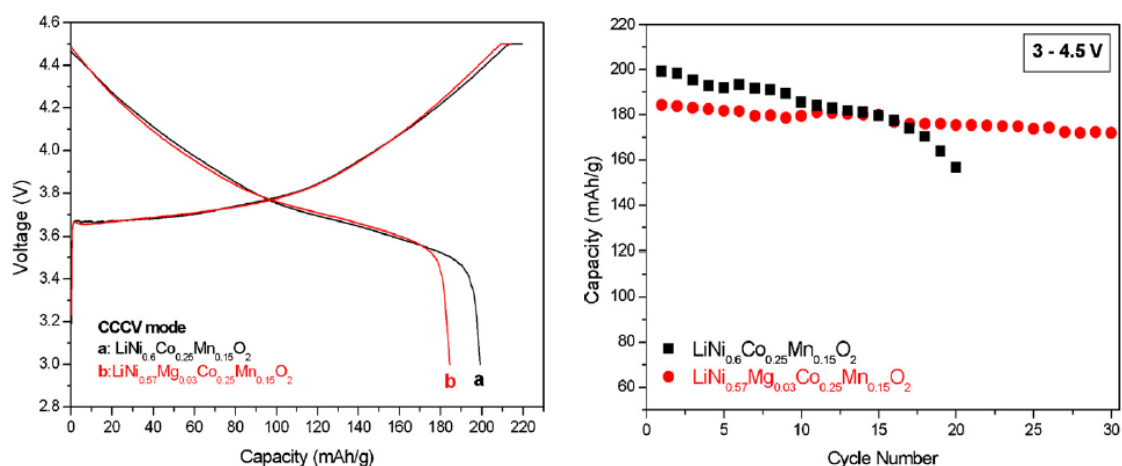


Figure 16 : Courbes en galvanostatique et évolution au cours du cyclage de la capacité de $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,15}\text{Co}_{0,025}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0,57}\text{Mg}_{0,03}\text{Mn}_{0,15}\text{Co}_{0,025}\text{O}_2$, C/10 entre 3 V et 4,5 V vs Li^+/Li , LiPF_6 (1M) dans un mélange EC/DMC (1:2), d'après Liao et al.³⁷

Sur ces exemples, l'ajout de magnésium évite une chute trop importante de la capacité lors du cyclage, comme cela est le cas avec le revêtement de MgO. En revanche, la capacité initiale n'est pas augmentée, elle s'en trouve au contraire affectée.

D'autres expériences peu concluantes ont également été menées sur LiCoO_2 ³⁸ et LiNiO_2 ³⁹, mais aucune information concernant des phases polyanioniques n'a été dévoilée.

En ce qui concerne le spinelle $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, le dopage de magnésium à hauteur de 5% confère par contre une cyclabilité plus importante pour une capacité de 120 mAh.g^{-1} , proche des 148 mAh.g^{-1} théoriques⁴⁰, grâce à l'obtention de particules de plus faible taille.

Ces recherches nous indiquent donc trois éléments fondamentaux, à savoir que le magnésium peut être inséré réversiblement dans des structures hôtes selon le même principe que les accumulateurs Li-ion, que ces structures sont proches entre les deux systèmes et que le dopage au magnésium permet une modification des propriétés électrochimiques d'une matière active, même si cela semble être plus de l'ordre de la tenue en capacité lors du cyclage que de l'augmentation de cette capacité. Ceci est dû au fait que le magnésium a tendance à occuper les sites d'un métal de transition et non pas les sites du lithium, comme nous souhaitons le faire. Les synthèses permettront donc de savoir si le magnésium peut jouer un rôle sur la phase $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ et s'il peut s'insérer dans un des sites du lithium afin d'en augmenter la mobilité.

IV.2.2.2 Protocole expérimental

Pour réaliser cette substitution, 2 CuSO_4 , 2 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, (2-x) Li_2SO_4 et x MgSO_4 ont été broyés puis placés dans un four sous air à 550 °C pour 48h en incluant une étape de broyage

intermédiaire de manière à obtenir une composition théorique de phase $\text{Li}_{4-2x}\text{Mg}_x\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$, avec $x = 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8$ et 1.

La **Figure 17** montre l'analyse thermogravimétrique du mélange équimolaire de tous ces réactifs. Outre la déshydratation des sulfates de cuivre de l'ordre de 10%, les nitrates de cuivre se décomposent jusqu'à 400°C puis un plateau est atteint, où une réaction est alors envisageable. Cette analyse est sensiblement identique à celle du mélange $\text{CuSO}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-Li}_2\text{SO}_4$, avec des températures de décomposition sensiblement supérieures, ce qui est dû à la présence de sulfates de magnésium dans le mélange.

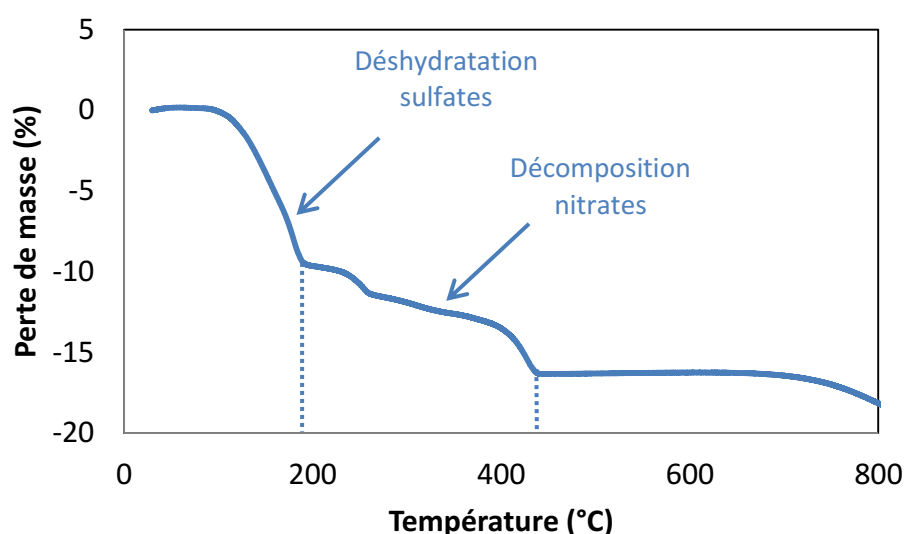


Figure 17 : Analyse thermogravimétrique du mélange $\text{CuSO}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4$

IV.2.2.3 Diffraction des rayons X et voltampérométries cycliques

Après analyse DRX (**Figure 18**), il est une nouvelle fois possible d'observer que les pics correspondant à la phase initiale diminuent avec l'ajout de magnésium, comme cela avait été le cas pour la substitution au fluor, tandis que des impuretés sont de plus en plus présentes (fiches PDF+ 04-009-4328 : $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$, 04-007-5102 : MgSO_4 , 04-012-8222 : Cu_2OSO_4 , 04-014-0288 : MgO , 04-008-7750 : CuO). Pour les faibles valeurs de x en revanche ($x < 0,2$), les intensités sont relativement similaires et aucune impureté n'est visible, ce qui nous amène à penser qu'une solution solide s'est formée et qu'une partie du magnésium peut effectivement avoir été insérée dans le matériau.

Chapitre IV – Substitutions chimiques par voie nitrates

Afin de valider cette hypothèse, les paramètres de maille ont une nouvelle fois été calculés et reportés sur le **Tableau 2**, mais aucune variation significative ne permet de confirmer l'hypothèse d'une insertion du magnésium dans la maille.

x	a,b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
0	8,324	5,091	352,592
0,1	8,325	5,091	352,841
0,2	8,325	5,092	353,822
0,3	8,324	5,091	352,597
0,4	8,325	5,091	352,929
0,6	8,327	5,092	353,071
0,8	8,326	5,092	353,017
1	8,325	5,091	353,814

Tableau 2: Paramètres de maille des différentes compositions théoriques



En réalisant des tests de voltampérométrie cyclique sur ces différentes poudres (**Figure 19**), on remarque que les pics en oxydation et en réduction autour de 4,7 V disparaissent pour $x \geq 0,4$, ce qui témoigne d'une incapacité des matériaux synthétisés à extraire et insérer du lithium. Pourtant, pour $x = 0,4$ par exemple, les pics de diffraction de la phase $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$, électrochimiquement active vis-à-vis de l'extraction / insertion du lithium, sont encore bien présents : il devrait donc être possible observer l'oxydation et la réduction associées à ces phénomènes lors du cyclage de la demi-cellule. Il se peut donc que des interactions électrostatiques créées par les réactifs résiduels à la surface du matériau empêchent la mobilité du lithium, entraînant une inhibition lors des cycles de charge et de décharge.

