

SOCIETE FRANCAISE DES THERMICIENS
(Section "Techniques de conversion non classique d'énergie")

SOCIETE FRANCAISE DE CHIMIE
(Groupe Electrochimie)

LES ACCUMULATEURS AU LITHIUM

Journée d'Etude du Jeudi 5 Décembre 1996

Parrainage : CNAM, ADEME, EDF, CNES, DRET, Université Pierre et Marie Curie

DISCLAIMER

Portions of this document may be illegible in electronic image products. Images are produced from the best available original document.

Liste des Communications

Section 1 : conception, sécurité

M. Broussely, J.P. Planchat, G. Rigobert, D. Virey
Performances d'un accumulateur au lithium "Li Ion" pour véhicules électriques

D. Marginèdes, H. Majastre, P. Baudry, S. Lascaud, D. Bloch, N. Lebrun
Avancées du projet BT-EDF-CEA : batterie lithium-polymère

X. Andrieu, F. Boudin
Accumulateurs lithium-carbone à électrolyte solide polymère

Ph. Biensan, B. Simon, J.M. Bodet, F. Lenay
De la sécurité des accumulateurs au lithium à anode de carbone

S. Lascaud, H. Majastre, P. Baudry, D. Bloch
Accumulateurs lithium-polymère : démarche sécurité du projet BT-EDF-CEA

Session 2 : cyclage

J.P. Peres, C. Delmas, F. Weill, M. Broussely, F. Perton, Ph. Biensan, P. Willmann
La diffraction électronique : technique de choix pour caractériser le comportement de l'électrode positive $Li_{1-x}C_x/Li_xNiO_2$

C. Brissot, M. Rosso, P. Baudry, J.N. Chazalviel, S. Lascaud
Etude in situ de la croissance dendritique dans des cellules lithium/POE-sel/lithium

I. Rey, J.L. Bruneel, J.C. Lassègues, P. Baudry, H. Majastre, L. Servant
Suivi du fonctionnement d'un accumulateur lithium-polymère par micro-spectroscopie Raman confocale

N. Tassin, G. Bronoel, J.F. Fauvarque, A. Millot
Etude d'un accumulateur $Li/POE/N_2O_5$

Section 3 : modélisation-intercalation

A. Alexandre, P. Flament, T. Guiot, C. Lefriec, T. Marolleau
Modélisation thermique. Application aux accumulateurs lithium

P. Deniard, L. Croguennec, R. Brec, A. Lecerf
Phases $LiMnO_2$ orthorhombiques à haute capacité : rôle des défauts d'empilement

C. Sigala, A. Blyr, G. Amatucci, P. Alphonse, J.M. Tarascon
Passivation de surface : nouvelle voie pour réduire l'auto-décharge des batteries rechargeables à ions lithium $LiMn_2O_4/Li$

S. Barusseau, F. Perton, C. Lamy, A. Rakotondrainibé
Caractérisation par spectroscopie IR de réflexion in situ de la couche de passivation formée à la surface d'électrodes de lithium en milieu organique

D. Billaud, A. Naji, J. Ghanbaja, P. Willmann
Réduction électrochimique de matériaux graphites en milieux $LiClO_4$ -EC et $LiClO_4$ -PC : caractérisation des produits d'interface par microscopie électronique à transmission

Section 4 : électrolytes

S. Reibel, S. Bayouhd, P. Baudry, H. Majastre, G. Herlem
Electrolytes polymères base de sulfonylimidures de lithium aromatiques

P. Velasques-Morales, J.F. Le Nest, A. Gandini
Nouveaux électrolytes polymères à base de polysaccharides

Ph. Gramain, L. Reibel, E. Caselles
Etude d'un procédé industriel de synthèse de copolymères oxyde d'éthylène-oxyde de propylène de hautes masses molaires utilisables comme électrolyte extrudable

A. Du Pasquier, C. Sarrazin, X. Andrieu, J.F. Fauvarque
Etude comparative de matrices polymères pour électrolytes gélifiés de batteries au lithium

F. Alloin, J.Y. Sanchez
Matrices polyéthers pour générateurs au lithium

Performances d'un accumulateur au lithium-carbone "Lithium Ion" pour véhicule électrique.

63

M.Brousseley, J.P.Planchat, G.Rigobert, D.Virey, G.Sarre.
SAFT, Advanced and Industrial Battery Group, BP 1039, 86060 Poitiers, France

Résumé

L'accumulateur au lithium dit "lithium-carbone" ou "Li Ion" est à l'heure actuelle l'un des candidats les plus prometteurs pour atteindre les performances minimum souhaitées pour la traction des véhicules électriques. Grâce à une expérience de plus de vingt ans sur les générateurs au lithium, et un programme de recherche spécifique sur les accumulateurs au lithium mené depuis plusieurs années, SAFT a développé un système électrochimique, et des prototypes "échelle 1" de 100 Ah ont été réalisés en vue de cette application.

Utilisant le couple électrochimique Li_xNiO_2 /graphite lithié, les prototypes réalisés ont été analysés en terme de performances électriques. Des caractéristiques énergétiques de 125 Wh/Kg et 265 Wh/dm³ ont pu être obtenues. L'aptitude à délivrer une puissance suffisante, >200W/kg, même à température réduite (-10°C), a été démontrée sur ces éléments.

Une batterie complète de 20kWh environ a été construite et est en cours d'évaluation. Celle-ci comprends les dispositifs électroniques de contrôle, nécessaires à une gestion électrique optimale de la batterie lors de la charge ou de la décharge.

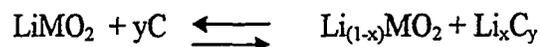
Introduction

Le développement du véhicule électrique est pour une grande part lié à la possibilité pour ce dernier d'avoir une autonomie minimum, de l'ordre de 150 à 200 km. Parmi les couples électrochimiques susceptibles de remplir cette fonction, les accumulateurs au lithium apparaissent comme les plus prometteurs. En plus de leurs caractéristiques énergétiques, ils doivent faire la preuve d'autres propriétés telles que la puissance spécifique, la sécurité d'utilisation et le coût. Récemment commercialisés en petits formats pour des applications portables dans des définitions variées, la mise au point d'accumulateurs de très forte capacité pour la traction électrique représente un travail de recherche et développement très important que la SAFT a engagé depuis plusieurs années dans le cadre de programmes d'incitation européens, nationaux et régionaux.

1) Définition électrochimique des éléments, choix des matériaux:

Le concept du "lithium ion" ou "lithium carbone" est un accumulateur au lithium, utilisant les propriétés réductrices

exceptionnelles du lithium, mais dont l'électrode négative est un composé d'insertion du lithium dans le carbone dont les caractéristiques thermodynamiques sont proches du lithium métal. La positive est également un composé d'insertion du lithium, constitué d'un oxyde d'un métal de transition. Ce concept, connu précédemment sous le nom de "rocking chair" a été développé à la suite des difficultés rencontrées vis à vis de la mauvaise réversibilité de l'électrode de première espèce Li/Li^+ utilisant le lithium à l'état métallique. On peut décrire le fonctionnement général de l'accumulateur par l'équation:



Du choix des matériaux employés dépendront les caractéristiques énergétiques finales de l'accumulateur, mais également son coût.

1.1) L'électrode négative.

Site d'accueil du lithium, elle doit en outre pouvoir développer à sa surface une couche de passivation efficace. En effet aucun des électrolytes organiques utilisés n'est thermodynamiquement stable vis à vis du lithium. Une réaction se développe donc à la surface du lithium ou du carbone lithié pour

donner naissance à une couche auto-protectrice qui est absolument nécessaire pour assurer la stabilité et la réversibilité du système. (1)

Parmi les différents types de matériaux carbonés susceptibles d'être utilisés, le graphite a été choisi en raison des caractéristiques suivantes:

- tension de fonctionnement stable, et relativement proche du lithium (100 à 200 mV),
- capacité spécifique élevée (300 à 350 Ah/kg),
- perte de capacité réduite lors de la première charge pour passiver l'électrode,
- cinétique de diffusion du lithium élevée, assurant ainsi une énergie maximum dans les conditions d'utilisation.

1.2) L'électrode positive:

Constituée par un oxyde mixte de lithium et d'un métal à un degré d'oxydation élevé, elle permet d'obtenir du couple électrochimique une force électromotrice élevée. Les oxydes jugés les plus dignes d'intérêt jusqu'alors sont LiCoO_2 , LiNiO_2 et LiMn_2O_4 .

L'oxyde de cobalt lithié est celui actuellement le plus utilisé, dans des accumulateurs de petites dimensions pour applications portables. Sont inconvénient est son coût, qui est prohibitif pour l'utilisation dans des accumulateurs de forte capacité pour véhicule électrique.

Parmi les oxydes de manganèse, la structure spinelle est à ce jour celle qui semble la mieux adaptée, du fait de sa stabilité thermodynamique par rapport aux autres structures. D'un intérêt potentiel compte tenu de son faible coût prévisible, et de la relative stabilité de la phase totalement délithiée MnO_2 , ce matériau souffre encore cependant de quelques inconvénients: la capacité spécifique limitée à 110-120 Ah/Kg (soit extraction de 0,75 Li/mole seulement), la tension élevée nécessitée pour la charge (extraction du lithium jusqu'à 4,3V/Li) qui a tendance à provoquer des réactions secondaires d'oxydation de l'électrolyte, la dégradation lente de sa structure lors du cyclage et la solubilité non nulle du Mn^{2+} , qui peut être produit par dismutation de Mn^{3+} . De nombreux travaux sont menés actuellement dans le monde entier pour tenter de surmonter ces difficultés (2),(3).

L'oxyde de nickel enfin, est celui qui présente la capacité spécifique la plus élevée. Une quantité de 0,65 Li peut être extraite de LiNiO_2 lors de première charge, soit environ 180 Ah/kg.

Bien que la totalité du lithium ne puisse être ensuite réinsérée lors des cycles suivants (environ 0,5 soit 140 Ah/kg), la quantité excédentaire est mise à profit pour la passivation du carbone, comme décrit dans le § précédent. Son domaine de potentiel est un peu plus faible que celui des autres matériaux, mais ce qui est un inconvénient vis à vis de l'énergie, est un avantage pour la stabilité électrochimique des électrolytes. Sa préparation est plus délicate, car lors de la synthèse, Ni^{2+} a tendance à occuper les sites du lithium dans la structure cristalline, et bloquer la diffusion du lithium dans le réseau (4), (5). Cette difficulté a cependant été surmontée par la mise au point d'un procédé de fabrication approprié (6), qui est mis à profit actuellement à l'échelle industrielle.

Le tableau 1 représente un exemple de comparaison de l'énergie spécifique d'un faisceau d'accumulateur complet, (c'est à dire comprenant toutes les matières nécessaires à son fonctionnement: matières actives, séparateur, électrolyte, conducteurs, liants..., hors container et bornes), pour les différentes matières actives positives citées, associées à un carbone dont les caractéristiques sont: 350Ah/kg et rendement de charge de 0,8.

	Matériau positif	Système électrochimique	
		moyen, V	Wh/kg
	Ah/kg (1ère charge)		
LiCoO_2	130	3,80	165
LiNiO_2	180	3,65	175
LiMn_2O_4	120	3,95	150

Tableau 1

De manière à apprécier la marge d'amélioration possible de ces matériaux, la figure 1 décrit l'énergie spécifique du faisceau en fonction de la quantité X de lithium extraite par mole. Lorsque celle-ci n'est pas totalement réversible lors du premier cycle (cas du nickel), on note X' la valeur de la quantité réversible cyclée, et un calcul peut être effectué avec une version améliorée pour laquelle X' est augmentée. Cette voie d'amélioration de synthèse du LiNiO_2 est d'ores et déjà démontrée à l'échelon du laboratoire.

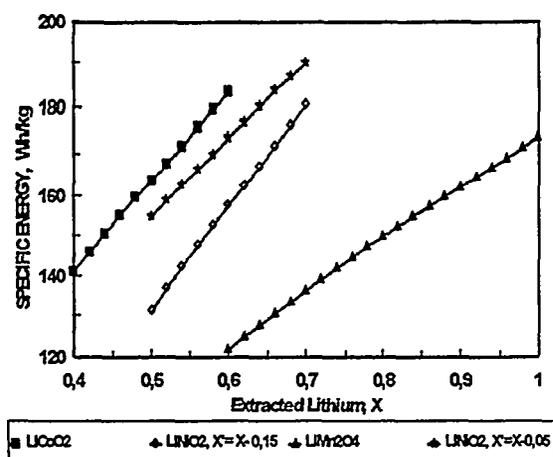


Figure 1: Variation de l'énergie spécifique du faisceau d'accumulateur $\text{Li}_{(1-x)}\text{MO}_2 / \text{Li}_x\text{C}_6$ en fonction du nombre X de moles de lithium extraites par mole de matière active positive.

2) Propriétés du système électrochimique sélectionné.

2.1) Profil de tension.

La tension manifeste une variation continue en fonction de la profondeur de décharge entre 4 et 3,2 volts environ, comme le montre la figure 2. Cette variation sera mise à profit pour déterminer l'état de charge de la batterie. En effet, cette diminution de tension lors de la décharge n'est pas due à une augmentation de la résistance interne, mais correspond à une variation de la force électromotrice du système (potentiel à courant nul), en particulier de l'électrode positive.

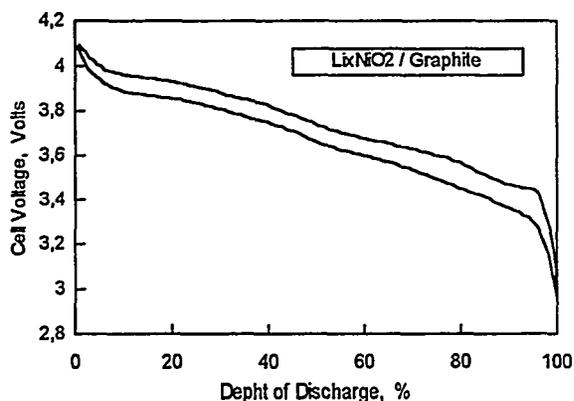


Figure 2: Profil de tension en fonction de la profondeur de charge/décharge du couple $\text{Li}_{(1-x)}\text{NiO}_2 / \text{Li}_x\text{C}_6$, régime C/5.

L'absence de mécanismes de recombinaison jouant le rôle de tampon, comme dans le cas de tous les systèmes utilisant l'eau comme solvant,

rend nécessaire un contrôle strict de la tension maximum de charge. Pour des tensions trop élevées, la structure de l'électrode positive, et donc la réversibilité du système, peut être affectée. Par ailleurs, un dépôt de lithium risque de se produire sur l'électrode négative, qui nuit à la sécurité de l'accumulateur. Un système de contrôle de charge de chaque élément de batterie est par conséquent nécessaire. Un type de circuit original a été développé par SAFT, permettant de simplifier la mise en oeuvre de cette fonction, et assure en même temps toutes les fonctions propres à la gestion de la batterie, comme l'état de charge (7).

En contrepartie, le rendement faradique de charge est de 100%, et les phénomènes thermiques associés aux fins de charge des systèmes aqueux n'existent pas, ce qui rend plus simple la gestion thermique de la batterie, spécialement pour des charges rapides.(8)

2.2) Energie / puissance.

Les propriétés énergétiques du couple $\text{Li}_{(1-x)}\text{NiO}_2 / \text{Li}_x\text{C}_6$ sélectionné ont été décrites dans le chapitre précédent. A partir d'une énergie spécifique théorique de 452 Wh/Kg, ne prenant en compte que les matières actives, une énergie spécifique de 125 Wh/kg est actuellement atteinte en élément complet, comme décrit dans le chapitre suivant. La puissance pouvant être obtenue dépend non seulement des matériaux eux mêmes, mais également des technologies de mise en oeuvre, en particulier la réalisation de électrodes. Les performances de puissance spécifique décrites dans le chapitre suivant montrent que le système électrochimique est tout à fait apte à fournir la puissance nécessaire à l'application.

2.3) Cyclabilité.

La cyclabilité d'un accumulateur dépend de premier lieu de la réversibilité des réactions électrochimiques mises en jeu. Celles-ci ont été minutieusement étudiées et ont montré une réversibilité parfaite (9). Un vieillissement des autres composants d'un système peut toutefois induire une diminution des performances. Dans le cas présent, une diminution de la capacité en cyclage est observée, variable en fonction des conditions de cyclage. La recherche d'amélioration est permanente, et des résultats obtenus en petits éléments de laboratoire permettent d'envisager une durée de plus de 1000 cycles sans diminution importante des propriétés initiales (figure 3).

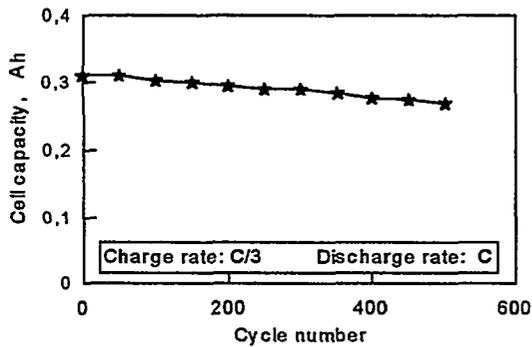


Figure 3: Evolution de la capacité en cyclage d'éléments de tests de laboratoire de 1Wh.

3) Eléments de "100 Ah".

3.1) Description.

Des prototypes de 100 Ah environ ont été réalisés dans un format prismatique, dont les caractéristiques générales sont décrites dans le tableau 2.

Masse	3,30 kg
Dimensions, mm	137x53x216
Volume	1,57 dm ³
Capacité nominale	115 Ah
Energie	415 Wh
Energie spécifique	125 Wh/kg
Densité d'énergie	265 Wh/dm ³
Puissance spécifique en pointe à 90%DOD jusqu'à 2.7V, (20°C)	300W/kg
Domaine de température	-10°C à 50°C

Tableau 2

Les électrodes sont composées de matière active, d'un liant et d'un agent conducteur à base de carbone, déposés sur un conducteur métallique de cuivre et d'aluminium pour les électrodes négatives et positives respectivement. Le séparateur est constitué d'une membrane polymère microporeuse.

L'électrolyte est une solution de LiPF₆ dans un mélange de solvants à base de carbonates d'alkyles.