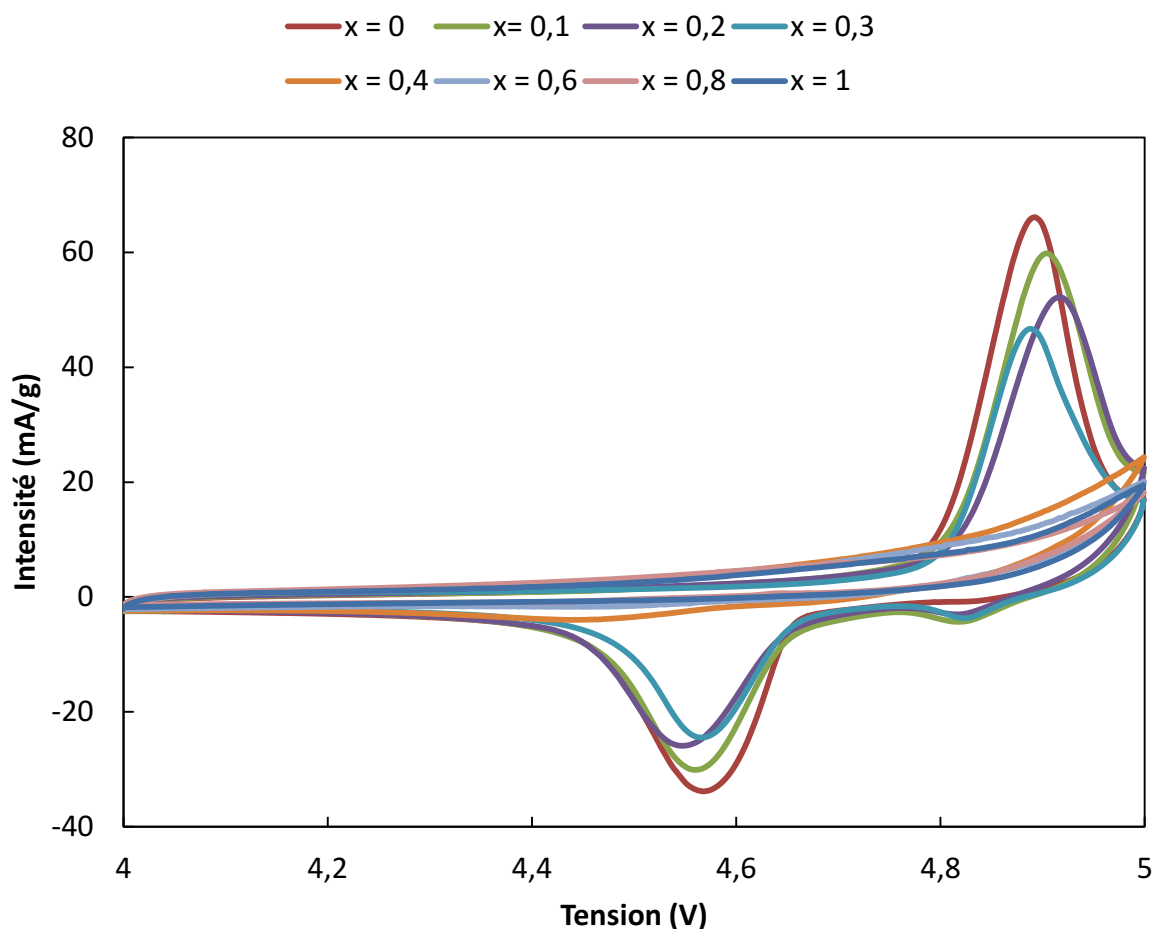


Figure 19 : Voltampérométries cycliques réalisées sur des mélanges carbone SP - $\text{Li}_{4-2x}\text{Mg}_x\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ (50 %/50 % massique) avec x entre 0 et 1, contre du lithium pur dans du LP30 avec un balayage à $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

IV.2.2.4 Etudes d'impédance

L'introduction de magnésium ayant vraisemblablement changé les propriétés de conduction ionique du matériau, une étude est alors menée à différentes températures par spectroscopie d'impédance sur les poudres $x = 0$ et $x = 1$ compressées sous forme de pastille, électriquement assimilables à un circuit parallèle (R,C) avec en série la capacité représentant les électrodes en argent qui bloquent les ions Li^+ (Figure 20).

Cette étude a été réalisée pour des températures supérieures à $200 \text{ }^\circ\text{C}$ afin d'éviter que les mesures de conductivité ne soient dues à la présence résiduelle de molécules d'eau adsorbées sur la pastille. Le système peut être modélisé de la manière suivante : la résistance mesurée ($R_{\text{mesurée}}$) correspond à la mise en parallèle de deux résistances, la résistance de l'échantillon ($R_{\text{matériau}}$) et la résistance parasite (R_{parasite}). Pour des températures inférieures à environ $225 \text{ }^\circ\text{C}$, on mesure une résistance totale qui correspond principalement

à la résistance parasite (environ $1,6 \cdot 10^6 \Omega$) et qui masque la résistance réelle de la pastille ($R_{\text{matériau}} \gg R_{\text{parasite}}$ donc $\frac{1}{R_{\text{mesurée}}} = \frac{1}{R_{\text{matériau}}} + \frac{1}{R_{\text{parasite}}} \cong \frac{1}{R_{\text{parasite}}}$). Quand la température augmente, les pastilles deviennent de plus en plus conductrices et les mesures de résistance des échantillons deviennent alors exploitables.

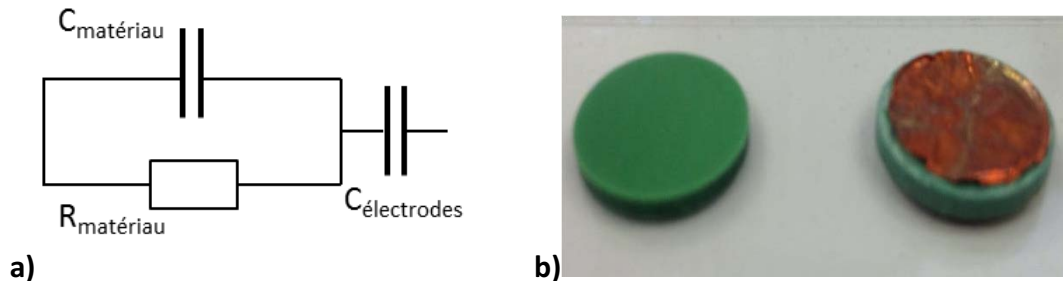


Figure 20 : a) Circuit théorique modélisant le montage expérimental lors de la mesure de la conductivité des matériaux analysés
b) Pastilles analysées, avec ou sans électrode de cuivre métallique

Pour un dipôle (R,C) en parallèle, l'admittance est calculée selon la formule suivante :

$$Y = \frac{1}{R} + jC\omega = \frac{1 + jRC\omega}{R}$$

L'impédance est ensuite donnée par la formule :

$$Z = \frac{R(1 - jRC\omega)}{(1 + jRC\omega)(1 - jRC\omega)} = \frac{R}{(1 + R^2C^2\omega^2)} - j \frac{R^2C\omega}{(1 + R^2C^2\omega^2)} = Z' - jZ''$$

On vérifie alors que :

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2$$

Ce qui est l'équation d'un cercle de rayon $R/2$. Le sommet du demi cercle correspond à $\text{Re}(Z) = -\text{Im}(Z)$, soit $\omega = \omega_0 = 1/RC = 1/\tau_0$ avec τ_0 le temps de relaxation du système.

Pour des températures supérieures à 225°C , l'exploitation des diagrammes de Nyquist pour les pastilles du composé $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ ($x=0$) et du composé avec 50% de magnésium introduit ($x=1$) (**Figure 21**), révèle le caractère isolant des pastilles à faible température, avec une conductivité plus faible pour le produit au magnésium (**Tableau 3** et **Tableau 4**).

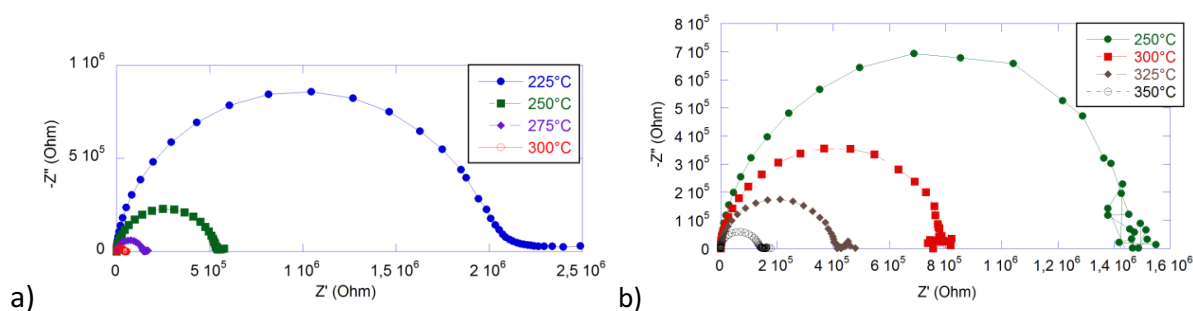


Figure 21 : Spectres d'impédance d'une pastille de $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ entre 225°C et 300°C (a) et d'une pastille de $\text{Li}_{4-2x}\text{Mg}_x\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$, avec $x=1$ entre 250°C et 350°C (b).

T (K)	R (Ω)	$\omega_0 (s^{-1})$	C (F)	$\sigma (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	ϵ
498	2.10^6	1687	$3,0.10^{-10}$	$1,4.10^{-8}$	91
523	$5,5.10^5$	1159	$2,5.10^{-10}$	$5,0.10^{-8}$	77
548	$1,5.10^5$	3732	$2,8.10^{-10}$	$1,8.10^{-7}$	88
573	$3,5.10^4$	16103	$2,2.10^{-10}$	$6,2.10^{-7}$	69

Tableau 3 : Valeurs de la résistance, fréquence de résonance, capacité, conductivité et permittivité de la phase $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ à différentes températures

Extrapolée à température ambiante, la moins bonne conductivité du composé au magnésium pourrait être expliquée par un défaut de porteurs de charge (Li^+) et par l'encombrement des chemins de diffusion dû à la présence d'impuretés, ce qui pourrait expliquer en partie son incapacité à insérer et extraire correctement le lithium, comparé à $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$.

T (K)	R (Ω)	$\omega_0 (s^{-1})$	C (F)	$\sigma (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	ϵ
523	$1,5.10^7$	3028	$2,2.10^{-11}$	$2,0.10^{-9}$	57
573	$1,6.10^6$	865	$1,2.10^{-10}$	$1,9.10^{-9}$	39
598	$5,3.10^5$	1552	$1,9.10^{-10}$	$5,5.10^{-8}$	64
623	$1,7.10^5$	4999	$1,9.10^{-10}$	$1,8.10^{-7}$	64

Tableau 4 : Valeurs de la résistance, fréquence de résonance, capacité, conductivité et permittivité de la composition théorique $\text{Li}_{4-2x}\text{Mg}_x\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ pour $x = 1$ à différentes températures.

L'exploitation de la loi d'Arrhenius pour la conductivité $\sigma(T) = nq \frac{A}{T} e^{-\frac{Ea}{kT}}$ pour des températures supérieures à 225 °C permet alors d'estimer pour ces matériaux une énergie d'activation d'environ 1,3 eV (valeur absolue de la pente de la courbe représentative de $\ln(\sigma.T) = f(1/T)$) (Figure 22), résultat classique pour de la conductivité ionique, et environ 5 fois supérieur aux valeurs d'énergie d'activation électronique que l'on peut trouver pour des

matériaux classiques d'électrodes positives comme $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($E_a = 0,3 \text{ eV}$)⁴¹. Un revêtement de carbone conducteur pourrait alors être envisagé afin d'augmenter la conductivité électronique de nos matériaux d'électrode positive.

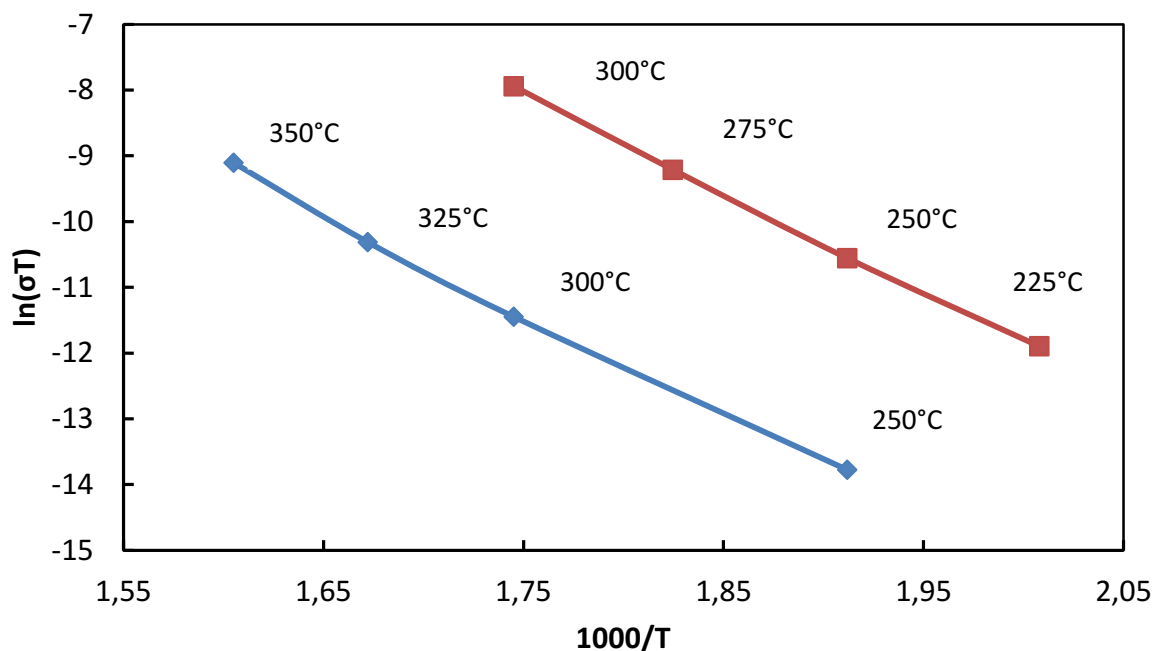


Figure 22 : Courbes d'Arrhénius de $\ln(\sigma T)$ en fonction de l'inverse de la température pour $\text{Li}_{4-2x}\text{Mg}_x\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ (rouge : $x=0$; bleu : $x=1$).

Cette étude d'insertion de magnésium dans la phase électrochimiquement active $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ semble montrer que l'environnement des ions Li^+ a été modifié, empêchant un quelconque échange lorsque x est supérieur à 0,3. Pour des faibles valeurs de x cependant, bien que le matériau puisse toujours insérer du lithium à haut potentiel, l'étude des paramètres de maille semble indiquer que le magnésium ne s'est pas inséré dans la structure. La voie solide ne semble pas adaptée afin d'insérer cet élément, favorisant les phases plus stables par diffusion, et cette étude serait envisageable en passant pas d'autres voies de synthèse à basse température comme les voies en solution.

IV.3 Vers des matériaux au sodium

Comme cela a été évoqué dans le premier chapitre, les recherches sur de nouvelles phases insérant réversiblement du sodium sont de plus en plus nombreuses, en raison du potentiel économique et des ressources extrêmement abondantes de sodium à la surface de la Terre. Ces matériaux hôtes peuvent eux-mêmes contenir du lithium ou du sodium, en raison du rayon ionique plus élevé du sodium.

Ici encore, les buts sont multiples, l'idéal étant non seulement de pouvoir insérer réversiblement du sodium dans une phase au sodium, mais également en ce qui concerne le système Li-ion, de pouvoir améliorer la mobilité des ions lithium en venant insérer des ions plus volumineux qui offriraient plus d'espace au niveau des chemins de diffusion ($r_{\text{Na}^+} = 102$ pm), tel que cela a été tenté précédemment avec le magnésium.

IV.3.1 Etat de l'art sur les phases polyanioniques au sodium

Le chapitre I fait état de systèmes électrochimiques Na-ion permettant de faire cycler du sodium Na^+ entre deux électrodes de manière similaire aux accumulateurs Li-ion. Les matériaux d'électrode positive sont très proches, voire similaires à ceux utilisés pour le lithium : on y trouve des oxydes de métaux de transition ainsi que des phases polyanioniques.

Parmi ces dernières, on trouve des phosphates ou dérivés tels que $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ ⁴², $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{OH}$ ⁴³, $\text{Na}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ ⁴⁴ ou encore $\text{Na}_2\text{VP}_2\text{O}_7\text{O}^{45}$, dans des structures proches de leur équivalent au lithium. A noter le cas de $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ utilisé dans des systèmes hybrides⁴⁶, i.e. comportant un matériau d'électrode au sodium en y faisant cycler du lithium.

En ce qui concerne les sulfates, on trouve la jarosite $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ⁴⁷, des fluorosulfates hydratés^{48,49} ainsi que des bisulfates hydratés de type $\text{Na}_2\text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^{50,51}, mais l'une des avancées majeures dans le domaine des batteries Na-ion est la découverte de fluorosulfates de sodium de type NaMSO_4F ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cu}$)⁵² par Barpanda et al.⁵³ et particulièrement NaFeSO_4F atteignant un potentiel d'insertion proche de 4 V vs Li^+/Li .

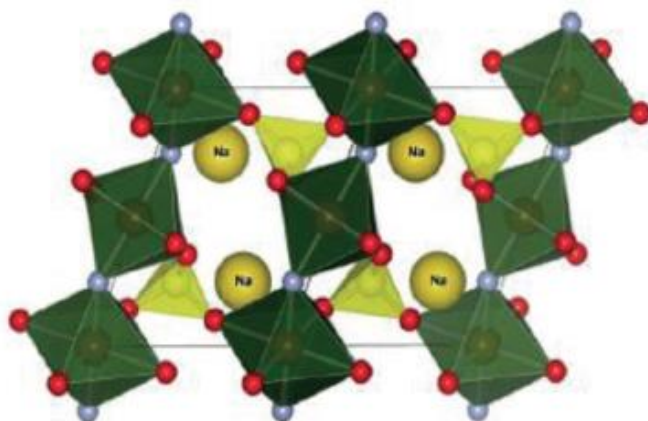


Figure 23 : Structure de NaFeSO_4F , d'après Barpanda et al.⁵⁴ Les octaèdres FeO_4F_2 sont en vert foncé, les tétraèdres SO_4 en vert clair et le sodium en jaune.

Chapitre IV – Substitutions chimiques par voie nitrates

Les paramètres de maille de ces différentes phases de type maxwellite sont directement fonction du rayon ionique du métal de transition étudié, sauf dans le cas du cuivre, et ce en raison de l'effet Jahn-Teller de Cu^{2+} distordant les octaèdres CuO_4F_2 .

L'autre matériau à signaler est l'alluaudite $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$, qui présente également de belles performances électrochimiques, délivrant une capacité d'environ 100 mAh.g^{-1} , pour une tension moyenne d'intercalation de $3,8 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$.

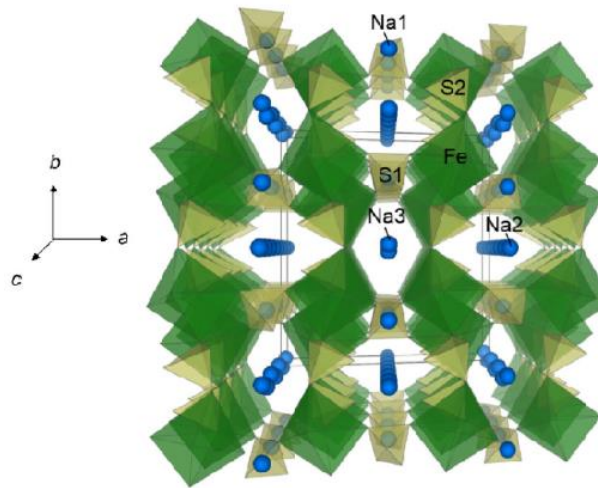


Figure 24 : Structure de l'alluaudite $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$, d'après Oyama et al.⁵⁵ Les octaèdres FeO_6 apparaissent en vert foncé, les tétraèdres SO_4 en vert clair et les sodium en bleu.

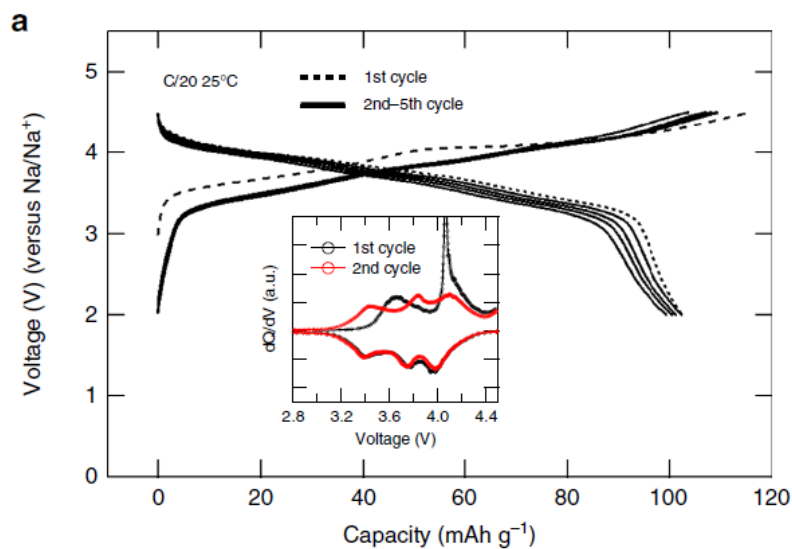


Figure 25 : Performances électrochimiques de $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, C/20, entre 2 V et 4,5 V vs Na^+/Na , d'après Barpanda et al.⁵⁶

Ces recherches montrent qu'il est envisageable de trouver une phase similaire à $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ comportant du sodium et intéressante d'un point de vue électrochimique, étant donné les très bonnes performances obtenues dans le cas des sulfates de métaux de

transition sur des systèmes au lithium comme sur ceux au sodium. Néanmoins, il faut prendre en compte un paramètre important qui est la taille des sites de Li^+ et de Na^+ dans chacune de ces phases, qui rend possible des analogues entre phase au sodium et phase au lithium. Si les sites du lithium sont trop petits, aucun analogue au sodium ne pourra être synthétisé.