3.2) Performances.

Après un cycle de formation au cours duquel se construit la couche stabilisante sur l'électrode négative, les accumulateurs sont chargés jusqu'à une tension maximum de 4 Volts, à un régime tel que la totalité de la charge est effectuée en environ 10 heures.

Les figures 4 et 5 représentent les courbes de décharge obtenues respectivement à différents régimes à température ambiante, et à C/5, à des températures variables de 20 à -10°C. On peut observer d'après ces résultats que l'accumulateur peut être déchargé en régime continu en ½ heure, tout en restituant 90% de sa capacité nominale. De même, à -10°C, 81% de la capacité obtenue à l'ambiante est restituée à -10°C lors d'une décharge en continu de 2 heures. Dans cet essai, la température est maintenue constante à -10°C, alors que, en utilisation réelle, la température s'élèvera pendant le fonctionnement, par l'intermédiaire de la boucle de régulation thermique.

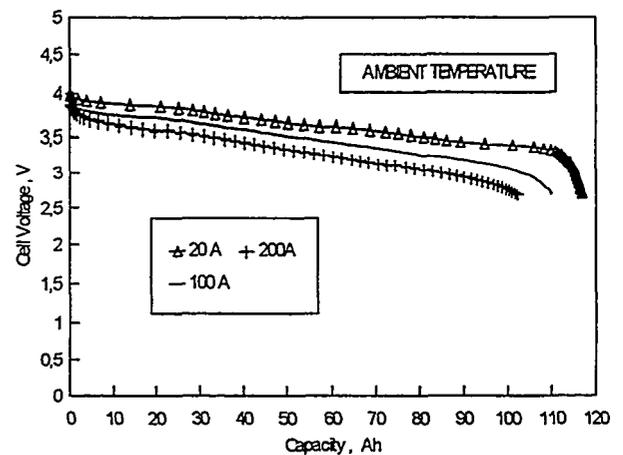


Figure 4: Courbes de décharge à différents régimes d'un accumulateur prismatique $Li_{(1-x)}NiO_2 / Li_xC_6$ de 115Ah.

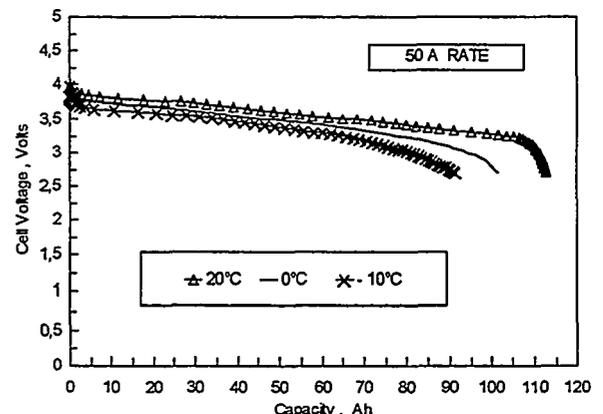


Figure 5: Courbes de décharge à différentes températures d'un accumulateur prismatique $Li_{(1-x)}NiO_2 / Li_xC_6$ de 115Ah.

Lors de l'utilisation dans un véhicule électrique, la batterie est soumise à des appels de courant de puissance variable. De plus, une partie de l'énergie de décélération est restituée à la batterie sous forme de pics de courant de charge. Afin de vérifier le comportement dans

ces conditions, les accumulateurs sont soumis à des régimes sophistiqués de simulations de conduite. Une manière simple d'apprécier la puissance disponible aux bornes de l'accumulateur est de le soumettre à des impulsions de courant élevé, répétées tout au long d'une décharge à régime constant plus lent. La figure 6 décrit le profil d'une telle décharge, pour des températures de 20 à -10°C. A partir de ces résultats, on peut calculer la résistance interne de l'élément lors de la sollicitation à des appels de courant de brève durée (30 sec).

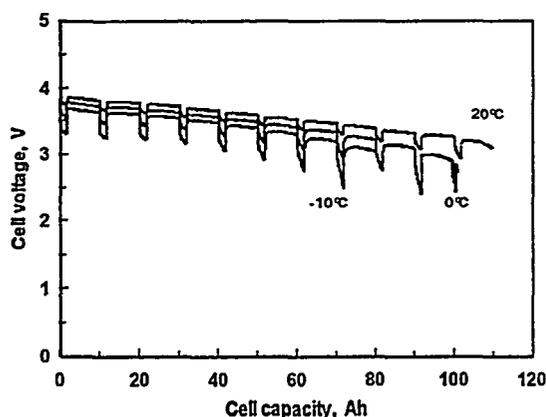


Figure 6: Profil de tension d'un accumulateur de 115Ah soumis à des impulsions de décharge de 150A superposées à un courant continu de 50A, à différentes températures.

A partir de celle-ci, on peut en déduire quelle est la puissance spécifique maximum délivrable dans ces conditions par l'élément jusqu'à une tension minimum donnée, en fonction de la profondeur de décharge. La figure 7 reproduit les résultats de ces calculs, pour une tension d'arrêt de 2,7V.

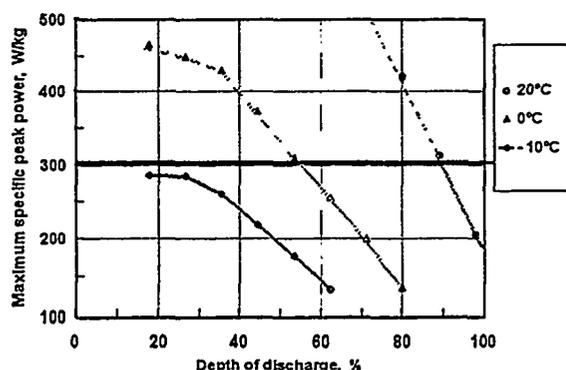


Figure 7: Accumulateur prismatique de 115 Ah $Li_{(1-x)}NiO_2 / Li_xC_6$. Puissance spécifique maximum en impulsions de 30 sec, en fonction de la profondeur de décharge, pour différentes températures.

Comme on peut le constater, la puissance disponible est supérieure à 300 W/kg à la température ambiante jusqu'à environ 90% de profondeur de décharge. A basse température (-10°C), plus de 200W/Kg sont encore disponibles jusqu'à près de 50% de la capacité. C'est à dire que la puissance à cette température est tout à fait suffisante lors du démarrage du véhicule, et le réchauffage de la batterie peut se faire lentement pendant l'utilisation de la moitié de l'énergie totale nominale.

4) Assemblage d'éléments en batterie.

Différents assemblages d'éléments en batterie ont été effectués afin d'observer leur comportement dans des montages en série, et de valider les circuits électroniques de contrôle. Ainsi, une batterie "échelle 1" de plus de 20 kWh a été constituée par l'assemblage de 60 éléments en série, dans une structure comprenant un système de régulation thermique à air, et le circuit complet de contrôle électronique. La figure 8 montre une courbe de décharge de cette batterie à un régime continu de C/2. Une capacité de 113 Ah a été obtenue, délivrant une énergie totale de 23kWh. Cette batterie prototype est en cours de test de cyclage dans différentes conditions.

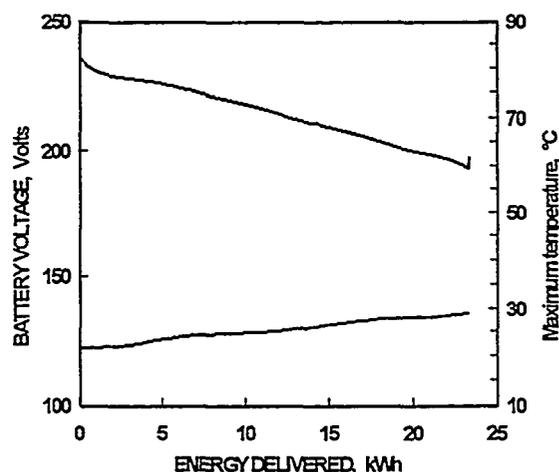


Figure 8: Profil de tension et de température d'une batterie de 20kWh, en décharge sous un régime continu de C/2 (sur résistance constante)

5) Conclusions:

Les résultats obtenus à ce jour avec des prototypes échelle 1 démontrent que la batterie Lithium ion pour véhicule électrique fournit effectivement les résultats électriques attendus, tant en énergie que puissance spécifique.

A partir de ces résultats, et des optimisations de conception prévues, les caractéristiques des prototype de batterie complète intégrable sur un véhicule peuvent être anticipées; celles-ci sont décrites dans le tableau 3.

CARACTERISTIQUES	SYSTEME BATTERIE DE 30 KWH
Energie spécifique (Wh/kg)	120
Densité d'énergie (Wh/dm ³)	200
Puissance spécifique (W/Kg)	230
Nombre de cycles (>80% de capacité initiale)	600

Tableau 3

La diminution du coût et les règles de conception pour avoir un produit de sécurité d'utilisation satisfaisante font actuellement l'objet de travaux intensifs. Le coût global de la batterie dépend principalement du prix d'achat de quelques composants de la batterie, comme l'électrolyte, le séparateur et la matière active positive, dont on peut raisonnablement penser que ceux-ci verront leur prix décroître fortement dans un futur proche, alors que les quantités produites vont être multipliées par plusieurs ordres de grandeur. L'objectif à terme de prix de vente est de 1200FF / kWh, pour des quantités produites de l'ordre de 100000 batteries.

Bibliographie:

- 1) M.Broussely, B.Simon et J.P.Boeue, J.Power Sources, 43-44 (1993) 595
- 2) Y.Gao, J.R.Dahn, J.Electrochem. Soc. Vol 143, N°6, (1996), 1783-1788.
- 3) G.G.Amatucci, C.F.Schmutz, A.Blyr, J.M.Tarascon, Ext. Abstracts, Electrochem. Soc. Fall Meeting, (1996), 1072.
- 4) J.P.Perès, Thèse, Université Bordeaux I ,(1996).

5) C.Delmas et al., Proceedings of 8th International Meeting on Lithium Batteries, Nagoya, (1996), 117-118, to be published in J.Power Sources, 1997.

6) A.Lecerf, M.Broussely and J.P.Gabano, EP pat. 0 345 707, US pat. 4,980,080 (1989)

7) C.Morin, M.Perelle, Proceedings of EVS 13, Osaka, Japan Electric Vehicle Association, (1996), 33-36.

8) P.Flament, Ph.Jehanno, J.P.Planchat, G.Sarre, J.J.Vullierme, Proceedings of EVS 13, Osaka, Japan Electric Vehicle Association, (1996), 632-636.

9) M.Broussely, F.Perton, P.Biansan, J.M.Bodet, J.Labat, A.Lecerf, C.Delmas, A.Rougier, J.P.Perès, Journal of Power Sources 54 (1995) 109-114

Remerciements:

SAFT tient à remercier tous les organismes qui par leur soutien matériel, leurs avis et leurs compétences permettent le déroulement de ce programme:

- L'Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie,
- La Commission Européenne,
- Les Constructeurs automobiles.
- Le Ministère de l'Industrie,
- Le Ministère de la Recherche,
- Le Predit,
- La Région Poitou-Charentes.

EXPOSE DE LA JOURNEE D'ETUDE DES ACCUMULATEURS AU LITHIUM

Avancées du projet BT-EdF-CEA

BATTERIE LITHIUM POLYMERE

Marginèdes Didier, Majastre Hervé : Bolloré Technologies - Quimper
Baudry Paul, Lascaud Stéphane : Electricité de France - Les Renardières - Moret/Loing
Bloch Didier, Lebrun Nathalie : CEA - CEREM - Grenoble

Introduction :

Le marché du véhicule électrique grand public ne se développera que parallèlement à l'amélioration des performances des systèmes électrochimiques de stockage de l'énergie électrique : les batteries.

Les batteries peuvent être classées en trois catégories :

- les batteries à électrolyte aqueux : les filières plomb acide et nickel-cadmium, ont une faible densité massique d'énergie de respectivement 35 et 55 Wh / kg. La filière Ni / Me H indique une densité d'énergie de 90 Wh / kg, mais la technologie reste coûteuse.
- les batteries à haute température : les couples électrochimiques sont le Na / NiCl₂ et le Na / S. La densité d'énergie atteint les 100 Wh / kg. La température d'utilisation est supérieure à 300°C. Leur principal inconvénient est la sensibilité aux chocs thermiques de l'électrolyte céramique.
- les batteries à électrolyte organique : ces systèmes utilisent les ions lithium comme porteur de charge. Deux systèmes sont développés :
 - . le li-ion : l'électrode négative est un composite à base de carbone. L'électrolyte est liquide. La densité d'énergie espérée se situe autour de 140 Wh / kg.
 - . le lithium-polymère : l'électrode négative est une feuille de lithium métal associée à un film d'électrolyte polymère. La densité d'énergie espérée à terme se situe autour de 200 Wh / kg.

La technologie du stockage d'énergie lithium-polymère implique la production de films minces de grande surface. Le consortium BT-EdF-CEA a étudié les différentes techniques de fabrication de ces films et leur assemblage. Le procédé a été choisi en fonction de sa productivité, de son économie, de son impact écologique et des performances des éléments ayant des capacités jusqu'à 40Ah.

Les objectifs à atteindre à fin 96 :

- Démontrer la faisabilité technico-économique de la filière lithium polymère
- Valider les performances électrochimiques sur des éléments de 40Ah

Le cahier des charges

Les travaux sont axés sur la mise au point d'éléments répondant aux différents critères suivants :

- densité d'énergie de l'élément nu : 125 Wh / kg
- densité de puissance soutenue : 70 W / kg
- cyclabilité : 300 cycles à 100% de DOD
- perte au cyclage : < à 20% au 300^{ème} cycle
- reproductibilité des éléments \pm 10%

La technique et les films doivent répondre au cahier des charges suivant :

- procédé de production continu économique, performant et non polluant
- utilisation de matières premières commerciales
- épaisseurs comprises entre 50 et 100µm
- taux de charge active dans la cathode optimum

Le consortium BT - EdF - CEA

Bolloré Technologies, Electricité de France et le Commissariat à l'Energie Atomique ont constitué un consortium de recherche français, avec comme objectifs :

- la mise au point des techniques de fabrication,
- l'étude de l'économie du système,
- la compréhension du fonctionnement du système électrochimique
- l'optimisation des performances d'éléments de 40Ah.

Les forces et rôles des partenaires :

BT : Société productrice de films polymère pour application dans l'industrie de l'électrotechnique.

Ses forces :

- la maîtrise des techniques de transformation des thermoplastiques
- la maîtrise des techniques de métallisation et de traitement de surface
- la connaissance des métiers du condensateur
- la maîtrise de l'économie et des contraintes industrielles

Son rôle :

- la mise au point des techniques de fabrication des films et de leur assemblage
- l'étude de l'économie du système

EdF : Société productrice et distributrice d'électricité, ayant une grande connaissance des différents systèmes électrochimiques et de leur évaluation dans le stockage d'énergie.

Ses forces :

- utilisateur et testeur de systèmes électrochimiques de stockage
- la maîtrise de la gestion électrique de réseaux et de la sécurité électrique

Son rôle :

- l'expertise électrochimique et des tests de base
- l'étude de la sécurité
- la simulation numérique du comportement des batteries.
- la veille technologique

CEA : Organisme public voué à la recherche et au développement des matériaux et des techniques pour des applications énergétiques.

Ses forces :

- la maîtrise des techniques d'analyse
- la connaissance des principaux constituants : le lithium et les poudres d'oxydes métalliques,

Son rôle :

- la synthèse de nouveaux composés
- la validation électrochimique des constituants

Les résultats

Le procédé :

Les techniques d'enduction et d'extrusion ont été évaluées et comparées d'un point de vue industriel, en prenant en compte :

- le procédé
- l'investissement
- les coûts de production
- l'environnement
- les performances électrochimiques des films

La technique d'enduction :

La technique d'enduction a permis de fabriquer des films de faibles épaisseurs avec une variation maximum de 5% et présentant une bonne homogénéité des composants dans les films (faible décantation des composés lors de l'étape de séchage).

Cette technique impose l'utilisation de solvant. L'élimination des solvants a une incidence non négligeable sur le procédé. En effet, l'utilisation de solvants organiques entraîne un investissement très important pour le retraitement des effluents.

L'utilisation de solvant aqueux pose les problèmes de productivité et d'investissement en raison des énergies mises en jeu et des temps de séjour des films dans les tunnels d'évaporation lors de l'étape de séchage.

De plus, la fabrication des films de cathode et d'électrolyte, par cette technique, implique deux lignes de fabrication indépendantes.

Un choix technique doit être opéré :

- Dépôts successifs d'un film sur l'autre ; mais une étape de séchage doit être réalisée entre chaque dépôt, ceci afin d'éliminer le risque de mélange des composants des deux films.
- Fabrication des films indépendamment l'un de l'autre ; mais ceci impose une étape d'assemblage des films, qui peut induire des problèmes de qualité des interfaces.

La technique d'extrusion en voie sèche :

La technique d'extrusion en voie sèche a été mise au point, parallèlement à l'étude technico-économique de la filière enduction ; « en voie sèche » signifie que les compositions sont extrudées sans ajout de solvant ou de composant à éliminer après la fabrication des films.

La mise en oeuvre des thermoplastiques fortement chargés réclame des conditions opératoires très strictes, tant dans le procédé continu d'extrusion-mélange solide-polymère fondu que lors de la fabrication des films.

Les films obtenus sont d'une grande qualité, les épaisseurs sont comprises entre 50 et 100 μ m avec une variabilité de l'épaisseur de moins de 3%. Ces films sont fabriqués par extrusion de mélange où les taux de charges sont supérieurs à 75% de la masse totale. Le contrôle systématique des films permet de constater une excellente homogénéité, tant du point de vue de la répartition des charges dans le polymère que de la répétabilité des performances de production.

Un autre avantage de cette technique est la fabrication simultanée des films de cathode et d'électrolyte. Les films sont assemblés lorsque le polymère est en phase fondue par le procédé de bi-extrusion, ceci favorise le continuum de la conductivité ionique sans créer d'interface entre les deux films.

L'étude technico-économique des procédés, ainsi que des aspects environnementaux, a révélé un avantage incontestable de la filière extrusion par rapport à celle d'enduction.

La technique de fabrication d'élément :

La connaissance des techniques de bobinage des condensateurs, nous a permis de définir et concevoir une bobineuse de batterie lithium polymère, afin d'assembler le complexe, formé du collecteur de courant sur lequel sont déposés par extrusion la cathode et l'électrolyte, à la feuille de lithium d'une centaine de microns d'épaisseur. Les éléments de test produits ont une capacité de 40 Ah, la figure 1 présente les courbes de la production d'élément et de Wh bobinés. La densité d'énergie massique obtenue sur ces éléments est de 105 Wh / kg avec une dispersion de la masse des éléments nus inférieure à 2,5%.

Les performances électrochimiques des éléments :

Les éléments fabriqués chez Bolloré technologies sont isolés et envoyés à EdF et au CEA pour expertise électrochimique. Ces sociétés ont plusieurs équipements multivoies pour le cyclage d'éléments de toute taille jusqu'à 100 Ah.

Les figures 2, 3, 4 et 5 présentent les capacités restituées et en charge au cours du cyclage d'élément bobiné. Les courbes de la figure 2 montrent une mauvaise reproductibilité de la réponse des éléments de 4Ah lors d'un cyclage avec décharge à 100% de D.O.D à un régime C/5 et un régime de charge à C/10. Nous constatons que les rendements faradiques de ces éléments sont très différents de 1, ceci implique des courants de fuite importants.

Les courbes de la figure 3 montrent l'amélioration des performances d'éléments de 4 Ah ayant la même configuration que ceux de la figure 1, mais le cyclage est réalisé avec un contrôle de la décharge et un programme de charge adapté, les décharges sont faites à 80% de D.O.D à un régime C/5. La dispersion de la réponse des éléments est inférieure à 2% au 120ème cycle. Le rendement faradique est supérieur à 95%.

La figure 4 présente les courbes de charge/décharge lors d'un cyclage où des tests de puissance ont été réalisés. La perte de capacité est faible pour des régimes de décharge inférieurs à C/4, à partir de C/2 nous observons une baisse de 15% de la capacité. A plus fort régime, la capacité restituée diminue rapidement jusqu'à un palier équivalent à environ 15% de la capacité totale. Suite aux essais de fortes puissances, il n'y a pas de dégradation de l'accumulateur car la capacité restituée est équivalente à celle précédant les tests de puissance.

La figure 5 présente un cyclage de longue durée, réalisé sur un élément de 1.5 Ah à un régime de C/3. Les augmentations brusques de capacité sont dues à des modifications des conditions de cyclage.

Conclusion

Bolloré technologies a montré que la fabrication de mono-éléments reproductibles de batterie lithium polymère est possible, ceci en prenant en compte les impératifs économique et écologique. La technique d'extrusion permet d'obtenir de fortes productivités, une reproductibilité excellente à chaque étape du procédé et une excellente qualité des interfaces.

Les améliorations envisagées de cette technique nous permettent d'espérer à terme des densités d'énergie massique de l'ordre de 200 Wh / kg.

Figure 1 : Production en élément bobiné et Wh de décembre 1994 à septembre 1996

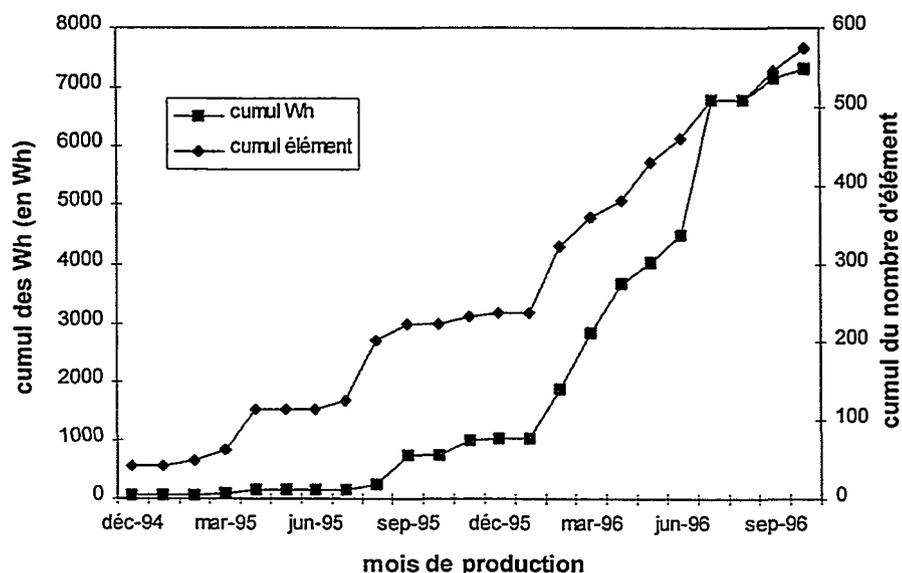


Figure 1 : cumul de la production des éléments bobinés et des Wh

Figure 4 : Capacité en fonction du nombre de cycles.

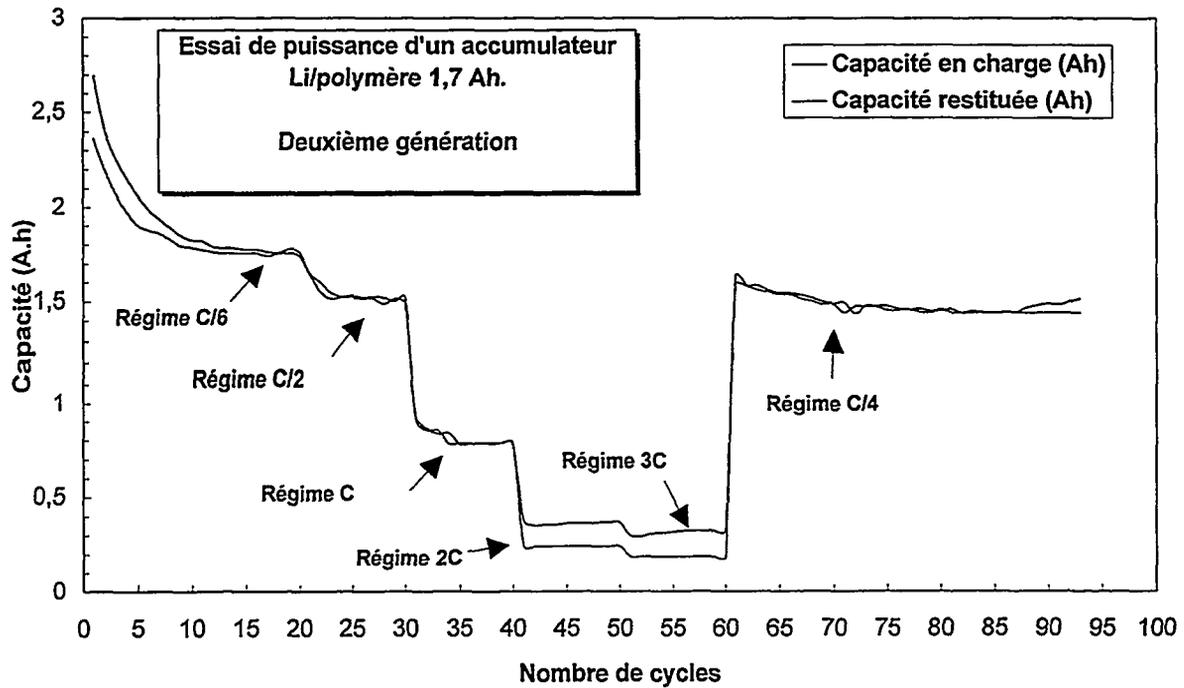


figure 4 : courbe de la capacité restituée et en charge d'un élément bobiné de 1,7 Ah en fonction du numéro de cycle - cyclage réalisé à plusieurs régime de décharge

Figure 5 : Capacité en fonction du nombre de cycles.

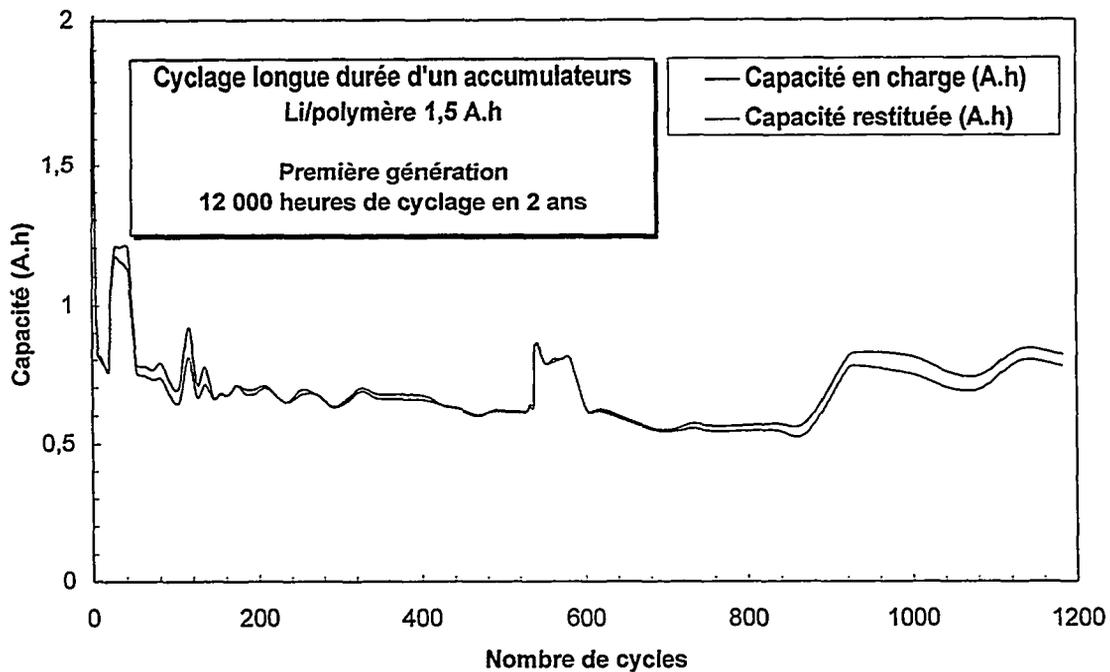


figure 4 : courbe de la capacité restituée et en charge d'un élément bobiné de 1,5 Ah en fonction du numéro de cycle - cyclage de deuxième génération à partir du 900^{ème} cycle

Figure 2 : Capacité en fonction du nombre de cycles.

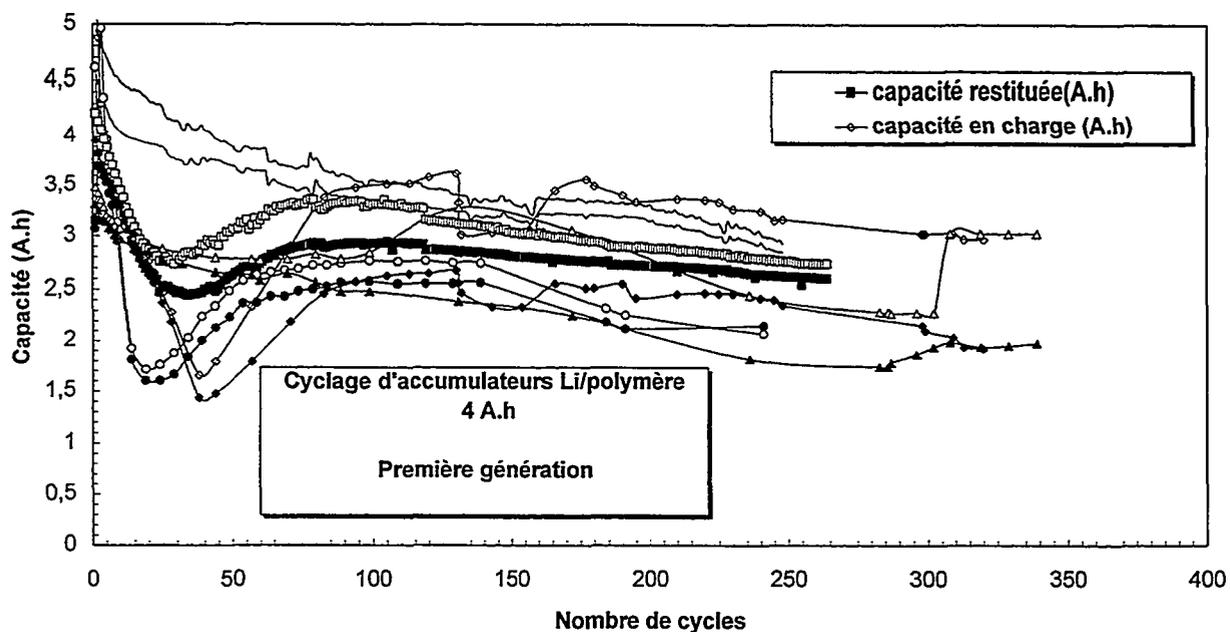


figure 2 : courbe de la capacité restituée et en charge de 5 éléments bobinés de 4 Ah en fonction du numéro de cycle - cyclage de première génération

Figure 3 : Capacité en fonction du nombre de cycles.

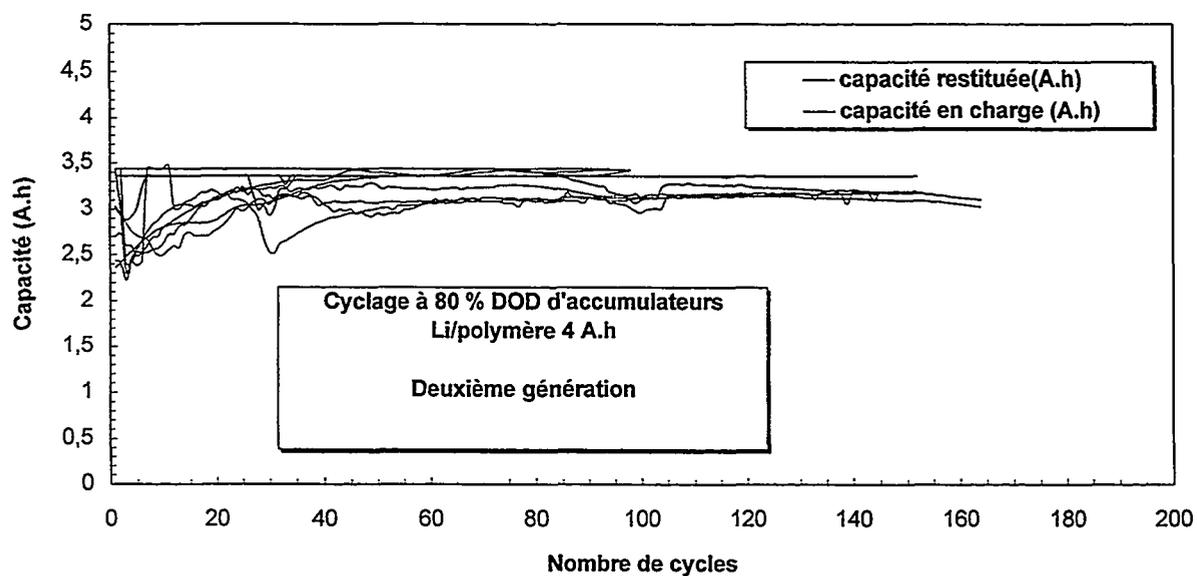


figure 3 : courbe de la capacité restituée et en charge de 6 éléments bobinés de 4 Ah en fonction du numéro de cycle - cyclage de deuxième génération

Accumulateurs lithium carbone à électrolyte solide polymère

X. Andrieu, F. Boudin
Alcatel Alsthom Recherche
Route de Nozay, 91460 Marcoussis

64

Introduction

Les accumulateurs lithium carbone étudiés utilisent des électrolytes polymères plastifiés constitués d'une matrice polymérique inerte gonflée par un électrolyte liquide. Ces électrolytes sont caractérisés par une conductivité ionique élevée ($>10^{-3}$ S/cm à 25°C) proche de celle des électrolytes liquides et bien supérieure à celle des polymères solvatants tels que le polyéthylène oxyde (10^{-7} S/cm à 25°C). Ils sont également plus faciles à préparer que les électrolytes hybrides qui comportent un polyether réticulé chimiquement et un plastifiant liquide.

Les polymères qui ont servi à l'élaboration des gels sont le polyacrylonitrile (PAN) et le polyfluorure de vinylidène (PVdF). Les gels utilisant le PAN ont été obtenus par voie thermique. Cette méthode d'élaboration a été envisagée pour de nombreux autres polymères dans la littérature. Les références les plus nombreuses concernent les gels à base de PAN (1) et de polyméthyl méthacrylate (PMMA) (2). Les gels de PVdF ont été réalisés par un procédé différent développé par AAR qui permet en outre la réalisation de couches minces et l'utilisation de plastifiants volatils.

Les caractéristiques électrochimique et physique de ces matériaux ont été analysées en fonction de leur composition. Le comportement des électrolytes solides avec différents matériaux d'insertion d'ion lithium (graphite et LiNiO_2) a été étudié. Les résultats obtenus sont comparés avec les électrolytes liquides. Les paramètres qui ont été pris en compte sont les capacités réversible et irréversible, la performance en cyclage et les densités de courant admissibles. Enfin des accumulateurs lithium ion complets à base d'électrolytes gélifiés ont été réalisés et testés.

Conditions expérimentales

L'électrolyte liquide organique choisi comme référence est le mélange carbonate de propylène (PC), carbonate d'éthylène (EC) (50/50). Le sel est l'hexafluoroarsenate de lithium, LiAsF_6 . C'est ce mélange qui est utilisé comme plastifiant dans les gels de PAN et de PVdF qui ont été élaborés.

Les gels de PAN sont réalisés par voie thermique à environ 100°C. La proportion pondérale de polymère dans ces gels est d'environ 10%. Le gel de PVdF est élaboré en 2 étapes. La première étape consiste à réaliser une membrane homogène de PVdF dont l'épaisseur peut être comprise entre 20 et 60 μm . Cette membrane est ensuite, au cours d'une deuxième étape, plastifiée par l'électrolyte liquide décrit ci-dessus.