Dans ce travail, on cherche donc à savoir s'il est possible de synthétiser la phase $\text{Na}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ par voie solide, ce qui semble difficile sans avoir recours à des liquides ioniques ou à des méthodes de synthèse en solution, puis l'on cherchera dans le même temps à insérer des ions Na^+ dans la phase $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ afin d'augmenter la taille des canaux du lithium, en espérant que cela favorise leur mobilité.

IV.3.2 Protocole expérimental

Afin de réaliser cette substitution, CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ($1-x/2$) Li_2SO_4 et $x/2$ Na_2SO_4 ont été broyés et placés dans un four sous air à 550°C pour 48h en incluant une étape de broyage intermédiaire de manière à obtenir une composition théorique de phase $\text{Li}_{4-x}\text{Na}_x\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$, avec $x=0$; $x=1$; $x=2$; $x=3$ et $x=4$.

Une analyse thermogravimétrique a été réalisée avec une vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (**Figure 26**).

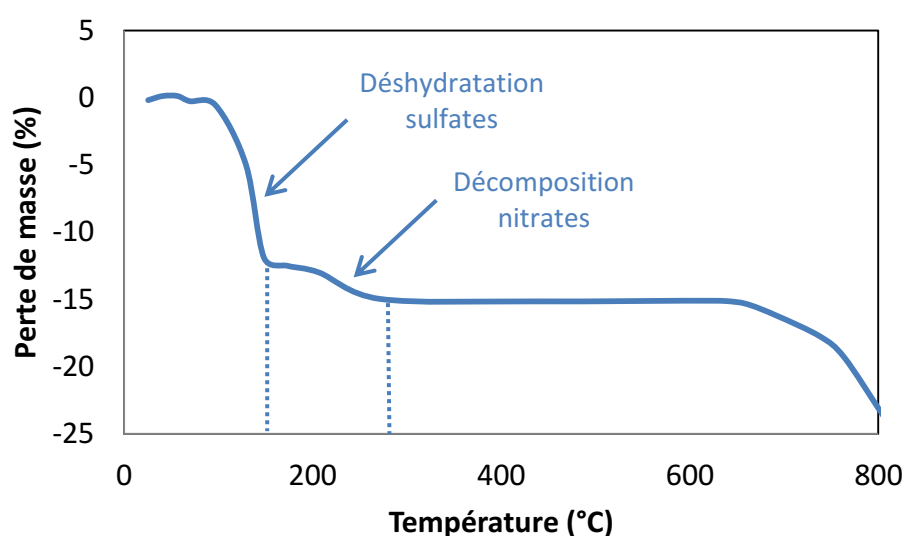


Figure 26: Analyse thermogravimétrique du mélange équimolaire $\text{CuSO}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$

Une température de 550°C semble toujours adaptée afin de réaliser les synthèses, le sulfates de sodium ne semblant pas agir comme fondant (température de fusion : 884°C).

IV.3.3 Analyses et discussion

L'analyse DRX des poudres obtenues pour différentes compositions (**Figure 27**) montre qu'à forte teneur en sodium dans les précurseurs ($x > 2$), on forme par chauffage la phase $\text{Na}_6\text{Cu}_3\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ (00-020-1098). Les précurseurs Na_2SO_4 (04-010-9105), Li_2SO_4 (04-016-1369) et CuO (01-089-5899) sont présents également, de même que LiNaSO_4 (04-012-6178) mais pas de nouvelle phase au sodium, bien que quelques pics soient difficilement identifiables. La phase $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ est également absente.

Dans le cas de $x=1$, on forme encore un peu de la phase $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ ainsi qu'une phase qui semble nouvelle, dont les pics sont proches de ceux de la phase initiale. Cependant, malgré plusieurs études en temps et en température, nous n'avons pas réussi à isoler cette phase pure et elle n'a donc pas pu être caractérisée.

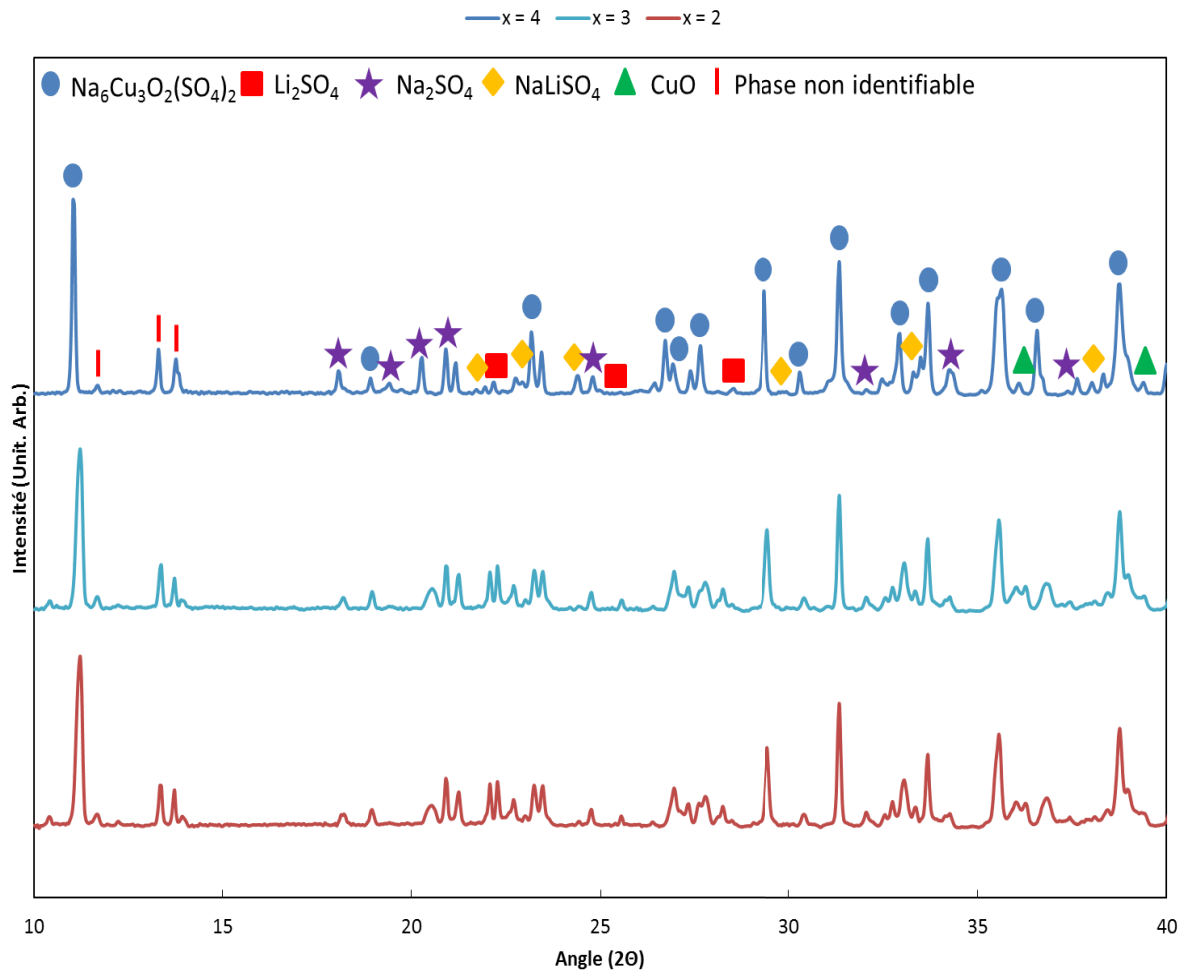


Figure 27 : Diffractogrammes des poudres de composition théorique $\text{Li}_{4-x}\text{Na}_x\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ pour $x= 2, 3$ et 4

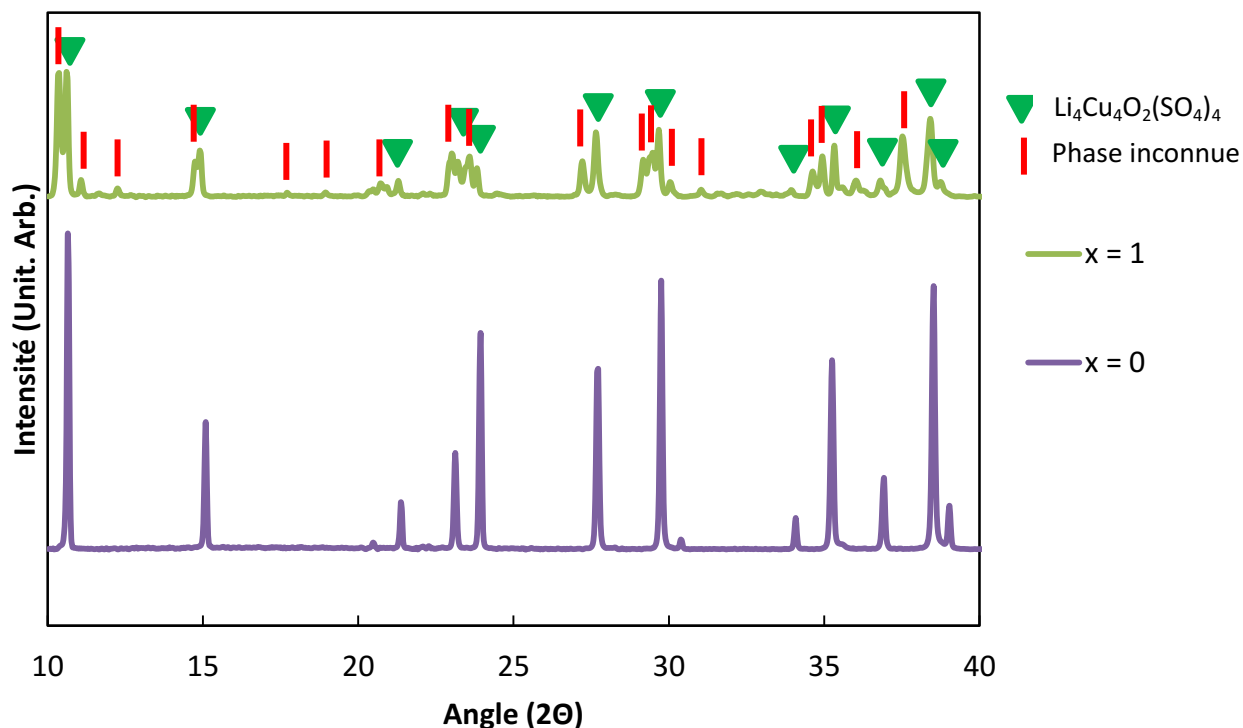


Figure 28 : Diffractogrammes des poudres de composition théorique $\text{Li}_{4-x}\text{Na}_x\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ pour $x = 0$ et $x = 1$

Afin de poursuivre ou non les recherches sur cette phase, une voltampérométrie cyclique a néanmoins été effectuée en demi-cellule face à du sodium (NaClO_4 dans EC/DMC (1 : 1)) puis une autre face au lithium, la seule activité électrochimique observée correspondant au cyclage face au lithium et émanant de la présence de $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ synthétisé (Figure 29).

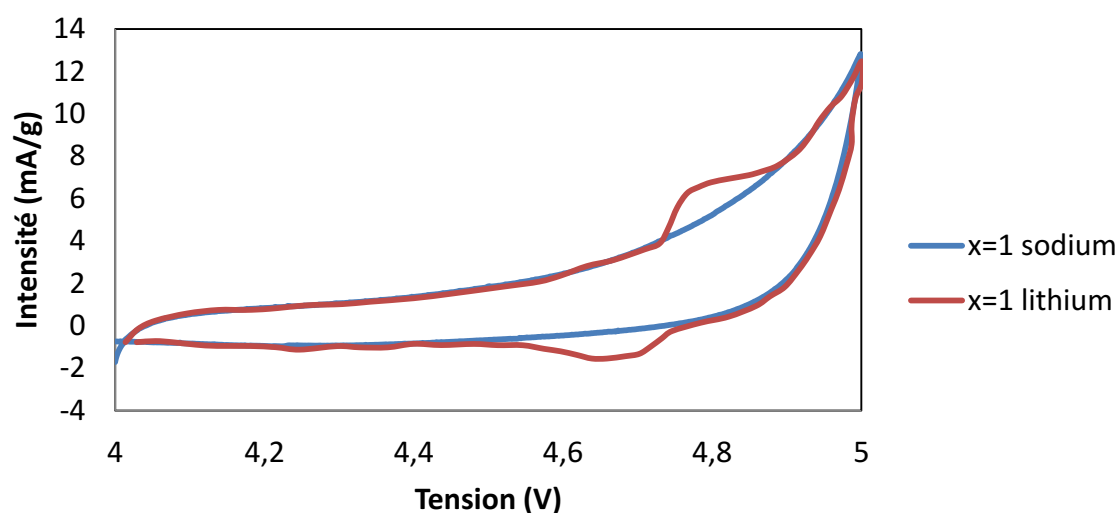


Figure 29 : Voltampérométrie cyclique de la composition théorique $x=1$ vs Na^+/Na (en bleu) et vs Li^+/Li (en rouge), 0,1 mV/s entre 4 V et 5 V

Ceci montre que l'éventuelle phase au sodium formée n'est pas électrochimiquement active face au sodium, tout au moins à haut potentiel pour le couple $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$. Un travail plus complet serait à effectuer afin d'isoler cette phase si elle est effectivement nouvelle, afin de la caractériser structuralement.

Le même travail a été effectué sur l'échantillon $x = 0$, à savoir une voltampérométrie cyclique face au sodium métallique, afin de voir si cette phase permettait l'insertion électrochimique du sodium, ce qui n'est pas non plus le cas, même à plus bas potentiel.

Ces travaux sur l'insertion de sodium dans la phase ont montré que cette dernière se décompose avec un taux de sodium croissant pour ne plus former que des composés électrochimiquement inactifs, tant face au sodium que face au lithium.

Une phase non identifiée dans le cas d'une faible substitution de sodium serait à examiner de plus près, bien que celle-ci ne semble pas non plus présenter d'activité électrochimique.

IV.5 Conclusion

Les recherches effectuées dans ce chapitre ont porté sur des tentatives de substitution d'éléments chimiques au sein de la phase $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$, avec pour objectif d'améliorer les performances électrochimiques de ce matériau et en particulier d'améliorer la faible capacité observée, qui ne permet pas de profiter pleinement de son potentiel d'intercalation élevé pour le lithium.

Dans un premier temps, le fluor a semblé un bon élément, de par son électronégativité, afin d'élever la tension aussi bien que la capacité. De plus, en se substituant à l'oxygène dans la structure, il permettrait d'apporter des lacunes sur les sites du lithium et jouer ainsi sur la mobilité de ceux-ci. Cependant, cet élément ne semble pas pouvoir s'insérer dans la structure $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ sans que celle-ci ne s'effondre.

Toujours dans l'objectif d'améliorer la mobilité des ions lithium, le magnésium Mg^{2+} avec sa divalence et son rayon ionique proche de celui de Li^+ semblait pouvoir apporter des lacunes dans la phase, mais malgré sa possible insertion dans la structure, aucune amélioration au niveau des études électrochimiques n'a été observée.

Enfin, par analogie avec les matériaux composant les électrodes d'accumulateurs Na-ion, la substitution partielle ou complète du lithium par du sodium a été testée. Aucune activité électrochimique face au sodium n'a été détectée concernant ces phases, mais dans le cas d'un faible dopage, une phase difficilement identifiable pourrait éventuellement voir le jour, des recherches plus approfondies afin d'isoler cette phase étant nécessaires.

Chapitre IV – Substitutions chimiques par voie nitrates

Ces différentes substitutions n'ont donc pas porté leurs fruits comme espéré, les différents éléments ne s'insérant pas dans la structure ou bien n'apportant aucune différence d'un point de vue électrochimique. Cette phase ne peut accueillir d'autres éléments dans sa structure, ceci étant dû aux effets Jahn-Teller du cuivre qui la rendent instable structuralement, ainsi qu'à la méthode de synthèse étudiée, qui s'effectue par diffusion des différents éléments. D'autres voies de synthèse seraient donc à envisager à ce stade de l'étude, non seulement en ce qui concerne les substitutions mais également pour la phase initiale.

En effet, un travail peut également être effectué au niveau de la synthèse de cette phase, qui peut avoir son importance sur sa nature, sur la morphologie ou encore la taille des particules et pouvant également impacter les conductivités ioniques et électroniques de cette matière active.

Ce travail, couplé à une étude du revêtement des particules par des matériaux conducteurs comme le carbone, peut alors rendre les propriétés électrochimiques de la phase plus intéressantes et ainsi valider son utilisation à grande échelle dans des accumulateurs Li-ion de nouvelle génération à haut potentiel.

Table des illustrations

Figure 1 : Canaux de diffusion du lithium dans $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$, selon l'axe c (bleu)	206
Figure 2 : Structures de LiVPO_4F (a) et LiVPO_4O (b), de type tavorite, d'après Mba et al.....	207
Figure 3 : Cyclage galvanostatique (C/50) entre 1,6 V et 3 V vs Li^+/Li et entre 3 V et 4,5 V vs Li^+/Li , de LiVPO_4F (a et b) et LiVPO_4O (c et d) en oxydation (a et c) et en réduction (b et d), LiPF_6 (1M) dans un mélange EC/DMC (1:1), d'après Mba et al. ⁸	208
Figure 4 : a) Voltampérométrie cyclique entre 2,3 V et 4,2 V et b) cyclage galvanostatique à 0,1 C, 2,3 V et 4,2 V vs Li^+/Li , LiPF_6 (1M) dans un mélange EC/DMC (1:1), de LiFePO_4 (noir) et LiFePO_4 dopé au fluor (rouge), d'après Lu et al.	208
Figure 5 : (a) Analyse XPS de LiFePO_4 dopé au fluor et (b) analyses FTIR de LiFePO_4 dopé (rouge) et non dopé (noir) au fluor, d'après Lu et al. ⁹	209
Figure 6 : a) Voltampérométrie cyclique et b) Cyclage galvanostatique à 0,1C, entre 2,0 V et 4,2 V vs Li^+/Li , LiPF_6 (1M) dans un mélange EC/DMC (1:1), de LiFePO_4 non dopé (trait continu) ou dopé au fluor (pointillés), d'après Gu et al.....	209
Figure 7 : Evolution de la capacité au cours du cyclage de la spinelle LiMn_2O_4 pure (noir), dopée à Al (vert) ou dopée à Al, F (rouge), C/10, entre 3 V et 4,3 V vs Li^+/Li , LiPF_6 (1,1M) dans un mélange EC/DMC (1:1), d'après Lee et al. ¹²	210
Figure 8 : Profil de charge-décharge de Li_2MnO_3 , 1C, entre 2 V et 4,6 V vs Li^+/Li , LiPF_6 (1M) dans un mélange EC/DEC/EMC (1:1:1), d'après Dong et al.	210
Figure 9 : Analyse thermogravimétrique du mélange $\text{CuSO}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-CuF}_2\text{-Li}_2\text{SO}_4$	212
Figure 10 : Diffractogrammes des poudres correspondant aux différentes compositions théoriques $\text{Li}_{4-x}\text{Cu}_4\text{O}_{2-x}(\text{SO}_4)_4\text{F}_x$, avec x=0 (a); 0,2 (b) ; 0,5 (c) ; 1 (d) ; 1,5 (e) ; 1,75 (f) et 2 (g).....	213
Figure 11 : Hauteur du pic situé à 11° en fonction du pourcentage théorique de fluor introduit	215
Figure 12 : Voltampérométries cycliques réalisées sur des mélanges carbone SP - $\text{Li}_{4-x}\text{Cu}_4\text{O}_{2-x}(\text{SO}_4)_4\text{F}_x$ (50 %/50 % massique) avec x entre 0 et 2, contre du lithium pur dans du LP30 avec un balayage à 0,1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	215
Figure 13 : Capacités (oxydation et réduction) lors du premier cycle de voltampérométrie cyclique de $\text{Li}_{4-x}\text{Cu}_4\text{O}_{2-x}(\text{SO}_4)_4\text{F}_x$ en fonction du pourcentage de fluor introduit.....	216
Figure 14 : Capacité au cours du cyclage de $\text{Li}(\text{Li}_{0,2}\text{Mn}_{0,54}\text{Ni}_{0,13}\text{Co}_{0,13})\text{O}_2$ selon l'épaisseur du revêtement de MgO appliqué, 0,1 mV/s , entre 2 V et 4,8 V vs Li^+/Li , LiPF_6 (1M) dans un mélange EC/DMC (1:1), d'après Shi et al.	218
Figure 15 : Evolution de la capacité au cours du cyclage de $\text{Li}((\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O}_2$, 0,2 C, entre 2,7 V et 4,3 V vs Li^+/Li , LiPF_6 (1M) dans un mélange EC/DMC (1:1), d'après Weng et al.	218
Figure 16 : Courbes en galvanostatique et évolution au cours du cyclage de la capacité de $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,15}\text{Co}_{0,025}\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{0,57}\text{Mg}_{0,03}\text{Mn}_{0,15}\text{Co}_{0,025}\text{O}_2$, C/10 entre 3 V et 4,5 V vs Li^+/Li , LiPF_6 (1M) dans un mélange EC/DMC (1:2), d'après Liao et al.	219
Figure 17 : Analyse thermogravimétrique du mélange $\text{CuSO}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4$	220
Figure 18 : Diffractogrammes des poudres correspondant aux différentes compositions théoriques $\text{Li}_{4-2x}\text{Mg}_x\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ $\text{Li}_{4-x}\text{Cu}_4\text{O}_{2-x}(\text{SO}_4)_4\text{F}_x$, avec x=0 (a); 0,1 (b) ; 0,2 (c) ; 0,3 (d) ; 0,4 (e) ; 0,6 (f), 0,8 (g) et 1 (h)	221
Figure 19 : Voltampérométries cycliques réalisées sur des mélanges carbone SP - $\text{Li}_{4-2x}\text{Mg}_x\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ (50 %/50 % massique) avec x entre 0 et 1, contre du lithium pur dans du LP30 avec un balayage à 0,1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$	223