Les cellules électrochimiques d'essai sont des boutons de type 2425. Les mesures de conductivité ont été effectuées sur des cellules comportant 2 électrodes bloquantes. Une contre électrode de lithium a été utilisée pour l'analyse du domaine d'électroactivité et la caractérisation des matériaux d'électrode. Ces cellules ont été étudiées par spectroscopie d'impédance et en voltampérométrie cyclique.

Des demi-piles graphite UF_2 -lithium et LiNiO_2 -lithium ont été montées pour étudier les performances électrochimiques des matières actives négatives et positives en présence des gels de PAN et de PVdF. La proportion pondérale de matière active dans les électrodes est d'environ 85%. Le cyclage de ces demi-piles a été réalisé en mode galvanostatique.

Résultats

Propriétés électrochimiques, mécaniques et thermiques des gels

Les conductivités du gel de PAN et du gel de PVdF élaborés sont respectivement de $3,5 \times 10^{-3}$ S/cm et de 2×10^{-3} S/cm à 25°C. L'électrolyte liquide PC/EC (50/50) + 1 M LiAsF_6 qui est le plastifiant des gels, a lui une conductivité de 7×10^{-3} S/cm. Le rapport entre conductivité de l'électrolyte liquide et du gel correspond au rapport entre la tortuosité et la porosité du gel. Ce rapport est respectivement de 2 pour le gel de PAN et de 3,5 pour le gel de PVdF. Les gels de PAN et de PVdF sont stables électrochimiquement au moins jusqu'à 4,5V par rapport au lithium en voltammétrie cyclique.

Les gels de PAN et de PVdF ont des propriétés mécaniques suffisantes pour assurer la double fonction de séparateur et d'électrolyte. Ils sont également suffisamment souples pour être spiralés.

Cyclabilité en demi-piles

Electrode négative

La matière active négative est le graphite UF₂ de capacité théorique 372 mAh/g. Une demi-pile de référence électrolyte liquide PC/EC + 1 M LiAsF₆ a été réalisée pour contrôler le bon fonctionnement électrochimique de l'électrode en graphite et pour comparer ses performances sur les premiers cycles avec les demi-piles à électrolytes gélifiés. Le régime de charge et de décharge choisi dans un premier temps est de C/20. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 1.

Les capacités enregistrées en décharge au cours du deuxième cycle avec le gel de PAN et le gel de PVdF sont équivalentes et proches de celles obtenues en électrolyte liquide : 355 mAh/g avec le gel de PAN et 345 mAh/g avec le gel de PVdF. Lorsque le régime de charge augmente (régime de C/10), la capacité diminue environ de 10 % aussi bien avec l'électrolyte liquide envisagé qu'avec les gels. L'irréversibilité au premier cycle en électrolyte liquide est élevée (200 mAh/g) mais cela s'explique par la surface développée élevée du graphite UF₂ (12 m²/g) et la nature du sel (LiAsF₆). Cette irréversibilité est du même ordre de grandeur en électrolyte liquide qu'avec les gels.

La figure 1 montre l'évolution du potentiel en fonction du temps au cours des 5 premiers cycles pour une cellule graphite/lithium avec le gel de PAN. Les demi-piles graphite/lithium ont cyclé sur une quarantaine de cycles à un régime de décharge de C/20. Pour les deux gels, une capacité massique de plus de 300 mAh/g est encore récupérée au bout de 40 cycles (tableau 1).

Electrode positive

La matière active positive est l'oxyde de nickel lithié. Ce matériau a une capacité pratique de 180-190 mAh/g au cours du premier cycle puis une capacité réversible de 140-150 mAh/g en électrolyte liquide. Les résultats obtenus en demi-piles LiNiO₂/lithium avec les deux gels de PAN et de PVdF sont présentés dans le tableau 2. La figure 2 montre l'évolution du potentiel en fonction du temps au cours des 5 premiers cycles pour une cellule LiNiO₂/lithium avec le gel de PVdF.

Au cours du premier cycle, les capacités obtenues avec les gels de PAN et de PVdF sont aussi bonnes qu'en électrolyte liquide. Par contre, la diminution de la capacité en cyclage est assez rapide notamment avec le gel de PAN; 20 % de diminution de la capacité au 20^{ème} cycle pour le gel de PAN. Ce comportement semble caractéristique du LiNiO₂ utilisé.

Accumulateurs lithium carbone à électrolytes gélifiés

Les premiers résultats concernent des accumulateurs LiNiO₂/Gel de PAN/Graphite et LiNiO₂/Gel de PVdF/Graphite de 1,5 - 2 mAh. Les figures 3 et 4 représentent l'évolution de la capacité d'un accumulateur avec gel de PAN et d'un accumulateur avec gel de PVdF. Ceux-ci ont effectué plus de 120 cycles à un régime de C/20 à l'ambiante. Les résultats avec les accumulateurs confirment ceux obtenus en demi-piles. L'étude en demi-pile a montré que la baisse de capacité observée était principalement due à l'électrode positive en LiNiO₂. La perte de capacité en cyclage semble légèrement plus faible avec le gel de PVdF.

Conclusion

Les performances électrochimiques des matériaux d'électrode et des accumulateurs complets sont, en présence des électrolytes gélifiés, comparables à celles enregistrées avec des électrolyte liquides. L'intérêt de ces électrolytes gélifiés apparaît plutôt au niveau des procédés d'élaboration, de la réduction des coûts et peut être de la sécurité. Les travaux en cours concerne principalement l'optimisation des procédés, le remplacement du PVdF en raison de sa réactivité et la réalisation d'accumulateurs de plus grande taille.

Remerciements

Les auteurs remercient la DRET pour son soutien financier.

Références

(1) K.M. Abraham et M. Alamgir, US Patent 5,219,679, 1993.

(2) G.B. Appetecchi, F. Croce et B. Scrosati, *Electrochimica Acta*, **40**, 991(1995).

Tableau n°1 : Analyse en cyclage du graphite UF2

Electrolyte	Capacités 1 ^{er} cycle en mAh/g Régime C/20		Capacités 2 ^{eme} cycle en mAh/g Régime C/20		Capacités 5 ^{eme} cycle en mAh/g Régime C/10		Capacités 35 ^{eme} cycle en mAh/g Régime C/20	
	Charge	Décharge	Charge	Décharge	Charge	Décharge	Charge	Décharge
Gel de PAN	525	335	360	355	295		330	
Gel de PVdF	480	330	355	345	320		300	
Liquide: PC/EC (50/50) + 1M LiAsF ₆	525	335	380	360	320		Non Mesuré	

Tableau n°2 : Analyse en cyclage du LiNiO₂

Electrolyte	Masse de matière active (en mg)	Capacités 1 ^{er} cycle en mAh/g Régime C/20		Capacités 2 ^{eme} cycle en mAh/g Régime C/20		Capacités 20 ^{eme} cycle en mAh/g Régime C/20	
		Charge	Décharge	Charge	Décharge	Charge	Décharge
Gel de PAN	20,9	185	145	150	147	117	
Gel de PVDF	20,9	185	147	149	147	129	

Figure n°1 : Cyclage d'une électrode UF_2 en présence de PAN

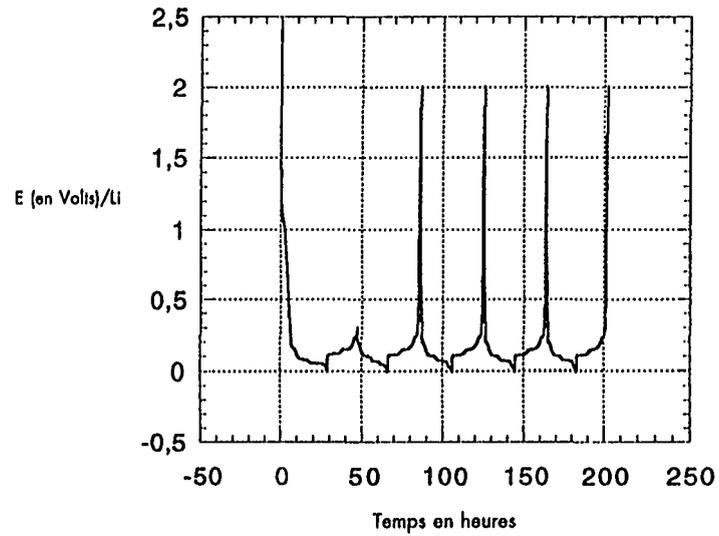


Figure n°2 : Cyclage d'une électrode $LiNiO_2$ en présence de PVdF

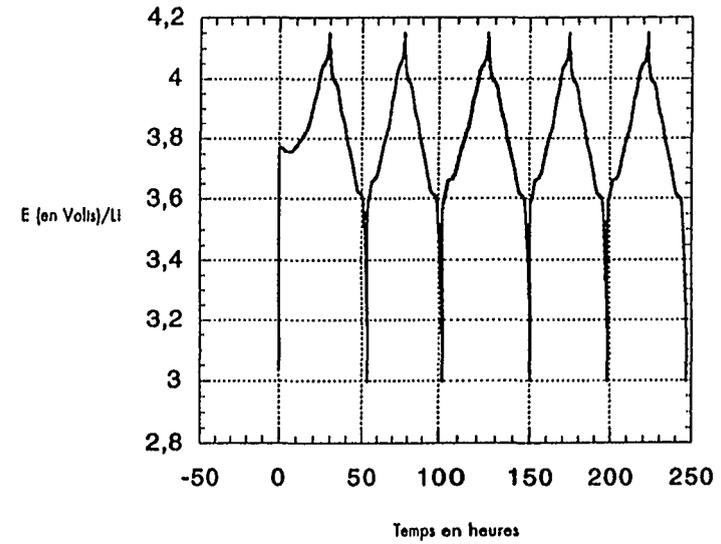


Figure n°3 : Evolution de la capacité d'un accumulateur graphite UF_2 /gel de PVdF/ $LiNiO_2$

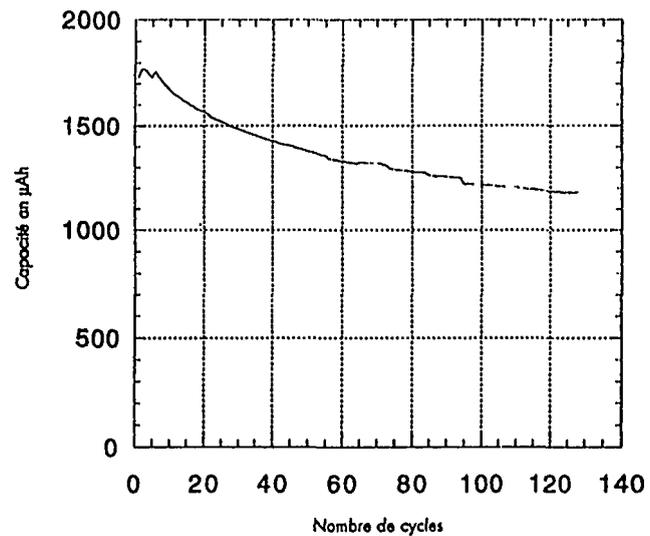
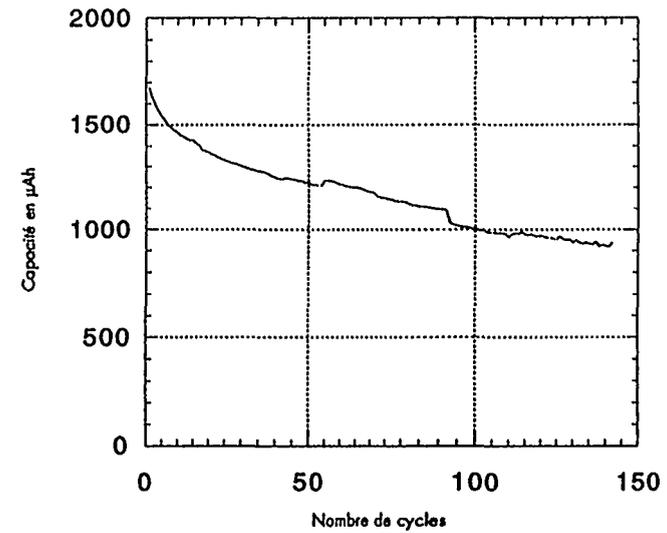


Figure n°4 : Evolution de la capacité d'un accumulateur graphite UF_2 /gel de PAN/ $LiNiO_2$



De la sécurité des accumulateurs au lithium à anode de carbone.

Ph. Biensan ^a, B. Simon^b, J.M. Bodet ^c, F.Le Nay^a

^a SAFT, Direction de la Recherche, route de Nozay 91460 Marcoussis.

^b Alcatel Alsthom Recherche, route de Nozay 91460 Marcoussis.

^c SAFT, rue G. Leclanché, BP 1039, 86060 Poitiers.

65

1. Introduction.

Le remplacement du lithium métallique par un matériau d'électrode négative susceptible d'insérer de manière réversible des ions lithium connaît un succès commercial indéniable. Les électrodes négatives de carbone (graphites, cokes, carbones vitreux...), généralement dénommées Li_xC_6 , constituent la voie la plus développée. Outre l'augmentation importante de la durée de vie des accumulateurs par rapport à une anode de lithium métal et la possibilité de charge rapide, le principal progrès associé à ce type de matériau est celui d'une sécurité accrue, bien que des progrès aient, semble-t-il, été réalisés récemment avec du lithium métallique(1).

La sécurité de ces accumulateurs est bien connue dans les conditions normales d'utilisation, ce qui n'est pas forcément le cas avec une anode de lithium métal du fait de la croissance possible de dendrites de lithium. Toutefois, cette sécurité se doit d'être aussi assurée dans toutes les conditions d'utilisation abusive, quel que soit l'état de charge. La maîtrise des phénomènes susceptibles d'intervenir et l'amélioration de la sécurité, si nécessaire, supposent une bonne connaissance des réactions qui sont en jeu.

2. Les tests de sécurités.

A ce jour, les tests de sécurité ont été principalement développés pour des piles ou batteries de piles au lithium. Des tests spécifiques aux accumulateurs au lithium à anode de carbone ou plus généralement au lithium rechargeable sont en cours de rédaction dans un nombre important d'organismes nationaux et internationaux. Les organismes internationaux dont les tests sont les plus utilisés sont Underwriters Laboratories (UL-1642 ou SU-2054), United Nations (UN) pour le transport et International Electrotechnical Commission (IEC-projet). En marge de ces trois grands organismes, d'autres tendent à proposer des normes plus spécifiques, par exemple aux applications militaires (United States Navy, Armée Française, German Army...). D'autres normes spécifiques n'existent encore que pour les piles au lithium dans les domaines aérospatiales (British standard, AECMA...) ou aéronautiques (RTCA), par exemple. La Japan Storage Battery Association (JBA) propose aussi une série de tests spécifiques aux accumulateurs au lithium, très suivie compte tenu du grand nombre de sociétés Japonaises qui produisent des accumulateurs Li-ion à ce jour. UL est le seul organisme qui propose un programme de test de batteries, puis la fourniture d'un certificat et l'autorisation d'apposer le sigle UR (UL Recognized) en cas de succès. Un élément ou une batterie qui passe avec succès les différents types de tests peut être considérée comme parfaitement sûre pour l'utilisateur potentiel.

Les principaux tests proposés par les différents organismes sont souvent dérivés des tests UL, bien que certains en modifient légèrement les conditions ou les critères de succès. Les tests peuvent être classés en quatre grandes

catégories suivant leur nature:

Catégorie	Principaux tests
Electriques	surcharges, surdécharge, court-circuit externe...
Mécaniques	chute, impact, clou, choc, écrasement, vibration, accélération...
Thermiques	à la flamme, bain de sable, plaque chaude, choc thermique...
Environnementaux	altitude, décompression, immersion, résistance aux champignons...

Tous les tests qui sont envisagés sont généralement considérés comme représentatifs d'événements anormaux mais pouvant survenir dans le cadre d'une commercialisation à grande échelle. Le test au clou, qui consiste à transpercer un élément chargé par un clou de dimensions spécifiées, simule un court-circuit interne ou ce qu'un enfant pourrait avoir l'idée de faire. Initialement proposé par la JBA, ce test commence à être demandé dans les cahiers des charges de différents utilisateurs. Les tests de surcharge sont sensés représenter un problème de chargeur défectueux, qui ne détecte pas la fin de charge de la batterie. Les tests environnementaux tels que les tests altitude ou de décompression simulent des conditions particulières au transport aérien, par exemple. Quant au test de résistance aux champignons...

Les différents tests ne sont pas tous équivalents en terme de difficulté de réussite. Les tests environnementaux sont aisément passés ainsi que ceux de surdécharge et de court-circuit externe, par exemple. Les plus ardues sont ceux qui conduisent à un échauffement important de l'accumulateur, que celui-ci soit généralisé (bain de sable, plaque chaude ou surcharge) ou très localisé à l'intérieur de l'élément par la suite d'un court-circuit interne (impact, clou, écrasement...). Dans le premier cas, des réactions chimiques activées produisent un échauffement supplémentaire qui peut amener l'élément dans une situation instable. Dans le second, l'échauffement créé par le court-circuit enclenche localement des réactions chimiques qui peuvent se propager à tout l'élément. Nous nous sommes donc intéressés à l'étude de la stabilité thermique des composants de l'accumulateur $\text{Li}_x\text{C}_6/\text{Li}_x\text{NiO}_2$.

3. Etude des réactions activées par la température.

3.1. Introduction.

Les risques les plus importants pour la sécurité de l'utilisateur sont observés lorsque l'accumulateur est à l'état chargé, ce qui correspond à peu près à $\text{LiC}_6/\text{Li}_{0,3}\text{NiO}_2$. Les réactions chimiques activées par la température ne vont conduire à des conséquences non souhaitées (emballement thermique, feu) lors des tests de sécurité que si l'énergie exothermique mise en jeu est importante d'une part, et si la cinétique de ces réactions est élevée d'autre part. Si ces deux conditions ne sont pas réunies, les réactions seront ou trop faibles ou trop lentes pour conduire à des conséquences violentes.

L'étude d'éléments ayant subi un emballement thermique montre que le collecteur aluminium est fondu ($T > 659^\circ\text{C}$) mais pas celui de cuivre ($T < 1083^\circ\text{C}$): la température minimale au cœur de l'élément lors de cette réaction est donc supérieure à 700°C , température qui a été utilisée dans la suite pour les calculs de cinétique de réaction.