Chapitre IV – Substitutions chimiques par voie nitrates

Figure 20 : a) Circuit théorique modélisant le montage expérimental lors de la mesure de la conductivité des matériaux analysés	224
Figure 21 : Spectres d'impédance d'une pastille de $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ entre 225°C et 300°C (a) et d'une pastille de $\text{Li}_{4-2x}\text{Mg}_x\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$, avec $x=1$ entre 250°C et 350°C (b).	225
Figure 22 : Courbes d'Arrhénius de $\ln(\sigma T)$ en fonction de l'inverse de la température pour $\text{Li}_{4-2x}\text{Mg}_x\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ (rouge : $x=0$; bleu : $x=1$).	226
Figure 23 : Structure de NaFeSO_4F , d'après Barpanda et al. Les octaèdres FeO_4F_2 sont en vert foncé, les tétraèdres SO_4 en vert clair et le sodium en jaune.	227
Figure 24 : Structure de l'alluaudite $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$, d'après Oyama et al. Les octaèdres FeO_6 apparaissent en vert foncé, les tétraèdres SO_4 en vert clair et les sodium en bleu.	228
Figure 25 : Performances électrochimiques de $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, C/20, entre 2 V et 4,5 V vs Na^+/Na , d'après Barpanda et al.	228
Figure 26: Analyse thermogravimétrique du mélange équimolaire $\text{CuSO}_4\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$	229
Figure 27 : Diffractogrammes des poudres de composition théorique $\text{Li}_{4-x}\text{Na}_x\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ pour $x= 2, 3$ et 4.....	230
Figure 28 : Diffractogrammes des poudres de composition théorique $\text{Li}_{4-x}\text{Na}_x\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ pour $x = 0$ et $x = 1$	231
Figure 29 : Voltampérométrie cyclique de la composition théorique $x=1$ vs Na^+/Na (en bleu) et vs Li^+/Li (en rouge), 0,1 mV/s entre 4 V et 5 V.....	231

Table des tableaux

Tableau 1 : Paramètres de maille des différentes compositions théoriques.....	214
Tableau 2: Paramètres de maille des différentes compositions théoriques	222
Tableau 3 : Valeurs de la résistance, fréquence de résonance, capacité, conductivité et permittivité de la phase $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ à différentes températures	225
Tableau 4 : Valeurs de la résistance, fréquence de résonance, capacité, conductivité et permittivité de la composition théorique $\text{Li}_{4-2x}\text{Mg}_x\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ pour $x = 1$ à différentes températures.	225

Références

- ¹ <http://www.elementschimiques.fr/?fr/proprietes/chimiques/electronegativite-pauling>
- ² Sebastian, L., Gopalakrishnan, J., & Piffard, Y. (2002). Synthesis, crystal structure and lithium ion conductivity of LiMgFSO₄. *Journal of Materials Chemistry*, 12(2), 374-377.
- ³ Recham, N., Chotard, J. N., Dupont, L., Delacourt, C., Walker, W., Armand, M., & Tarascon, J. M. (2010). A 3.6 V lithium-based fluorosulphate insertion positive electrode for lithium-ion batteries. *Nature materials*, 9(1), 68-74.
- ⁴ Ati, M., Melot, B. C., Chotard, J. N., Rouse, G., Reynaud, M., & Tarascon, J. M. (2011). Synthesis and electrochemical properties of pure LiFeSO₄F in the triplite structure. *Electrochemistry communications*, 13(11), 1280-1283.
- ⁵ Recham, N., Chotard, J. N., Jumas, J. C., Laffont, L., Armand, M., & Tarascon, J. M. (2009). Ionothermal Synthesis of Li-Based Fluorophosphates Electrodes†. *Chemistry of materials*, 22(3), 1142-1148.
- ⁶ Ramesh, T. N., Lee, K. T., Ellis, B. L., & Nazar, L. F. (2010). Tavorite Lithium Iron Fluorophosphate Cathode Materials: Phase Transition and Electrochemistry of LiFePO₄F–Li₂FePO₄F. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 13(4), A43-A47.
- ⁷ Barker, J., Saidi, M. Y., & Swoyer, J. L. (2003). Electrochemical insertion properties of the novel lithium vanadium fluorophosphate, LiVPO₄F. *Journal of the Electrochemical Society*, 150(10), A1394-A1398.
- ⁸ Ateba Mba, J. M., Masquelier, C., Suard, E., & Croguennec, L. (2012). Synthesis and crystallographic study of homeotypic LiVPO₄F and LiVPO₄O. *Chemistry of Materials*, 24(6), 1223-1234.
- ⁹ Lu, F., Zhou, Y., Liu, J., & Pan, Y. (2011). Enhancement of F-doping on the electrochemical behavior of carbon-coated LiFePO₄ nanoparticles prepared by hydrothermal route. *Electrochimica Acta*, 56(24), 8833-8838.
- ¹⁰ Gu, Y., Zhang, X., Lu, S., Jiang, D., & Wu, A. (2015). High rate performance of LiF modified LiFePO₄/C cathode material. *Solid State Ionics*, 269, 30-36.
- ¹¹ Li, H., Luo, Y., Xie, J., Zhang, Q., & Yan, L. (2015). Effect of lithium and fluorine doping on the electrochemical and thermal stability of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinel cathode material. *Journal of Alloys and Compounds*, 639, 346-351.

- ¹² Lee, H. R., Lee, B., Chung, K. Y., Cho, B. W., Lee, K. Y., & Oh, S. H. (2014). Scalable synthesis and electrochemical investigations of fluorine-doped lithium manganese spinel oxide. *Electrochimica Acta*, 136, 396-403.
- ¹³ Dong, X., Xu, Y., Yan, S., Mao, S., Xiong, L., & Sun, X. (2015). Towards low-cost, high energy density Li₂MnO₃ cathode materials. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(2), 670-679.
- ¹⁴ Kim, S. M., Jin, B. S., Lee, S. M., & Kim, H. S. (2015). Effects of the Fluorine-Substitution and Acid Treatment on the Electrochemical Performances of 0.3Li₂MnO₃·0.7LiMn_{0.60}Ni_{0.25}Co_{0.15}O₂ Cathode Material for Li-Ion Battery. *Electrochimica Acta*, 171, 35-41.
- ¹⁵ Kang, S. H., & Amine, K. (2005). Layered Li(Li_{0.2}Ni_{0.15}+0.5zCo_{0.10}Mn_{0.55}-0.5z)O₂-zFz cathode materials for Li-ion secondary batteries. *Journal of power sources*, 146(1), 654-657.
- ¹⁶ Shi, S. J., Tu, J. P., Tang, Y. Y., Zhang, Y. Q., Liu, X. Y., Wang, X. L., & Gu, C. D. (2013). Enhanced electrochemical performance of LiF-modified LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode materials for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 225, 338-346.
- ¹⁷ Kim, G. H., Kim, J. H., Myung, S. T., Yoon, C. S., & Sun, Y. K. (2005). Improvement of High-Voltage Cycling Behavior of Surface-Modified Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂ Cathodes by Fluorine Substitution for Li-Ion Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 152(9), A1707-A1713.
- ¹⁸ Wang, J., Gao, G., Zhou, X., Wu, J., Yang, H., Li, Q., & Wu, G. (2014). A facile method to prepare bi-phase lithium vanadate as cathode materials for Li-ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 18(9), 2459-2467.
- ¹⁹ Haendler, H. M., & Wheeler Jr, C. M. (1953). *THE THERMAL DECOMPOSITION OF COPPER (II) FLUORIDE DIHYDRATE* (No. NYO-3165). New Hampshire Univ..
- ²⁰ Bernard, M., & Busnot, F. (1978). *Chimie generale et minerale: Nomenclature, atomistique données sur les solides et sur les solutions*. Bordas.
- ²¹ Kurihara, H., Yajima, T., & Suzuki, S. (2008). Preparation of cathode active material for rechargeable magnesium battery by atmospheric pressure microwave discharge using carbon felt pieces. *Chemistry Letters*, 37(3), 376-377.

- ²² Kamioka, N., Ichitsubo, T., Uda, T., Imashuku, S., Taninouchi, Y. K., & Matsubara, E. (2008). Synthesis of spinel-type magnesium cobalt oxide and its electrical conductivity. *Materials transactions*, 49(4), 824-828.
- ²³ Ichitsubo, T., Adachi, T., Yagi, S., & Doi, T. (2011). Potential positive electrodes for high-voltage magnesium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 21(32), 11764-11772.
- ²⁴ Sun, J. Z. (2014). Preparation and characterization of novel positive electrode material for magnesium cells. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 145(1), 103-106.
- ²⁵ NuLi, Y., Zheng, Y., Wang, Y., Yang, J., & Wang, J. (2011). Electrochemical intercalation of Mg 2+ in 3D hierarchically porous magnesium cobalt silicate and its application as an advanced cathode material in rechargeable magnesium batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 21(33), 12437-12443.
- ²⁶ Feng, Z., Yang, J., NuLi, Y., Wang, J., Wang, X., & Wang, Z. (2008). Preparation and electrochemical study of a new magnesium intercalation material Mg_{1.03}Mn_{0.97}SiO₄. *Electrochemistry Communications*, 10(9), 1291-1294.
- ²⁷ Iriyama, Y., Kurita, H., Yamada, I., Abe, T., & Ogumi, Z. (2004). Effects of surface modification by MgO on interfacial reactions of lithium cobalt oxide thin film electrode. *Journal of power sources*, 137(1), 111-116.
- ²⁸ Zhao, H., Gao, L., Qiu, W., & Zhang, X. (2004). Improvement of electrochemical stability of LiCoO₂ cathode by a nano-crystalline coating. *Journal of power sources*, 132(1), 195-200.
- ²⁹ Zhecheva, E., Stoyanova, R., Tyuliev, G., Tenchev, K., Mladenov, M., & Vassilev, S. (2003). Surface interaction of LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ cathodes with MgO. *Solid state sciences*, 5(5), 711-720.
- ³⁰ Yoon, W. S., Nam, K. W., Jang, D., Chung, K. Y., Hanson, J., Chen, J. M., & Yang, X. Q. (2012). Structural study of the coating effect on the thermal stability of charged MgO-coated LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ cathodes investigated by in situ XRD. *Journal of Power Sources*, 217, 128-134.
- ³¹ Kweon, H. J., Kim, S. J., & Park, D. G. (2000). Modification of Li_xNi_{1-y}Co_yO₂ by applying a surface coating of MgO. *Journal of power sources*, 88(2), 255-261.

- ³² Gnanaraj, J. S., Pol, V. G., Gedanken, A., & Aurbach, D. (2003). Improving the high-temperature performance of LiMn_2O_4 spinel electrodes by coating the active mass with MgO via a sonochemical method. *Electrochemistry Communications*, 5(11), 940-945.
- ³³ Zhai, J., Zhao, M., Wang, D., & Qiao, Y. (2010). Effect of MgO nanolayer coated on $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material for lithium-ion battery. *Journal of Alloys and Compounds*, 502(2), 401-406.
- ³⁴ Liu, H., Wu, Y. P., Rahm, E., Holze, R., & Wu, H. Q. (2004). Cathode materials for lithium ion batteries prepared by sol-gel methods. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 8(7), 450-466.
- ³⁵ Shi, S. J., Tu, J. P., Tang, Y. Y., Liu, X. Y., Zhang, Y. Q., Wang, X. L., & Gu, C. D. (2013). Enhanced cycling stability of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ by surface modification of MgO with melting impregnation method. *Electrochimica Acta*, 88, 671-679.
- ³⁶ Weng, Y., Xu, S., Huang, G., & Jiang, C. (2013). Synthesis and performance of $\text{Li}[(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{Mg}_x]\text{O}_2$ prepared from spent lithium ion batteries. *Journal of hazardous materials*, 246, 163-172.
- ³⁷ Liao, P. Y., Duh, J. G., & Sheu, H. S. (2008). Structural and thermal properties of $\text{LiNi}_{0.6-x}\text{Mg}_x\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ cathode materials. *Journal of Power Sources*, 183(2), 766-770.
- ³⁸ Elumalai, P., Vasan, H. N., & Munichandraiah, N. (2004). Microwave synthesis and electrochemical properties of $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M= Al and Mg) cathodes for Li-ion rechargeable batteries. *Journal of power sources*, 125(1), 77-84.
- ³⁹ Chowdari, B. V. R., Rao, G. S., & Chow, S. Y. (2001). Cathodic behavior of (Co, Ti, Mg)-doped LiNiO_2 . *Solid State Ionics*, 140(1), 55-62.
- ⁴⁰ Locati, C., Lafont, U., Simonin, L., Ooms, F., & Kelder, E. M. (2007). Mg-doped $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel for cathode materials. *Journal of power Sources*, 174(2), 847-851.
- ⁴¹ Seid, K. A., Badot, J. C., Dubrunfaut, O., Caldes, M. T., Stephant, N., Gautier, L., ... & Lestriez, B. (2013). Multiscale electronic transport in $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/3-u}\text{Co}_{1/3-v}\text{Mn}_{1/3-w}\text{O}_2$: a broadband dielectric study from 40 Hz to 10 GHz. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(45), 19790-19798.

- ⁴² Ellis, B. L., Makahnouk, W. R. M., Makimura, Y., Toghill, K., & Nazar, L. F. (2007). A multifunctional 3.5 V iron-based phosphate cathode for rechargeable batteries. *Nature materials*, 6(10), 749-753.
- ⁴³ Kabalov, Y. K., Simonov, M. A., & Belov, N. V. (1974). CRYSTALLINE-STRUCTURE OF BASIC IRON ORTHO-PHOSPHATE, $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{PO}_4](\text{OH})$. *DOKLADY AKADEMII NAUK SSSR*, 215(4), 850-853.
- ⁴⁴ Sanz, F., Parada, C., & Ruíz-Valero, C. (2001). Crystal growth, crystal structure and magnetic properties of disodium cobalt fluorophosphate. Basis of a presentation given at Materials Discussion No. 3, 26–29 September, 2000, University of Cambridge, UK. *Journal of Materials Chemistry*, 11(1), 208-211.
- ⁴⁵ Barpanda, P., Liu, G., Avdeev, M., & Yamada, A. (2014). $\text{t-Na}_2(\text{VO})\text{P}_2\text{O}_7$: A 3.8 V Pyrophosphate Insertion Material for Sodium-Ion Batteries. *ChemElectroChem*, 1(9), 1488-1491.
- ⁴⁶ Barker, J., Gover, R. K. B., Burns, P., & Bryan, A. J. (2006). Hybrid-ion a lithium-ion cell based on a sodium insertion material. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9(4), A190-A192.
- ⁴⁷ Gnanavel, M., Pralong, V., Lebedev, O. I., Caignaert, V., Bazin, P., & Raveau, B. (2014). Lithium Intercalation into the Jarosite-type Hydroxysulfate: A Topotactic Reversible Reaction from a Crystalline Phase to an Inorganic Polymer-like Structure. *Chemistry of Materials*, 26(15), 4521-4527.
- ⁴⁸ Sabelli, C. (1985). Uklonskovite, $\text{NaMg}(\text{SO}_4)\text{F} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: new mineralogical data and structure refinement. *Bulletin de minéralogie*, 108(2), 133-138.
- ⁴⁹ Ati, M., Dupont, L., Recham, N., Chotard, J. N., Walker, W. T., Davoisne, C., Barpanda, P., Sarou-Kanian, V., Armand, M. & Tarascon, J. M. (2010). Synthesis, Structural, and Transport Properties of Novel Bihydrated Fluorosulphates $\text{NaMSO}_4\text{F} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M= Fe, Co, and Ni). *Chemistry of materials*, 22(13), 4062-4068.
- ⁵⁰ Reynaud, M., Ati, M., Boulineau, S., Sougrati, M. T., Melot, B. C., Rouse, G., Chotard, J. N. & Tarascon, J. M. (2013). Bimetallic Sulfates $\text{A}_2\text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (A= Li, Na and M= Transition Metal): as New Attractive Electrode Materials for Li-and Na-Ion Batteries. *ECS Transactions*, 50(24), 11-19.

- ⁵¹ Reynaud, M., Rouse, G., Abakumov, A. M., Sougrati, M. T., Van Tendeloo, G., Chotard, J. N., & Tarascon, J. M. (2014). Design of new electrode materials for Li-ion and Na-ion batteries from the bloedite mineral $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(8), 2671-2680.
- ⁵² Reynaud, M., Barpanda, P., Rouse, G., Chotard, J. N., Melot, B. C., Recham, N., & Tarascon, J. M. (2012). Synthesis and crystal chemistry of the NaMSO_4F family (M= Mg, Fe, Co, Cu, Zn). *Solid state sciences*, 14(1), 15-20.
- ⁵³ Barpanda, P. (2015). Sulfate Chemistry for High-Voltage Insertion Materials: Synthetic, Structural and Electrochemical Insights. *Israel Journal of Chemistry*, 55(5), 537-557.
- ⁵⁴ Barpanda, P., Chotard, J. N., Recham, N., Delacourt, C., Ati, M., Dupont, L., Armand M. & Tarascon, J. M. (2010). Structural, transport, and electrochemical investigation of novel AMSO_4F (A= Na, Li; M= Fe, Co, Ni, Mn) metal fluorosulphates prepared using low temperature synthesis routes. *Inorganic chemistry*, 49(16), 7401-7413.
- ⁵⁵ Wei, S., Mortemard De Boisse, B., Oyama, G., Nishimura, S. I., & Yamada, A. (2015). Synthesis and Electrochemistry of $\text{Na}_{2.5}(\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y)_1.75(\text{SO}_4)_3$ Solid Solutions for Na-ion Batteries. *ChemElectroChem*.
- ⁵⁶ Barpanda, P., Oyama, G., Nishimura, S. I., Chung, S. C., & Yamada, A. (2014). A 3.8-V earth-abundant sodium battery electrode. *Nature communications*, 5.

Conclusion générale

Conclusion générale

Se basant sur la volonté d'augmenter l'énergie spécifique ou encore la densité d'énergie des accumulateurs Li-ion, l'objectif de ce travail était de synthétiser de nouveaux matériaux d'électrode positive, afin d'en augmenter le potentiel. Pour cela, le métal de transition engagé dans les réactions redox ainsi que le type de structure des matériaux d'électrode doit permettre théoriquement un potentiel d'insertion élevé.

Après un travail de recherche bibliographique destiné à identifier les différents constituants d'un accumulateur, la chimie qui entre en jeu lors des cycles de charge-décharge ainsi que les différentes familles de matériaux d'électrode positive, il est apparu que trois éléments pourraient favoriser un haut potentiel d'insertion du lithium dans cette dernière :

- la nature du métal de transition : pour une même structure, le potentiel d'oxydation augmente lorsque l'on se décale vers la droite du tableau périodique. Nous avons donc choisi de travailler avec des composés au cuivre, en faisant intervenir le couple $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$.
- le type de structure : oxydes lamellaires, spinelles ou phases polyanioniques constituent la grande majorité de matériaux d'électrode positive. Pour un même métal de transition, la structure ouverte des phases polyanioniques est un atout de poids, tout comme l'effet inductif des polyanions qui favorise l'insertion du lithium à de plus haut potentiels que pour l'oxyde correspondant
- Lorsque le couple redox du métal de transition augmente on atteint le potentiel d'oxydation des ions oxydes O^{2-} . Pour éviter le dégagement d'oxygène il est alors préférable d'utiliser des structures avec des polyèdres ayant des liaisons par sommets plutôt que des liaisons par arête.