3.2. Principe expérimental.

Les électrodes négatives ont été lithiées en cellules d'essai face à du lithium excédentaire puis saturées en lithium à potentiel nul (0V). Les électrodes positives sont délithiées en cellules d'essai puis chargées à tension constante (4.1V). Le cyclage est réalisé à l'aide d'un cycleur MacPile. L'étude de la stabilité thermique des différents constituants à l'état chargé d'une batterie Li-ion a été réalisée par DSC (Differential Scanning Calorimetry) en creusets aluminium scellés. Cette technique permet d'accéder aux deux paramètres souhaités:

- l'énergie de réaction des phénomènes endothermiques ou exothermiques observés,
- la cinétique de chaque réaction par la méthode d'Ozawa (2). Cette méthode permet à partir de mesures DSC réalisées à différentes cinétiques de chauffe (°C/min) de calculer les paramètres principaux de la cinétique de réaction, soit l'énergie d'activation ΔE , le facteur de fréquence A et l'ordre de la réaction n de l'équation générale $dx/dt = A \cdot \exp(-\Delta E/RT)(1-x)^n$.

Il devient alors possible pour chaque réaction de calculer l'énergie produite en fonction du temps à une température donnée et de comparer ainsi les différentes réactions.

3.3. Résultats.

Deux réactions exothermiques différentes apparaissent sur les courbes de DSC obtenues pour une électrode de graphite lithié (figure 1) avec des températures de départ de 120°C et 250°C environ, en bon accord avec les résultats obtenus par U.von Sacken et al (3, 4) ou Z. Zhang et al (5). L'étude d'une électrode rincée à l'aide d'un solvant inerte volatil (DMC) sec montre (figure 1) la disparition du premier pic. La même électrode rincée à laquelle est rajouté de l'électrolyte, courbe (b), présente à nouveau le premier pic: celui-ci correspond à la réaction entre le lithium de Li_xC_6 et l'électrolyte compris dans la porosité de l'électrode. Il a par ailleurs été montré que le deuxième pic correspond à la réaction entre le liant d'électrode et le lithium de Li_xC_6 . Les deux réactions sont bien en compétition pour la consommation du lithium, comme le montre l'augmentation de la deuxième réaction lorsque la première est supprimée par le rinçage au DMC. La limite thermique de stabilité de la couche de passivation à la surface de l'électrode de carbone a été déterminée électrochimiquement et correspond à environ 120°C: le premier pic exothermique observé par DSC est donc la conséquence de la rupture de la couche de passivation, qui n'isole plus électriquement l'électrolyte du lithium stocké dans le carbone.

Le même type d'étude sur une électrode positive $Li_{0,32}NiO_2$ est présentée sur la figure 2. Trois pics exothermiques différents apparaissent pour l'électrode rincée au DMC avec des températures de pic de 180°C, 230°C et 380°C environ: ces températures sont en bon accord avec celles mesurées par J.R. Dahn (6). Ces pics correspondent à la décomposition progressive de Li_xNiO_2 , qui s'accompagne de dégagement d'oxygène, jusqu'à former NiO. En présence d'électrolyte, un pic nettement plus énergétique apparaît aux environs de 200°C. L'électrolyte, constitué d'un mélange de carbonates et du sel LiPF₆, présente quant à lui trois pics exothermiques entre 130°C et 220°C: ces températures sont bien inférieures à celles mesurées par K.Hasegawa et al (7) pour LiClO₄ (215°C) et LiCF₃SO₃ (260°C), ce qui démontre un rôle déterminant de la nature de l'électrolyte, sinon du sel. Les deux premiers pics sont associés à une énergie très faible. Le pic principal, dont la température de départ est proche de 200°C, ne suffit pas à expliquer celui

observé pour l'électrode positive en présence d'électrolyte: l'énergie mesurée de 250 J/g d'électrolyte est nettement trop faible. La nature des réactions chimiques en jeu n'a pas encore été identifiée. Une réaction d'oxydation des solvants d'électrolyte par l'oxygène produit lors de la décomposition du matériau positif s'ajoute sans doute à celle de l'électrolyte lui-même.

Les énergies mesurées pour les différents composants d'un accumulateur graphite (liant)//LiNiO₂ (liant) sont présentées dans le tableau 1 ci-dessous:

	Température (°C)	Réaction	Energie (J/g)	Commentaire
1	110-150	Li _x C ₆ /électrolyte	350	rupture couche de passivation
2	130-140	Fusion séparateur P.E.	-190	Endothermique
3	180-500°C	Décomp. Li _{0,3} NiO ₂ + électrolyte	600	Emission d'oxygène
4	130-220°C	Solvants+LiPF ₆	250	Faible énergie
5	240-350°C	Li _x C ₆ /liant (rincé)	1500	Violente - se propage
6	660°C	Fusion Aluminium	-395	Endothermique

Tableau 1: Energie des principales réactions d'un accumulateur Li_xC₆/Li_xNiO₂ mesurée par DSC.

Il apparaît que les différentes réactions exothermiques conduisent à des énergies élevées. Les deux réactions les plus énergétiques sont associées l'une à l'électrode positive en présence d'électrolyte et l'autre à l'électrode négative (Li_xC₆/liant), qui est de plus la réaction la plus violente. D'autre part, les réactions endothermiques de fusion du séparateur ou du collecteur aluminium ne représentent qu'une énergie très faible par rapport aux réactions chimiques qui ont lieu au sein des deux électrodes. L'électrode négative, avec les deux réactions 1 et 5, génère près de trois fois plus d'énergie (1850 J/g) que la positive.

Les mesures de cinétique réalisées par la méthode Ozawa permettent, par exemple, de comparer différents carbones d'électrodes négatives. La figure 4 présente les cinétiques à 700°C de la réaction du lithium de LiC₆ avec le liant d'électrode pour trois différents types de carbones lithiés à saturation: les courbes de la figure 4 sont obtenues en multipliant l'énergie mesurée (DSC) par le degré d'avancement de la réaction, dont la variation en fonction du temps est calculée à partir des paramètres ΔE, A et n. Des différences de cinétiques très nettes sont révélées pour les trois carbones bien que l'énergie produite en fin de réaction soit comparable. Il est clair au vu de ces résultats que le carbone 3 doit conduire à un élément nettement plus stable que les deux autres: la réaction 5 du tableau 1 sera beaucoup plus difficile à faire propager dans le cas de ce carbone compte tenu de la faible cinétique de réaction. Ces résultats montrent de plus que la nature du carbone gère la cinétique des réactions chimiques activées par la température à l'électrode négative. Des études de diffractions des rayons X ont permis de confirmer que les réactions à cette électrode ont lieu à la surface du carbone et n'en modifient pas la structure cristalline: elles sont limitées par la vitesse de diffusion du lithium hors de la structure carbonée. Les résultats de B.M. Way et al (8), obtenus par ARC, montrent clairement aussi une influence nette de la nature du carbone sur la cinétique d'auto-échauffement. La figure 4 montre aussi que la cinétique des réactions chimiques est extrêmement rapide: pour le carbone 2, la réaction est presque complète après moins de 5 msec.

La figure 5 représente la comparaison cinétique des réactions 1, 3, 4 et 5 du tableau 1: les énergies produites aux électrodes positives ont été rapportées à 1 gramme de carbone pour un élément équilibré (même capacité

électrochimique que pour 1 gramme de carbone). Les résultats montrent que, outre que l'énergie la plus importante est produite à l'électrode négative, la cinétique des réactions à cette électrode est bien plus rapide que celle des réactions de l'électrode positive. Bien que l'écart entre les capacités spécifiques implique une différence de masse qui réduit celle entre l'énergie produite par les deux électrode, l'électrode négative reste la plus exothermique. D'autre part, l'électrolyte ne contribue que faiblement à l'exothermie de l'ensemble. La réaction la plus violente est celle qui implique le lithium stocké dans le carbone et le liant d'électrode négative.

4. Conclusions.

Ces travaux ont permis de montrer que les mesures de DSC associées à la méthode d'Ozawa pour déterminer les paramètres cinétiques sont un outil puissant pour étudier les réactions activées par la température dans un accumulateur au lithium à électrode négative de carbone. D'autre part, une hiérarchisation des réactions en terme d'énergie et de cinétique de réaction est possible: elle démontre que l'électrode négative contribue de manière prépondérante à l'exothermie du système avec des vitesses de réaction très élevées. La connaissance des réactions activées par la température permet ainsi l'amélioration de la sécurité des accumulateurs en connaissant les paramètres qui jouent sur l'énergie et sur la cinétique des réactions exothermiques, sources des principaux problèmes de sécurité. La méthode a constitué une aide précieuse pour la sélection de nouveaux matériaux pour les électrodes.

Remerciements:

Les auteurs tiennent à remercier la DRET pour son soutien financier.

Références bibliographiques.

- (1) P. Dan, E. Mengeritski, Y. Geronov, D. Aurbach & I. Weisman, *J. of Power Sources* 54 (1995) pp 143-145
- (2) Voir notice d'utilisation DSC Shimadzu, "Reaction rate analysis", pp19-20
- (3) U. von Sacken, E. Nowdwell, A. Sundher & J.R. Dahn, *Solid State Ionics* 69 (1994) pp 284-290
- (4) U. von Sacken, E. Nowdwell, A. Sundher & J.R. Dahn, *J. Power Sources* 54 (1995) pp 240-245
- (5) Z. Zhang, D. Fouchard & J.R. Rea, *Electrochem. Soc. INC Fall meeting abstracts San Antonio 96-2*, pp168-169
- (6) J.R. Dahn, E.W. Fuller, M. Obrovac and U. von Sacken, *Solid State Ionics* 69 (1994), pp 265 - 270
- (7) K. Hasegawa & Y. Arakawa, *J. Power Sources* 43-44 (1993) pp 523-529
- (8) B.M. Way & U. von Sacken, *Electrochem. Soc. INC Fall meeting abstracts San Antonio 96-2*, pp1020-1021

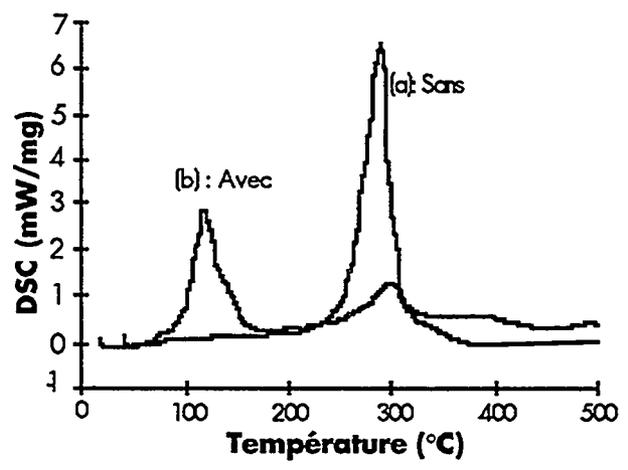


Figure 1: DSC à 10°C/min sur une électrode de graphite lithié (a) sans électrolyte, après rinçage, (b) avec électrolyte.

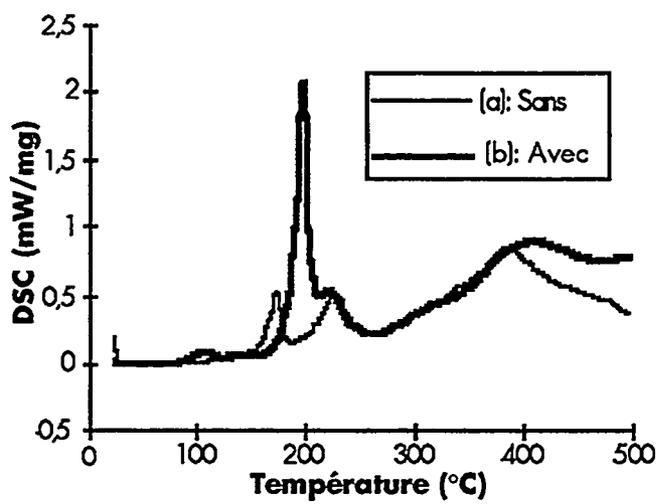


Figure 2: DSC à 10°C/min sur électrode de Li_xNiO_2 (a) sans électrolyte, après rinçage, (b) avec électrolyte.

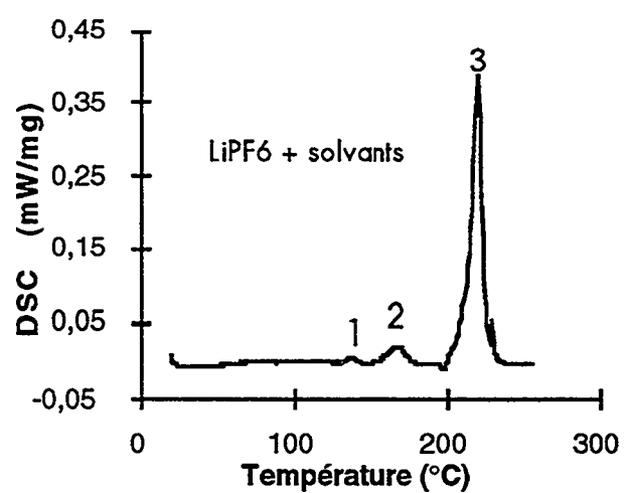


Figure 3: DSC à 10°C/min sur l'électrolyte à base de $LiPF_6$.

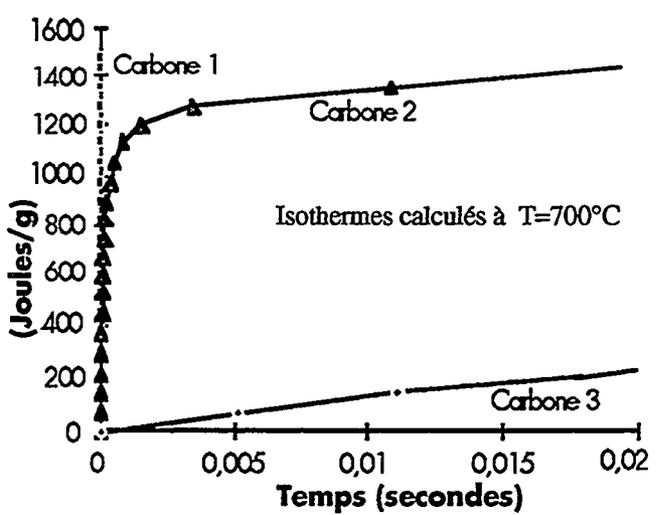


Figure 4: Cinétiques comparées de la réaction $Li_xC_6/liant$ pour trois différents types de carbones.

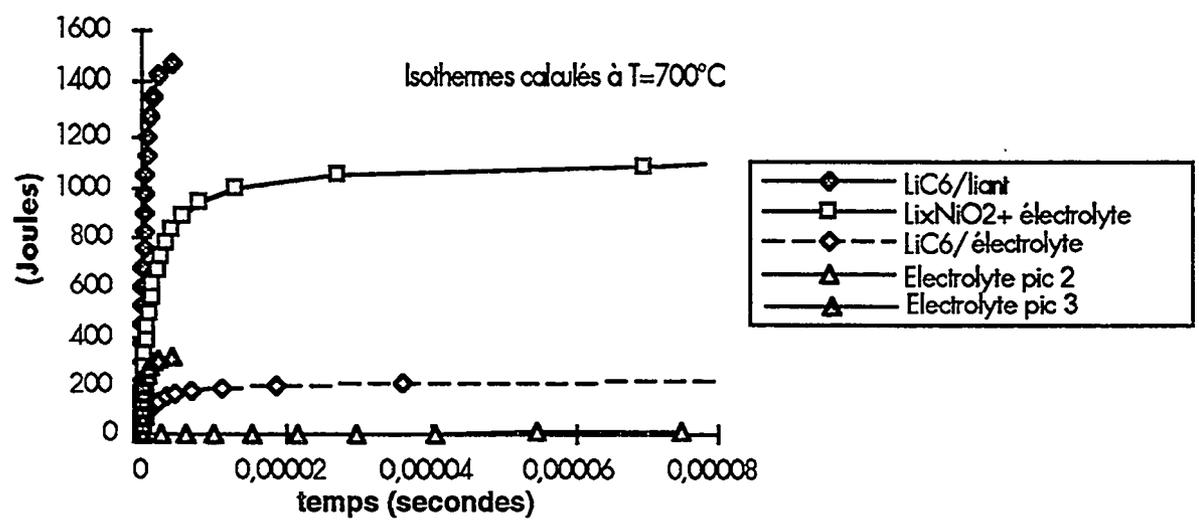


Figure 5: Cinétiques comparées des différentes réactions exothermiques d'un accumulateur Li_xC_6/Li_xNiO_2

ACCUMULATEURS LITHIUM/POLYMERE

DEMARCHE SECURITE DU PROJET BT-EDF-CEA

66

Lascaud S., Baudry P.: Electricité de France - Les Renardières - Moret sur Loing.
Majastre H.: Bolloré Technologies - Quimper.
Bloch D.: CEA - CEREM- Grenoble.

RESUME:

Le consortium BT-EDF-CEA a engagé, parallèlement au développement et à l'amélioration des performances d'accumulateurs lithium/polymère, une démarche sécurité qui vise à analyser à la fois le risque industriel et le risque utilisateur de cette nouvelle technologie. Le procédé choisi pour la réalisation des accumulateurs lithium/polymère, ne présente aucun risque particulier de contamination du personnel de production et de l'environnement. Des essais sécurité ont permis d'observer et d'analyser le comportement lors d'impacts thermiques, de tests de perforation, d'écrasement d'éléments 4 Ah et de court-circuit externe d'un élément 20 Ah. Ceux-ci ont démontré une grande stabilité thermique et un excellent comportement lors d'une destruction locale de l'accumulateur.

INTRODUCTION:

L'utilisation de batteries d'accumulateurs à haute densité d'énergie dans des véhicules électriques circulant sur la voie publique exige un très haut niveau de sécurité. Il en est de même avec les procédés de fabrication qui sont également de plus en plus dépendants des aspects de sécurité tant sur le plan de la protection du personnel de production que de la contamination de l'environnement.