Fort de ces observations, nos premières études se sont focalisées sur la synthèse de phosphates de cuivre lithiés. L'exploration de phases a été réalisée par voie solide, afin de contrôler la stœchiométrie des mélanges. Deux phases se sont alors distinguées parmi une dizaine de candidats théoriques :

- la phase $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$, qui semble extrêmement stable et qui apparaît lors de la synthèse de la totalité des compositions testées, à l'exception de la composition correspondant à la phase LiCuPO_4 .
- la phase « LiCuPO_4 », non référencée, bien que mentionnée dans un brevet¹

Une étude électrochimique a ensuite été menée sur la phase pure $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ par voltampérométrie cyclique en commençant par la charge (délithiation) du matériau. Si elle

¹ Amine, K. (2001). *U.S. Patent No. 6,319,632*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Conclusion générale

montre bien un phénomène d'oxydation au-delà de 5 V vs Li^+/Li correspondant au couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$, celui-ci reste limité en intensité et en réversibilité.

Afin d'améliorer la capacité du matériau et les phénomènes de diffusion dans les grains, $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ a été synthétisé par la méthode de Pechini à basse température, qui permet de limiter la croissance des grains (domaines cristallins passant de 120 nm à 50 nm) tout en obtenant un revêtement de carbone conducteur autour des particules. Ce matériau obtenu par chimie douce présente plusieurs pics d'oxydation : deux très faibles à 3,5 et 4,4 V vs Li^+/Li , puis un plus intense correspondant à l'extraction d'environ 0,42 atomes de lithium par atome de cuivre à 5,2 V vs Li^+/Li , contre 0,12 Li/Cu pour $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ préparé par voie solide. Cependant, l'oxydation à haut potentiel entraînant la disparition de la phase $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$, celle-ci reste irréversible.

Nous n'avons donc pas réussi à synthétiser de nouveaux phosphates ni à obtenir un phénomène redox réversible avec le lithium, néanmoins cette étude montre l'importance des méthodes de synthèse et plus particulièrement d'un revêtement de carbone autour des grains sur les propriétés électrochimiques des matériaux d'électrode, en particulier dans le cas de polyanions qui sont isolants.

Suite à cette étude, nous nous sommes tournés vers la synthèse de sulfates de cuivre lithiés. Plusieurs compositions théoriques ont donc été sélectionnées et la synthèse solide à nouveau choisie dans ce travail de prospection.

En voulant synthétiser le composé LiCuSO_4F , une nouvelle phase non référencée a été mise en évidence, présente en très faible quantité. L'étude systématique des diagrammes de diffraction des rayons X pour les compositions des diagrammes ternaires $\text{LiF-CuSO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ et $\text{LiF-CuSO}_4\text{-CuF}_2$ nous a permis de comprendre le simple rôle de fondant du fluorure. La composition de cette nouvelle phase a ensuite été déterminée par l'étude du diagramme ternaire $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4\text{-CuO}$ et l'obtention de la phase pure $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$. Une fois cette phase isolée, elle a pu être caractérisée structuralement. Les caractérisations électrochimiques effectuées indiquent une oxydation à un potentiel très élevé, 4,85 V vs Li^+/Li , et un phénomène réversible avec une réduction à 4,6 V vs Li^+/Li . Malheureusement, les courants mesurés restent faibles, correspondant à seulement 0,1 Li/Cu pour le premier cycle, cette faible capacité de 15 mAh.g^{-1} alors que l'on aurait pu espérer 180 mAh.g^{-1} si on avait pu extraire tout le lithium. Une étude complémentaire a infirmé l'hypothèse selon laquelle cette faible capacité serait due aux vitesses de balayages employées empêchant éventuellement la diffusion correcte au sein du matériau. Il s'agit donc bien d'un problème de mobilité du lithium à l'intérieur de la structure.

Afin d'améliorer la capacité de la phase $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$, nous devons augmenter la proportion de lithium mobilisables dans les processus redox à haut potentiel, c'est-à-dire dans un

Conclusion générale

premier temps améliorer la mobilité du lithium dans la structure. Notre stratégie a donc consisté à créer des lacunes de lithium par différentes substitutions.

Premièrement, afin d'augmenter le potentiel d'insertion du lithium tout en introduisant des lacunes de lithium dans la structure, la substitution d'une partie ou de la totalité de l'oxygène par du fluor a été tentée. Cependant, le fluor n'a pu être inséré dans la phase $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$.

Nous avons alors tenté de réaliser la substitution partielle du lithium par du magnésium, afin de créer des lacunes par compensation de charge. Cette fois encore, la substitution est difficile et la mobilité du lithium semble même diminuée.

Enfin, la substitution du lithium par le sodium a été mise en œuvre, l'objectif étant de profiter de la différence de taille entre ces cations pour élargir les chemins de diffusion. Le sodium ne rentre pas non plus dans la structure initiale mais une nouvelle phase au sodium apparaît pour un faible degré de substitution. Suite à la difficulté rencontrée pour isoler cette phase liée à l'absence totale de phénomène redox observée dans une cellule Li-ion comme dans une cellule Na-ion, une étude complète de cette nouvelle phase a été abandonnée.

Ces travaux ont donc permis de synthétiser et d'isoler une nouvelle phase au cuivre insérant du lithium à haut potentiel, $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$. Cependant, ses propriétés électrochimiques limitées nous entraînent dans deux directions : il faut d'une part synthétiser d'autres matériaux polyanioniques au cuivre qui pourraient présenter des potentiels aussi élevés mais une meilleure capacité ; et d'autre part se concentrer sur l'amélioration des propriétés de la phase $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ par d'autres voies que la substitution d'éléments chimiques.

Un travail de synthèse a été entamé dans cette direction, notamment par des méthodes de chimie douce, permettant l'obtention de grains de taille plus faible donc des problèmes de diffusion moins importants. Parmi ces voies de synthèse, on peut citer le broyage réactif, les voies aqueuses comme la co-précipitation, les synthèses solvothermales ou encore les synthèses assistées par liquides ioniques, quoique très coûteux. Nous espérons que ces synthèses modifieraient la morphologie, la taille des particules ou encore leur revêtement dans le cas où des précurseurs adéquats sont introduits, une surface conductrice étant préférable pour des matériaux d'électrode positive. Ces tentatives n'ont pour le moment pas abouti. Par exemple, nous avons tenté la synthèse de ce composé par des méthodes de chimie en solution (méthode de Pechini, co-précipitation, sol-gel à partir de précurseurs sulfonates). A chaque fois la synthèse bloque sur la formation d'oxyde de cuivre et de sulfate de lithium et les études cinétiques ont montré que la réaction était contrôlée par la diffusion. Il s'ensuit que la synthèse est équivalente à la voie solide et ne permet pas de diminuer la taille des particules. Ces résultats sont clairement décevants, nous n'avons pas souhaité en parler dans le manuscrit.

Conclusion générale

Parallèlement, de grands efforts restent à fournir en ce qui concerne la recherche sur les électrolytes, qui limitent toutes les études à haut potentiel en se dégradant et en empêchant une cyclabilité correcte du côté des matériaux.

Tout comme pour LiFePO_4 , matériau isolant et quasiment inutilisable industriellement en tant que matériau d'électrode positive lors de sa découverte initiale, nous pouvons espérer que les recherches menées dans ces différentes directions sauront convertir le destin de la phase $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$, afin de pouvoir le retrouver dans quelques années dans le pack des batteries de certains véhicules électriques !

Résumé

Les accumulateurs Li-ion sont des systèmes de stockage électrochimique de l'énergie composés de deux électrodes, dans lesquelles les ions Li^+ vont venir s'insérer réversiblement lors des cycles de charge et de décharge. Afin d'intégrer le domaine des véhicules électriques, leur densité d'énergie doit être augmentée pour apporter l'autonomie demandée. Ceci peut être réalisé en augmentant la d.d.p. entre les deux électrodes.

Nous visons ici la synthèse de nouveaux matériaux polyanioniques d'électrode positive dans lesquels le lithium pourrait venir s'insérer à haut potentiel en faisant intervenir le couple $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ (5,3 V vs Li^+/Li).

Parmi les phosphates de cuivre synthétisés, $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ présente une oxydation non réversible à haut potentiel (> 5 V). Sa synthèse à basse température permet d'exacerber les réactions, en raison de la faible taille des particules obtenues ainsi que de la présence de carbone conducteur à leur surface, mais la phase s'avère instable à haut potentiel.

En ce qui concerne les composés de type sulfate, une nouvelle phase $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ est isolée, montrant une insertion réversible du lithium à une valeur moyenne de 4,7 V. Cependant, la capacité de ce matériau est très faible (15 mAh.g^{-1}) et plusieurs substitutions chimiques avec du fluor, du magnésium ou du sodium sont étudiées dans le but d'augmenter la mobilité du lithium.

Mots-clés : accumulateurs, Li-ion, électrode positive, matériaux polyanioniques, cuivre, haut potentiel

Abstract

Li-ion batteries (LIBs) are energy storing electrochemical devices composed of two electrodes, in which Li^+ ions are reversibly inserted during charge and discharge cycles. Their use in electric vehicles relies on the increase of their energy density, to provide enough autonomy. This can be reached by increasing the cell d.d.p.

We thus aim the synthesis of new positive electrode polyanionic materials, in which lithium could be inserted at high potential, using the $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ couple's activity (5,3 V vs Li^+/Li).

Among the synthesized copper phosphates, $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ presents a non-reversible oxidation at high potential (>5 V). Its low temperature synthesis intensifies the reaction, due to the smaller particle size achieved as well as the presence of a conductive carbon coating, but the phase is instable at high potential.

Concerning sulfate-type compounds, a new phase $\text{Li}_4\text{Cu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$ is isolated, showing a reversible lithium insertion at an average value of 4.7 V. Nevertheless, its capacity is very low (15 mAh.g^{-1}) and various chemical substitutions with fluorine, magnesium or sodium are attempted to increase lithium's mobility.

Keywords : batteries, Li-ion, positive electrode, polyanionic phases, copper, high potential