Dans le cadre du projet de développement d'accumulateurs lithium/polymère, le consortium BT-EDF-CEA a inscrit son action dans une démarche sécurité qui vise à analyser et traiter les risques liés à cette nouvelle technologie. Elle s'articule essentiellement autour du risque industriel, d'une part, et du risque utilisateur d'autre part. Le retraitement des accumulateurs en fin de vie fait partie de nos préoccupations mais ne sera pas traité dans cet article.

Le risque industriel est principalement lié à l'exploitation du procédé de fabrication, ainsi qu'au choix et à la manipulation des matériaux. Le risque utilisateur est, quant à lui, dépendant de la réponse des accumulateurs à différents types d'incidents ou de destructions. Une première campagne d'essais sécurité sur éléments 4 Ah essentiellement et, sur élément 20 Ah, dans une moindre mesure a permis d'observer le niveau de sécurité inhérent aux systèmes lithium/polymère. Ces expérimentations ont été réalisées avec le concours de l'INERIS.

SECURITE DU PROCEDE:

La fabrication des films constitutifs de l'accumulateur est réalisée par extrusion. Ce choix technique implique un procédé sans solvant où le mélange des matières et le filmage sont effectués par des techniques de mise en oeuvre des thermoplastiques. L'absence de solvants exonère alors le procédé d'un risque de pollution gazeuse et allège fortement les investissements de retraitement et de protection du personnel de production. Les déchets de fabrication, électrolyte et cathode sont directement réintroduits dans la chaîne de production, évitant ainsi les déchets solides et les effluents de nettoyage.

Le risque principal du procédé, mais non lié au choix de l'extrusion, est celui de la manipulation des poudres. Une relation de partenariat avec la branche prévention des risques professionnels de la CRAM est engagée afin de prévenir et de maîtriser ce risque tant vis à vis du personnel que de l'environnement.

Le risque de la manipulation du lithium est traité par l'implantation du procédé dans une atmosphère desséchée dont le point de rosé est contrôlé. Des tests de dépôt de lithium sur un point chaud, ont montré que celui-ci ne réagit avec l'air que lorsqu'il est soumis à une flamme.

SECURITE UTILISATEUR:

Tous les tests ont été réalisés avec des accumulateurs 4 Ah ou 20 Ah neufs et à l'état chargé. Cet état est le moins favorable pour un test de sécurité avec un système lithium/polymère.

Essais sous contrainte thermique:

Le comportement thermique des matériaux non métalliques a été évalué par analyse thermogravimétrique. Ces analyses ont été réalisées sur des échantillons d'électrolytes et de cathodes à base de POE et de V_2O_5 . Telle que présentée sur la figure 1, la température de début de dégradation de la cathode est de l'ordre de 220°C, tandis que l'électrolyte commence à se dégrader vers 300°C.

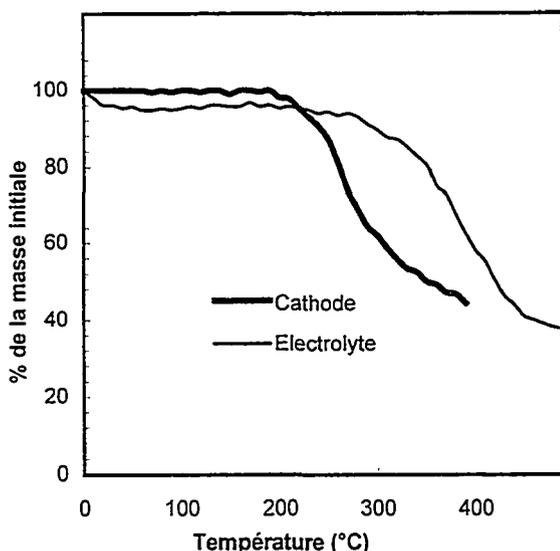


Figure 1 : Courbes thermogravimétriques d'un électrolyte et d'une cathode d'accumulateurs Li/polymère

Ces résultats sont à comparer avec ceux rapportés par Nakane et al⁽¹⁾ concernant la stabilité thermique de cathodes pour batteries lithium-ion à base de $LixMn_2O_4$, $LixCoO_2$ et $LixNiO_2$. Cette étude a mis en évidence, par une technique ARC (accelerating rate calorimeter), que les cathodes constituées de $LixMn_2O_4$, $LixNiO_2$ et de $LixCoO_2$ commencent à se dégrader vers 150°C, 160°C et 170°C respectivement. Bien que la nature de ces cathodes soit différente de celles utilisées dans les accumulateurs lithium/polymère, ces données indiquent la température maximale

avant que celles-ci ne se dégradent de manière **exothermique**.

Il apparaît donc clairement que les matériaux mis en oeuvre dans les accumulateurs lithium/polymère sont d'une grande stabilité thermique.

Toutefois, ces analyses n'ont pas pris en compte la présence d'une électrode métallique en lithium. Ce cas a été évalué en portant deux accumulateurs 4 Ah à la température de fusion du lithium, $T_f = 180^\circ\text{C}$. En dessous de cette température, l'accumulateur ne manifeste aucune réaction. A 180°C, comme le montre la figure 2, le lithium fondu est extrudé des spires de l'accumulateur pour former des gouttes de lithium en surface. Aucune réaction avec les matériaux d'électrolyte et de cathode n'est alors observée.

Il est à mentionner que la fusion du lithium est un phénomène **endothermique** qui peut absorber **entre 10 et 20% de l'énergie interne** de l'accumulateur, ceci suivant sa configuration. En cas d'emballement thermique, cette étape constitue donc une sécurité sous la forme d'une barrière énergétique avant d'atteindre la réaction exothermique de dégradation de la cathode à 220°C. Inversement, la dégradation d'une anode à base de carbone se réalise de manière exothermique vers 100°C⁽²⁾.

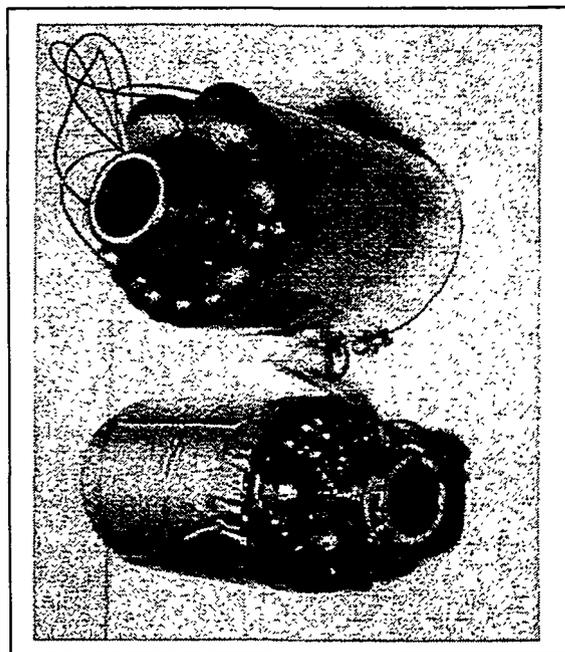


Figure 2 : Accumulateurs 4 Ah portés à la température de fusion du lithium i.e. $T = 180^\circ\text{C}$.

Comportement au feu:

Le comportement au feu a été étudié en soumettant un accumulateur de 4 Ah à une flamme au propane de 700°C pendant une période de 2 heures. L'accumulateur testé ne comportait aucune protection antifeu particulière mis-à-part son conditionnement qui le soustrayait de l'atmosphère ambiante.

Après une première phase de combustion, la mise en contact directe du réducteur et de l'oxydant à haute température par court-circuit interne entraîne une recrudescence du feu. **Cette deuxième phase s'effectue de manière non violente** et dure moins de 10 secondes. La troisième phase ressemble à une combustion classique et ne présente aucun ravivement du feu jusqu'à son extinction complète.

L'analyse des gaz de combustion montre qu'aucun composé à base de vanadium n'est détecté dans les gaz d'émission.

Test de perforation:

Cet essai a été réalisé en perforant un accumulateur de 4 Ah avec une tige métallique de 8 mm de diamètre lâchée d'une hauteur de 1 m avec une masse de 30 kg. Cette tige a traversé de part en part l'accumulateur.

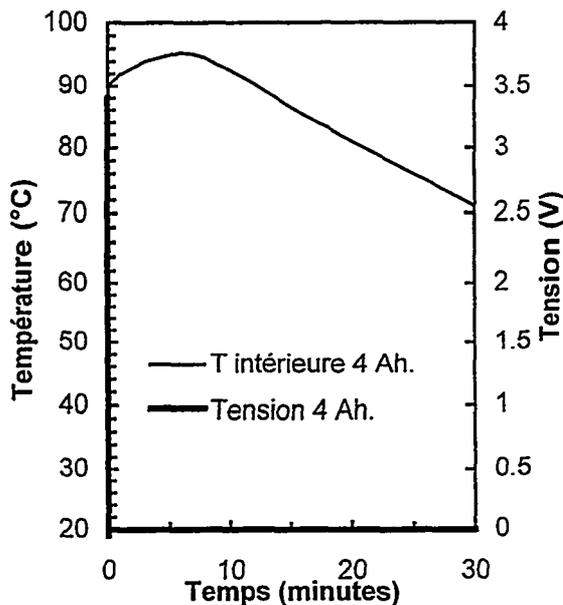


Figure 3 : Test de perforation d'un accumulateur Li/polymère de 4 Ah. Température initiale = 90 °C.

Tel que rapporté sur la figure 3, l'accumulateur est au début de l'expérience à 90 °C. Dès l'impact, il perd sa fonction électrique et s'échauffe légèrement de 5°C en 5 minutes pour atteindre 95°C. Au delà, l'accumulateur refroidit. Tout au long de l'expérience aucun comportement divergent n'est observé.

La dégradation locale de l'accumulateur par la tige métallique ne s'est pas propagée au reste de l'objet. L'interprétation de ce comportement réside dans le caractère « tout solide » de l'accumulateur. En effet, les produits de dégradation restent sur le lieu de la réaction puisque ceux-ci ne sont pas évacués par convection. Ils inhibent alors le site de réaction et évite l'emballement thermique.

Test d'écrasement:

Cet essai a été réalisé en s'inspirant directement du test décrit dans le « Standard for safety of lithium batteries » UL 1642. Il consiste à déposer sur une presse hydraulique, un accumulateur 4 Ah préchauffé à 100 °C. L'essai est conduit jusqu'à apparition d'un court-circuit interne, à savoir une tension nulle ou égale, au plus, aux deux tiers de la tension nominale. Le piston est alors relevé. L'accumulateur a été testé avec son conditionnement.

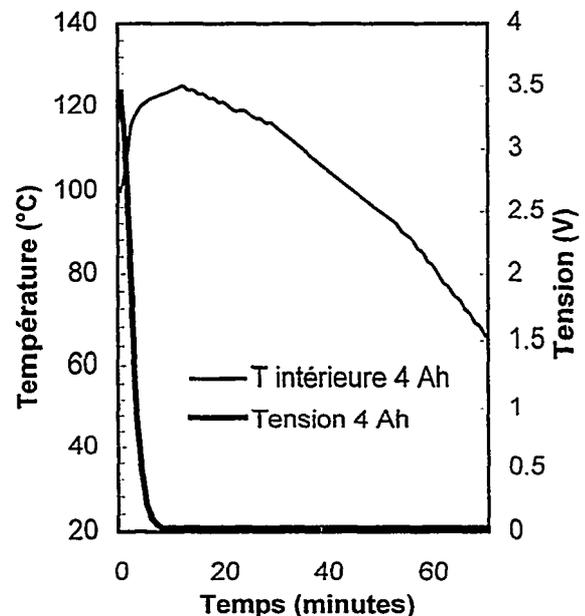


Figure 4 : Test d'écrasement d'un accumulateur Li/polymère de 4 Ah. Température initiale = 100 °C.

Le test d'écrasement a été arrêté pour une pression appliquée d'environ 80 kg/cm², la tension étant voisine de 2 V et chutant rapidement vers zéro. Tel que le montre la figure 4, un échauffement de l'accumulateur est observé. Celui-ci est de 25 °C en 10 minutes avant que l'ensemble de l'accumulateur ne refroidisse.

L'analyse des données montre que l'échauffement se produit lorsque le court-circuit s'établit, c'est-à-dire 15 seconde après le début de l'écrasement. La tension chute alors rapidement en moins de 2 minutes.

Cette expérience montre, comme dans le test de perforation, qu'il n'y a pas d'emballement thermique lorsqu'une détérioration locale par court-circuit a lieu.

Court-circuit externe:

L'essai de court-circuit externe a été effectué sur un accumulateur de 20 Ah porté à 80°C. La résistance totale du circuit extérieur était de 4 mΩ. Le courant de court-circuit a été évalué par mesure de la tension aux bornes du shunt. L'accumulateur a été testé sans être cyclé au préalable, ceci afin d'avoir une cathode contenant une capacité énergétique maximale, i.e. 450 mAh/g de V₂O₅.

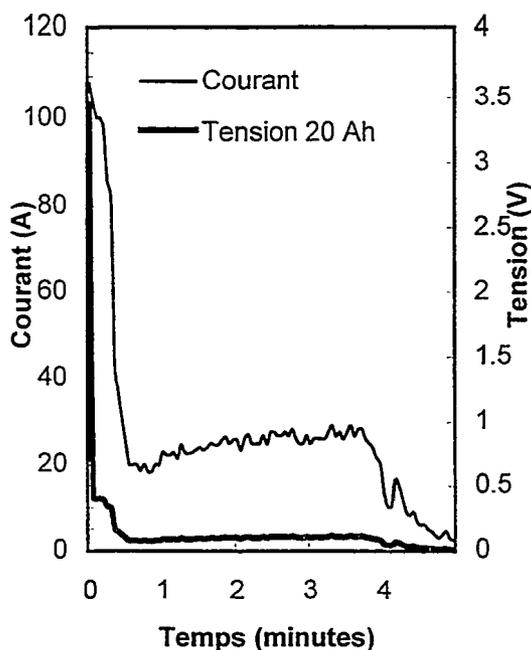


Figure 5 : Court-circuit externe d'un accumulateur 20 Ah sur un shunt de 4 mΩ à 80°C.

Comme le montre la figure 5, le déroulement de l'expérience s'effectue essentiellement en trois phases. La première correspond à un courant élevé de 80 à 100A pendant environ 13 secondes. La deuxième phase correspond à un niveau de courant de 20 à 30A pendant presque 4 minutes. La dernière phase montre une diminution rapide du courant suite à une dégradation physique de l'accumulateur entraînant sa destruction.

Ce test montre donc qu'un système de protection électrique a largement le temps d'intervenir en cas de court-circuit externe.

CONCLUSION:

La sécurité durant l'étape de fabrication des accumulateurs lithium/polymère est satisfaisante grâce au procédé qui ne fait intervenir que des matériaux solides éliminant tout risque d'intoxication par des solvants.

Les tests de contrainte thermique ont montré une stabilité thermique d'éléments 4 Ah jusqu'à 180°C. La limite de stabilité thermique de la cathode étant, par ailleurs, de 220°C.

Les tests de dégradation locale par écrasement ou perforation, révèlent une absence de propagation au reste de l'accumulateur.

Enfin, le court-circuit externe sur élément 20 Ah montre un temps de réponse suffisant avant de faire intervenir une protection.

Ces résultats tendent à confirmer les qualités intrinsèques de sécurité que l'on a prêtés aux systèmes lithium/polymère en film mince à anode de lithium métallique. L'approfondissement de la démarche sécurité portera, dans le futur, sur des accumulateurs de taille plus importante, ainsi que sur des mesures d'amélioration des matériaux et de leur mise en œuvre.

REFERENCES:

- (1) Nakane Kenji et al.; The 36th Battery Symposium in Japan, September 1995, p 203-204.
- (2) Dahn, Séminaire Wolfsky, Floride 1995.

**LA DIFFRACTION ELECTRONIQUE :
UNE TECHNIQUE DE CHOIX POUR CARACTERISER
LE COMPORTEMENT DE L'ELECTRODE POSITIVE**



67

**J.P. PERES, C. DELMAS, F. WEILL,
M. BROUSSELY*, F. PERTON*, Ph. BIENSAN*
and P. WILLMANN****

Institut de Chimie de la matière Condensée de Bordeaux
ICMCB-CNRS
et Ecole Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux,
Château de Brivazac, Av. Dr A. Schweitzer
33608 Pessac Cedex (France).

*SAFT Advanced Battery Division, BP 1039, 86060 Poitiers (France).

**CNES, 18 Av. Edouard Belin, 31055 Toulouse Cedex (France).

Le nickelate de lithium LiNiO_2 est l'un des matériaux les plus prometteurs en tant qu'électrode positive pour batteries lithium-ion. Néanmoins, son comportement en cyclage et notamment l'existence de plusieurs transitions de phase, induites par le processus de désintercalation des ions lithium, n'avaient pas été jusqu'à ce jour expliqués.

Une étude par microscopie électronique à transmission de diverses compositions Li_xNiO_2 ($0,25 < x < 1$) a permis la mise en évidence de surstructures. Elles peuvent être attribuées à un ordonnancement des ions lithium et des lacunes lors de la charge électrochimique. Cette étude rend parfaitement compte de l'allure du cycle électrochimique en termes de plateaux de potentiels et de phénomènes de polarisation en cyclage.

L'évolution de la conductivité mixte (ionique et électronique) a également été étudiée en fonction du taux x de lithium inséré dans le matériau.

L'ensemble de ces résultats a permis une meilleure compréhension de l'évolution de l'électrode positive et notamment après de longs temps en cyclage.

ETUDE IN-SITU DE LA CROISSANCE DENDRITIQUE DANS DES CELLULES LITHIUM/POE-SEL/LITHIUM

C. BRISSOT, M. ROSSO, J.-N. CHAZALVIEL
LPMC, Ecole Polytechnique-CNRS, 91128, Palaiseau, France
P. BAUDRY, S. LASCAUD
EDF/DER, BP N°1, 77250, Moret sur Loing, France

62

Résumé

L'observation in-situ de la croissance dendritique dans des cellules lithium/POE-LiTFSI/Lithium montre que les dendrites croissent à une vitesse proche de la vitesse de migration des anions. Dans des expériences de cyclage on a trouvé des effets mémoire, qui limitent la longueur des dendrites. Nous avons aussi observé un mouvement d'ensemble de l'électrolyte, dû aux variations de concentration de l'électrolyte au voisinage des électrodes.

1. Introduction

La batterie lithium-polymère "tout solide" est une des technologies les plus prometteuses pour l'avenir des voitures électriques [1, 2]. Cependant, l'utilisation d'une anode de lithium métallique, qui a une capacité spécifique théorique très élevée, est limitée par l'apparition de dendrites pendant la charge de la batterie [1, 3]. On peut attendre qu'une compréhension complète de ce phénomène permette de trouver les meilleures conditions opératoires pour les batteries au lithium.

Dans cet article, nous présentons les résultats d'une étude faite sur des cellules lithium/électrolyte-polymère/lithium quasi-bidimensionnelles, de forme parallélépipédique. Leur géométrie est très éloignée de celle des batteries habituelles, mais elles présentent l'avantage de permettre l'observation in-situ de la croissance dendritique.

Nous présentons ci-dessous nos principaux résultats:

- Observation d'un comportement de Sand [4]: en raison de nos conditions expérimentales (densités de courants élevées, distances entre électrodes importantes), au bout d'un temps τ (temps de Sand) la concentration ionique au voisinage de l'électrode négative s'annule et le potentiel diverge.

- La croissance dendritique semble conforme au modèle de Chazalviel [5], qui prédit une vitesse de croissance des dendrites égale à la vitesse de migration des anions dans le champ électrique appliqué.

- Après plusieurs polarisations successives de la cellule, on observe que les dendrites semblent voir leur croissance limitée, comme si elles rencontraient une barrière à une distance donnée des électrodes. Ce phénomène, qui n'est pas compris pour l'instant, pourrait avoir des conséquences intéressantes.

- Enfin, nous avons mis en évidence un mouvement d'ensemble de l'électrolyte, dû aux variations de concentration au voisinage des électrodes, et des variations de densité de l'électrolyte qui y sont reliées.

2. Conditions expérimentales

L'électrolyte polymère est un mélange de poly-oxyde d'éthylène de poids moléculaire $3 \cdot 10^5$, et du sel de lithium $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (ou LiTFSI), découvert par Armand et al. [6]. La concentration, exprimée en O/Li est de l'ordre de 20. L'électrolyte est préparé dans une boîte à gants sous argon. Le polymère et le sel sont mélangés avec de l'acétone et de l'acétonitrile. L'ensemble est chauffé jusqu'à homogénéisation, dégazé sous vide, puis étalé en couche mince et séché. Les films obtenus ont une épaisseur d'environ 100 μm . Il faut superposer plusieurs couches pour obtenir un film compatible avec l'épaisseur des électrodes de lithium (0,38 mm). La cellule est composée de deux plaques de verre (fig.1): dans la plaque inférieure est gravé un canal de 1 cm de large et 0,07 cm de profondeur.

Dans ce canal on presse les électrodes de part et d'autre de l'électrolyte pour obtenir un bon contact électrique. La plaque de verre supérieure, en forme de T, s'ajuste dans le canal de la plaque inférieure, et sert de couvercle à la cellule. L'ensemble est rendu étanche par une résine epoxy. Les deux électrodes sont distantes d'environ 2 mm, et les contacts électriques sur les électrodes sont assurés par des collecteurs en nickel, connectés à une interface électrochimique Schlumberger 1286 et un analyseur de réponse en fréquence Schlumberger 1255.

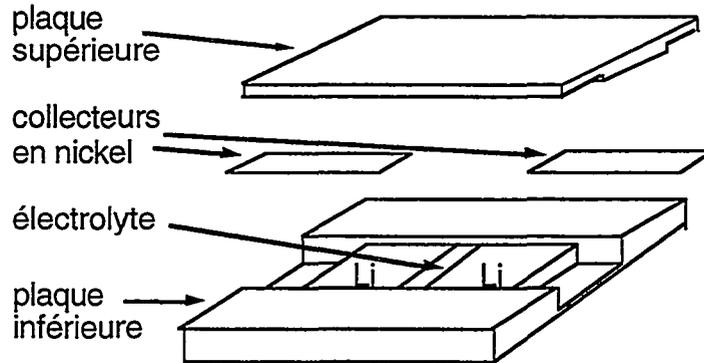


Fig.1: Schéma de principe de la cellule expérimentale.

Un four réglé permet de chauffer la cellule à des températures allant de l'ambiante à 80 °C. Ce four a deux fenêtres permettant l'observation de l'espace inter-électrodes. On suit l'évolution des dendrites avec une caméra montée sur un microscope (grossissements 6-50). Les images sont digitalisées grâce à une carte "Pixelpipe" de Perceptics et traitées sur un micro-ordinateur Macintosh (logiciel Image du National Institute of Health). En particulier, à une image prise en cours de polarisation de la cellule, nous pouvons soustraire une image de référence, prise au début de la polarisation: ceci permet de visualiser la croissance dendritique due à cette polarisation particulière.

L'impédance de la cellule est mesurée en fonction de la fréquence dans la gamme 0.1Hz-4.10⁵Hz. La conductivité de l'électrolyte et la résistance interfaciale sont déduites du diagramme de Nyquist [7, 8].

La conductivité de la cellule a été mesurée à différentes températures. Les résultats sont en accord avec les données de la littérature pour ce type d'électrolyte: la conductivité σ suit une loi de Vogel-Tamman-Fulcher [10, 11]:

$$\sigma = A \exp [-B/(T-T_0)] \quad (1)$$

T est la température de la cellule; $T_0 = T_g - 25$ °C, où T_g est la température de transition vitreuse, et 25°C est une valeur déterminée par Besner [9, 10]. A 80°C, la conductivité est de $9,7-10 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, en bon accord avec les valeurs publiées dans la littérature [2, 10, 12].

Nous avons étudié le dépôt de lithium en régime galvanostatique. Nous nous sommes placés, soit en régime de polarisation "simple" (polarisations successives de la cellule, avec des courants de signe opposé, mais avec une période de repos de plusieurs heures entre chaque polarisation), soit en régime de cyclage (pas de période de repos entre les polarisations), pour mieux simuler le fonctionnement des batteries réelles.

3. Résultats

3.1 Evolution du potentiel aux bornes de la cellule

Pour forcer la croissance dendritique, nous avons utilisé des densités de courant élevées, jusqu'à 4,7 mA cm⁻². Pour ces densités de courant et un espace inter-électrodes de 2 mm, le potentiel a toujours un comportement de Sand (Fig.2a). Quand la cellule est polarisée, la concentration ionique au voisinage de l'électrode négative diminue, le lithium se dépose en formant une couche métallique compacte et/ou des dendrites sur l'électrode, tandis que les anions sont entraînés vers l'électrode positive. Au bout d'un temps τ , appelé temps de Sand, la concentration tombe à zéro sur l'électrode

négative et le potentiel diverge [4, 13].

Pour caractériser ce phénomène dans nos cellules, nous avons calculé les profils de concentration dans l'électrolyte. Ces calculs tiennent compte des spécificités de notre système: variation des coefficients de diffusion et de la densité de l'électrolyte avec la concentration (voir ci-dessous). On a supposé que la formule d'Einstein, reliant coefficient de diffusion et mobilité est valable. Nous avons trouvé un accord satisfaisant entre les valeurs de τ calculées et expérimentales pour les polarisations effectuées aux plus faibles densités de courant (Fig.2b). Le meilleur accord est obtenu pour un nombre cationique voisin de 0,15.

Cependant, à forte densité de courant ($J > 2 \text{ mA cm}^{-2}$), les valeurs expérimentales deviennent sensiblement différentes de celles calculées (Fig.2b): il semble donc que le modèle de Sand ne décrive plus correctement notre système dans ces conditions. Ce phénomène n'est pas complètement compris. Une explication possible serait que les densités de courant élevées induisent un échauffement local de l'électrolyte. Ceci doit entraîner une augmentation du temps de Sand, car le coefficient de diffusion augmente avec la température.

On remarque que, lorsque plusieurs polarisations de la cellule sont imposées, alternativement dans un sens puis dans l'autre, le temps de Sand mesuré pour la première polarisation est toujours inférieur à ceux mesurés pour les suivantes. L'écart décroît quand la cellule est maintenue au repos pendant plusieurs heures entre deux polarisations, et devient négligeable pour des temps de repos de quelques jours. Cet effet donne une idée du temps nécessaire à notre système pour revenir à l'équilibre, par simple diffusion, après une polarisation: la concentration est alors fortement augmentée au voisinage de l'électrode positive, ce qui provoque une augmentation du temps de Sand de la polarisation suivante. Si on attend suffisamment longtemps, la diffusion uniformise les concentrations et on retrouve les conditions initiales.

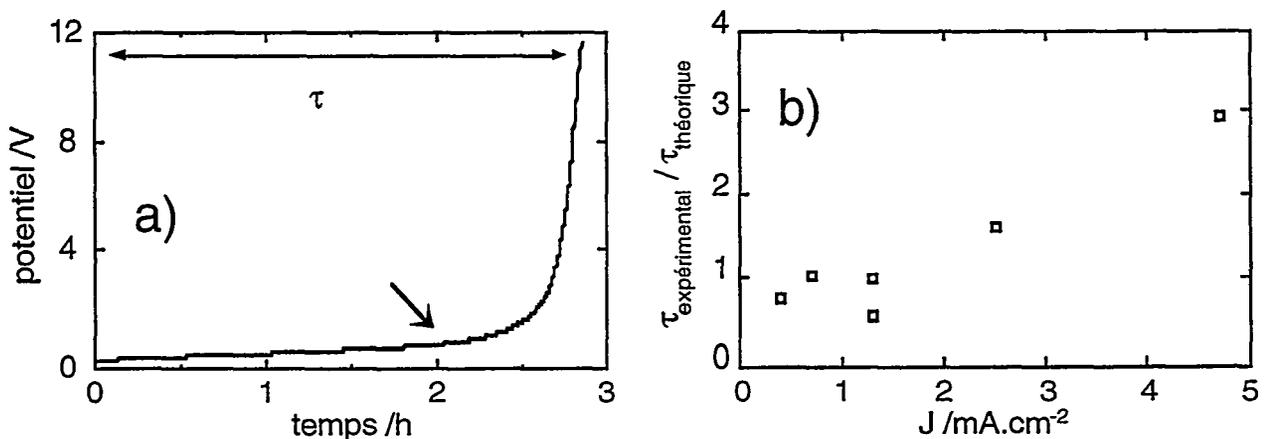


Fig.2: a) Variation du potentiel en fonction du temps ($J = 0,4 \text{ mA cm}^{-2}$): on observe une divergence au temps de Sand τ . La flèche marque le temps au bout duquel on voit apparaître les dendrites dans cette expérience. b) Evolution du rapport des temps de Sand expérimentaux et théoriques en fonction de la densité de courant.

3.2 Croissance dendritique

Dans les conditions expérimentales où nous travaillons (densités de courant assez élevées, de l'ordre du mA cm^{-2}), nous n'observons en général pas de dendrites lors des premières polarisations, mais un dépôt métallique compact. Après plusieurs polarisations, des dendrites apparaissent, de forme arborescente (Fig.3).

Nous avons étudié la croissance dans le cadre du modèle de Chazalviel [5]. Celui-ci prévoit que la croissance dendritique démarre quand la concentration ionique tombe à zéro au voisinage de l'électrode négative (ce qui induit une forte augmentation du champ électrique dans cette région). Selon ce modèle, les dendrites ne devraient commencer à pousser qu'au temps de Sand. Si, dans certaines de nos expériences nous avons effectivement observé le démarrage des dendrites près du temps de Sand (Fig.2a), dans d'autres cas, la croissance dendritique commence beaucoup plus tôt. Ceci pourrait suggérer des inhomogénéités de densité de courant importantes et l'existence de champs

électriques locaux très élevés.

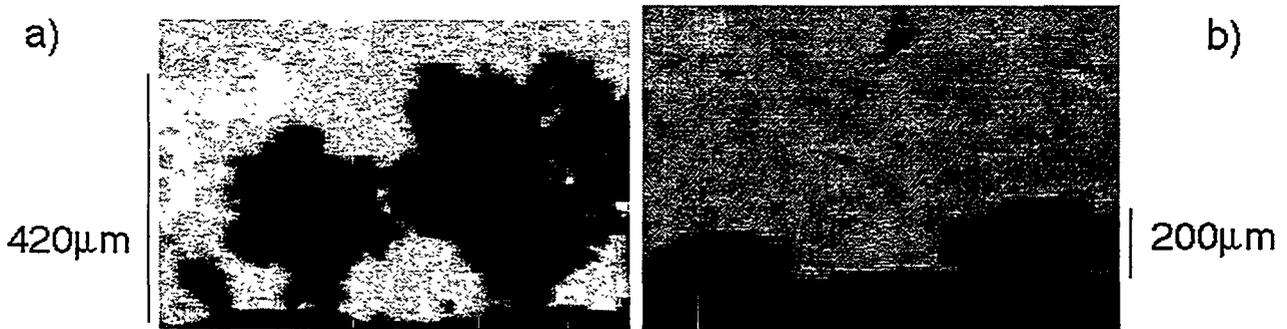


Fig.3: Dendrites obtenues pour a) $J = 0,7 \text{ mA cm}^{-2}$, b) $J = 1,3 \text{ mA cm}^{-2}$.

Chazalviel a calculé la vitesse d'un dépôt représenté schématiquement comme un ensemble de filaments rectilignes, parallèles et régulièrement espacés [5]. Dans un électrolyte binaire (en l'absence d'électrolyte support), ce dépôt croît à la vitesse de migration des anions ($v_{\text{migration}} = -\mu_a E$). Dans nos expériences, les dendrites ne démarrent pas toutes au même moment, et la croissance du dépôt n'est pas uniforme. Nous ne pouvons donc mesurer que les vitesses de croissance de dendrites individuelles, qui peuvent être très différentes les unes des autres (jusqu'à un facteur 10). Cependant, on trouve que les vitesses de croissance sont à peu près proportionnelles aux densités de courant appliquées (et donc au champ électrique E). De plus, en ordre de grandeur, ces vitesses sont compatibles avec les vitesses déduites du modèle de Chazalviel.

Lorsqu'on cycle des cellules, on ne voit jamais les nouvelles dendrites croître sur les dendrites produites lors des polarisations précédentes. La croissance démarre toujours sur l'électrode, que les dendrites finissent donc par couvrir de façon plus ou moins uniforme. Plus surprenant encore, le dépôt obtenu semble limité en taille. Lors des premières polarisations, dont le temps de Sand limite la durée, les dendrites croissent jusqu'à une distance ℓ_0 de l'électrode négative, qui dépend des conditions expérimentales. Lors des polarisations ultérieures, les dendrites semblent incapables de croître au delà de cette distance, même si la polarisation dure plus longtemps que le temps de Sand initial (voir 3.1), ou si la densité de courant est plus élevée. On observe que les dendrites qui atteignent cette limite s'arrêtent, éventuellement deviennent plus compactes, et/ou que d'autres dendrites démarrent sur l'électrode.

Ce phénomène n'est pas complètement compris pour l'instant. Les dendrites semblent rencontrer une "barrière", qui pourrait être une zone de concentration plus élevée, laissée par la polarisation précédente en sens inverse: en effet, selon le modèle de Chazalviel, si des dendrites rencontrent une région de concentration élevée, leur croissance peut être fortement ralentie. La "barrière" pourrait aussi être une barrière d'impuretés réagissant avec le lithium, et passant l'extrémité des dendrites. Enfin, il pourrait s'agir d'une région où la structure de l'électrolyte a été modifiée.

3.3 Déplacement de l'électrolyte

Dès le début d'une polarisation, on observe un déplacement d'ensemble de l'électrolyte vers l'électrode négative: ce déplacement peut atteindre une centaine de microns. Ce mouvement a pu être mesuré grâce à la présence de petites particules piégées dans le polymère. La vitesse de déplacement dépend de la densité de courant. Elle n'est pas uniforme d'un bout à l'autre de la cellule: elle est plus grande au centre de la cellule que près des électrodes (voir encart de la figure 4a).

Nous avons montré que ce déplacement est dû à des variations de volume de l'électrolyte. En effet une augmentation (respectivement une diminution) de concentration provoque un "gonflement" (respectivement une contraction) de l'électrolyte polymère au voisinage de l'électrode positive (respectivement de l'électrode négative). L'électrolyte étant confiné dans un espace fixe, ces variations de volume provoquent le mouvement décrit plus haut.

Nous avons mesuré les variations de volume d'une masse constante de poly(éthylène glycol)

(de masse molaire 8000) avec différentes concentrations de LiTFSI. Compte tenu des incertitudes expérimentales, on peut représenter ces variations par une relation linéaire en fonction du rapport $\alpha = \text{Li}/\text{O}$. Le volume V d'électrolyte, correspondant à un gramme de poly(éthylène glycol) pur, est alors, exprimé en cm^3 :

$$V = 0,96 + 3,53 \alpha \quad (2)$$

A partir de cette relation on peut calculer numériquement le déplacement de l'électrolyte provoqué par une polarisation. Le déplacement à une distance x_0 de l'électrode négative est la somme des déplacements induits en x ($0 \leq x \leq x_0$) par les variations de volume, elles-mêmes induites par les variations de concentration. La relation linéaire (2) prévoit donc que le déplacement en x_0 est simplement proportionnel à l'intégrale de la variation de concentration $\Delta\alpha(x)$ entre $x = 0$ et $x = x_0$.

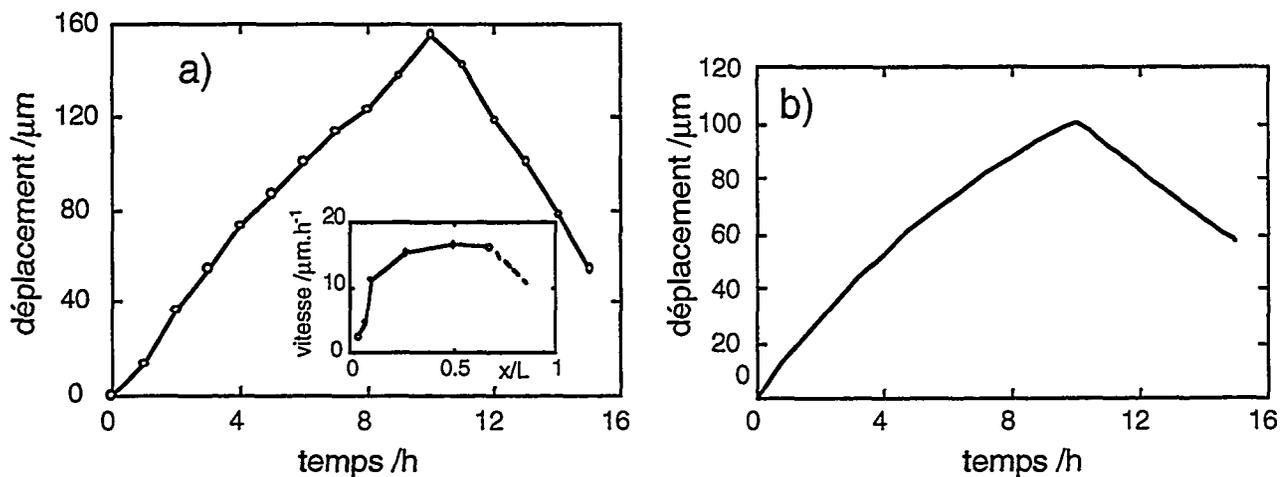


Fig.4: a) Déplacement d'une particule au sein de l'électrolyte au cours de deux polarisations successives. L'encart montre la variation de la vitesse maximum de déplacement en fonction de la distance relative x/L à l'électrode négative (L est la distance inter-électrodes). b) Déplacement moyen calculé au centre de la cellule (mêmes conditions qu'en a).

La figure 4 compare le déplacement maximum mesuré au centre de la cellule et le déplacement calculé pour deux polarisations successives ($0,1$ puis $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$). L'accord est satisfaisant, mais le déplacement expérimental est systématiquement plus élevé que le déplacement calculé (ici d'un facteur 1,6). Il faut noter que notre calcul très simple considère le déplacement comme uniforme dans l'épaisseur de la cellule. Il n'en est évidemment rien dans la réalité: pour un écoulement de Poiseuille on attendrait un facteur 1,5 entre le déplacement maximum et le déplacement moyen (qui est proche de ce que nous calculons).

Des images de l'espace inter-électrodes montrent que le déplacement de l'électrolyte a un effet destructif sur les dendrites. En effet, si des dendrites existent déjà (produites lors des polarisations précédentes), elles seront poussées vers l'électrode négative, et arrachées à l'électrode positive. A l'inverse, le déplacement peut avoir un effet bénéfique, en brisant les dendrites avant qu'elles ne provoquent un court-circuit.

4. Conclusions

Cette étude a eu essentiellement trois résultats intéressants:

- La vitesse de croissance des dendrites semble proche de celle prévue par le modèle de Chazalviel. Cette vitesse dépend de la mobilité des anions et du champ électrique appliqué.
- Quand plusieurs polarisations successives, en sens inverse, sont appliquées, en particulier au cours de cyclages, les dendrites sont apparemment bloquées par une sorte de "barrière": la compréhension de ce phénomène pourrait aider à limiter la taille des dendrites.
- Enfin, nous avons mis en évidence des mouvements de matière au sein de l'électrolyte, dus aux changements de concentration au voisinage des électrodes. Nous avons observé que ces

mouvements peuvent briser les dendrites; ils doivent aussi contribuer au déplacement des ions dans l'électrolyte.

Néanmoins, il faut être très prudent dans la transposition de ces résultats au problème de la croissance dendritique dans des batteries au lithium. Nos conditions expérimentales sont très éloignées de celles utilisées dans les batteries, où les densités de courant sont très faibles ($J \sim 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$), et les distances inter-électrodes très petites ($d \sim 0,01 \text{ cm}$). La croissance dendritique est certainement amplifiée dans nos expériences.

Ainsi on s'attend à ce que le déplacement de l'électrolyte soit très réduit dans les batteries (plutôt de l'ordre du micron que de la centaine de microns comme dans nos cellules). Cependant, même des déplacements petits peuvent casser les dendrites, qui sont très fines et fragiles. Plus généralement, les phénomènes que nous avons observés peuvent apparaître localement à cause d'inhomogénéités locales de champ électrique. Pour vérifier ceci, nous prévoyons de mettre au point des cellules de géométrie plus proche de celle des batteries.

Remerciements: Cette étude est financée par un contrat n° M65L95/7E5311/EL616 d'Electricité de France. Nous avons eu des discussions très fructueuses avec Isabelle Rey, Jean-Claude Lassègues et Hervé Majastre.

Références:

1. M. Gauthier, A. Bélanger, B. Kapfer et G. Vassort, *Polymer Electrolyte Reviews-2*, éd. J. R. Mac Callum et C. A. Vincent, p. 285. Elsevier Applied Science, London (1989).
2. M. B. Armand, J.-Y. Sanchez, M. Gauthier et Y. Choquette, *Electrochemistry of Novel Materials. Frontiers of Electrochemistry*, éd. J. Lipkowski et P. N. Ross., VCH Publishers, New-York (1994).
3. A. Bélanger, M. Gauthier, M. Robitaille et R. Bellemare, *Second Int. Symp. on Polymer Electrolytes*, éd. B. Scrosati, p. 347. Elsevier Applied Science, London (1990).
4. H. J. S. Sand, *Phil. Mag.* **1**, 45 (1901).
5. J.-N. Chazalviel, *Phys. Rev. A* **42**, 7355 (1990).
6. M. Armand, W. Gorecki et R. Andréani, *Second Int. Symp. on Polymer Electrolytes*, éd. B. Scrosati, p. 91. Elsevier Applied Science, London (1990).
7. D. Fauteux, *Solid State Ionics* **17**, 133 (1985).
8. D. Fauteux, *Electrochim. Acta* **38**, 1199 (1993).
9. S. Besner, PhD Thesis, Université de Montréal, (1993).
10. S. Lascaud, PhD Thesis, Université de Montréal, (1995).
11. H. Vogel, *Phys. Z.* **22**, 645 (1921); G. Tamman, W. Heese, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **156**, 245 (1926); G. S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.* **8**, 339 (1925).
12. A. Vallée, S. Besner et J. Prud'homme, *Electrochim. Acta* **37**, 1579 (1992).
13. A. J. Bard et L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, J. Wiley & Sons, Inc. Publishers (1980).

SUIVI DU FONCTIONNEMENT D'UN ACCUMULATEUR LITHIUM-POLYMERE PAR MICROSPECTROMETRIE RAMAN CONFOCALE

I. Rey, P. Baudry^a, J.L. Bruneel, S. Lascaud^a, J.C. Lassègues, H. Majastre^b et L. Servant

Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline, Université Bordeaux I,
351 Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France.

^a EDF-DER, Les Renardières BP1, Département CIMA 8, 77250 Moret / Loing, France.

^b Bolloré Technologies, ODET BP 607, 29551 Quimper Cedex, France.

6⁰

Résumé: La microspectrométrie Raman confocale a été appliquée à l'étude d'un accumulateur du type Lithium / POE-LiTFSI / V₂O₅ dans lequel l'épaisseur d'électrolyte polymère est d'environ 80 µm. L'analyse s'effectue par la tranche de la batterie grâce à une cellule spécialement conçue pour cette expérience, mais qui préserve toutes les caractéristiques d'un système réel. Vingt points sont analysés sur une ligne allant de l'anode à la cathode et à une profondeur de quelques dizaines de µm. L'analyse des données obtenues au cours des cycles de charge / décharge permet d'évaluer les gradients de concentration du sel dans l'électrolyte, les pollutions du type LiOH, Li₂CO₃, Li₂O et Li₃N à l'interface avec le lithium et même les modifications structurales du matériau de cathode. La connaissance des gradients de concentration dans l'électrolyte est très importante pour la compréhension des poussées dendritiques. A notre connaissance, c'est la première fois que de tels gradients ont pu être mesurés *in situ*.

INTRODUCTION

Le développement des accumulateurs au lithium, malgré les nombreux avantages que ces systèmes présentent, reste limité par les phénomènes interfaciaux qui s'établissent entre l'électrolyte et les électrodes et qui diminuent notablement leur durée de vie et leurs performances [1-7]. En effet, l'extrême réactivité du lithium vis à vis des gaz atmosphériques, même lorsqu'ils sont présents à l'état de traces, et vis à vis des composants de l'électrolyte provoque la formation d'une couche de pollution à la surface du métal dont la composition chimique reste encore mal connue. Par ailleurs, lors du processus de charge, la redéposition du lithium s'effectue de façon inhomogène et irrégulière. La morphologie de ces dépôts dendritiques semble intimement dépendante des propriétés physico-chimiques de l'interface Lithium / Electrolyte Polymère et des conditions de cyclage électrochimiques du système et, en particulier, des gradients de concentration qui s'établissent au sein de l'électrolyte.

Dans le cadre d'une étude sur les accumulateurs au lithium à électrolyte polymère menée en collaboration avec différents partenaires industriels: EDF, BOLLORE TECHNOLOGIES et le CEA, nous avons donc tenté de développer une méthode d'analyse *in situ* de l'interface Lithium / Electrolyte Polymère et des gradients de concentration en sel qui s'établissent au sein de l'électrolyte au cours du fonctionnement de la batterie.

Dans cette perspective, nous avons mis en place une expérience de spectroélectrochimie *in situ* utilisant un montage de microspectrométrie Raman confocale.

APPROCHE EXPERIMENTALE

Le choix de la microspectrométrie Raman confocale se justifie par son excellente résolution spatiale qui permet de sélectionner dans l'échantillon à une côte choisie [X,Y,Z] un volume de l'ordre du µm³. Il est donc possible d'approcher efficacement les phénomènes de surface, mais aussi de sonder les interfaces à une certaine profondeur de pénétration et de pratiquer un "sectionnement optique" de l'échantillon dans la limite, évidemment, de sa transparence. Le problème majeur réside dans la conception d'une cellule adaptée au suivi du fonctionnement de l'accumulateur. Divers essais nous ont progressivement amenés à envisager une analyse spectroscopique de la batterie "par la tranche". Cette configuration présente le double avantage de conserver l'empilement classique d'une batterie lithium et de permettre

l'étude sélective et locale de chacun de ses éléments. Cette cellule doit en outre, permettre de porter la température du système à 80-90°C, c'est-à-dire dans ses conditions optimales de fonctionnement. La configuration et les conditions de fonctionnement électrochimiques de cette cellule seront finalement très proches de celle d'une batterie classique.

- Les éléments de la batterie

Le système que nous nous proposons d'étudier se compose d'une anode de lithium se présentant sous forme de feuilles de 120 µm d'épaisseur, d'un électrolyte polymère de composition $P(OE)_{20}-LiN(SO_2CF_3)_2$ de 80 à 100 µm d'épaisseur et d'une cathode de 70 µm d'épaisseur constituée d'un matériau d'insertion courant V_2O_5 , de carbone sous forme de grains pour assurer la conductivité électronique au sein du matériau, ainsi que de l'électrolyte $P(OE)_{20}-LiN(SO_2CF_3)_2$ pour assurer la conductivité ionique.

- La cellule de spectroélectrochimie Raman

Le principe de cette cellule est schématisée sur la Fig 1. Une batterie d'environ 2.4 cm² (2 x 1.2) de surface est placée entre deux demi-cylindres de Nickel. Un soin tout particulier doit être pris lors de la découpe "par la tranche" des divers éléments de la batterie avec une lame de rasoir, de manière à éviter d'éventuels courts-circuits et à s'assurer que les trois éléments de la batterie soient au même niveau. Les deux pièces de Nickel maintenant la batterie sont ensuite introduites dans le corps de cylindre en Kel-F sur lequel une fine lame de verre (100 µm) a été préalablement collée. Deux pistons en acier inoxydable assurent d'une part, le maintien de l'assemblage de façon à conserver un bon contact entre les éléments de la batterie et jouent d'autre part, le rôle de collecteurs de courant. Enfin, un système chauffant cylindrique est adapté à la base de la cellule pour porter les pièces de Nickel et la batterie à environ 80-90°C. Ces éléments sont évidemment tous munis de joints toriques de manière à assurer l'étanchéité du système. De plus, toutes ces opérations sont effectuées à l'intérieur d'une boîte à gants contenant moins d'un ppm d'O₂ et d'H₂O. Les courbes de charge / décharge sont enregistrées en mode intensiostatique entre 3.4 et 1.5 V avec un potentiostat Tacussel PGP201. Les densités de courant utilisées varient entre 0.05 mA/cm² et 0.3 mA/cm².

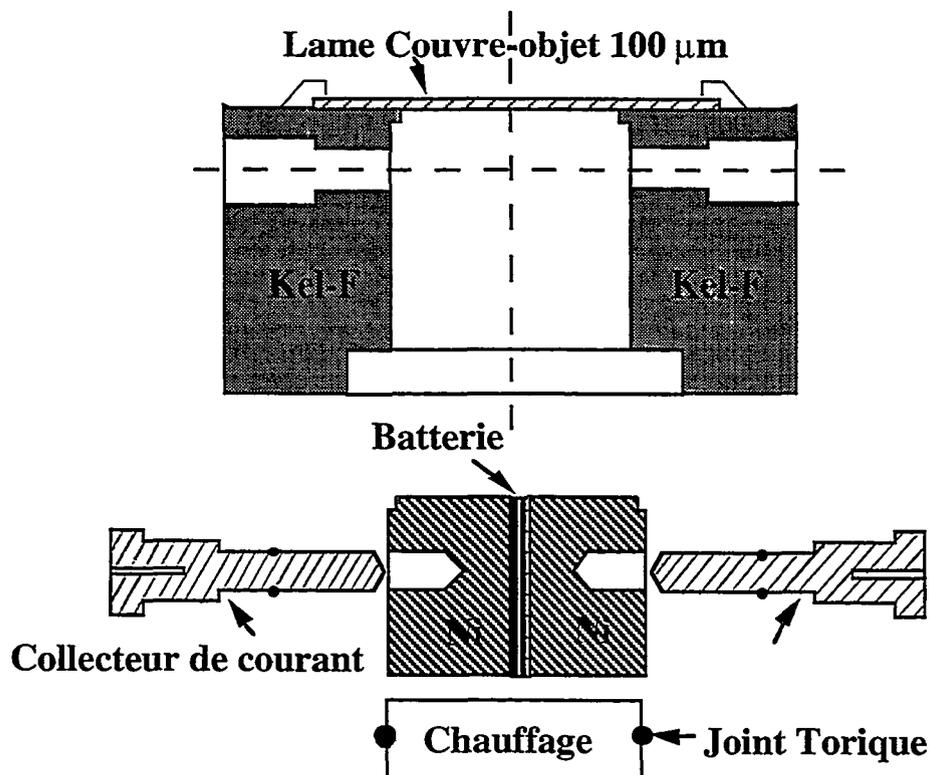


Figure 1: Schéma de la nouvelle cellule chauffante conçue pour l'expérience de spectroélectrochimie.

- L'expérience de Microscopie Raman Confocale

Les résultats présentés ci-après ont été obtenus sur un appareillage récent commercialisé par la société DILOR (Labram IB). Ce spectromètre est équipé d'un laser He / Ne (Raie excitatrice à 632.8 nm), d'un détecteur CCD refroidi à l'air, d'un réseau holographique de 1800 traits/nm et d'un filtre notch holographique permettant l'élimination de la raie Rayleigh. Un microscope Olympus BH2, pourvu d'une caméra CCD, permet le choix d'une zone de l'échantillon à analyser. Nous avons utilisé dans notre étude, les objectifs 50X à courte et longue distance frontale. Dans ces conditions expérimentales, la profondeur de pénétration (dimension Z) et la surface (dimension $S = X \times Y$) définissant ce volume focal analysé sont respectivement d'environ 30 μm et de 10 μm^2 . Ce ne sont pas les conditions de résolution spatiale optimales, mais elles vont permettre par la suite, d'échantillonner un nombre de points suffisamment important.

Le spectromètre est utilisé en mode confocal par l'intermédiaire d'un diaphragme ajustable, dont le diamètre peut varier entre 100 et 1000 μm , placé dans le plan image du point de focalisation. Ce montage permet d'éliminer la majorité de la lumière provenant hors du volume focal analysé et en particulier la lumière parasite (émission de fluorescence, etc ...) et de réaliser ainsi un véritable "sectionnement optique" au sein de l'échantillon considéré.

La cellule électrochimique précédemment décrite est positionnée sous l'objectif et sur une platine automatisée X-Y dont le mouvement bidimensionnel est contrôlé par informatique. Une ligne de points dans la batterie, s'étendant de l'anode à la cathode est sélectionnée par l'intermédiaire de la caméra CCD et les spectres Raman sont automatiquement enregistrés en chacun de ces points. La gamme spectrale choisie s'étend de 100 à 1600 cm^{-1} et les spectres sont enregistrés avec une résolution de 4 cm^{-1} . Un spectre étant obtenu en 2 secondes et l'accumulation de 30 spectres étant nécessaire pour obtenir un bon rapport signal / bruit, le temps total requis pour le balayage complet d'une ligne constituée de 20 points est finalement de 20 minutes. La même ligne est donc examinée environ toutes les 20 minutes, c'est-à-dire à peu près 36 fois durant un processus de décharge.

RESULTATS ET DISCUSSION

Les spectres Raman des divers éléments constituant la batterie à 80°C, reportés sur la Fig 2, illustrent la sensibilité du montage expérimental: les spectres sont obtenus avec un bon rapport signal sur bruit, les espèces polluantes sur le lithium sont clairement détectées et les grains de carbone d'une part, et de V_2O_5 d'autre part, peuvent être sélectivement identifiés dans la cathode. Une analyse spectrale à l'échelle du micron peut donc être envisagée sur et entre les deux électrodes de la batterie. Les spectres enregistrés sur le lithium révèlent la présence de LiOH, bien caractérisé par une fine raie Raman à 3665 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation $\nu(\text{OH}^-)$ et par deux modes de réseaux à 330 et 285 cm^{-1} , la présence de Li_2CO_3 présentant une raie intense à 1091 cm^{-1} , de Li_2O (523 cm^{-1}) et de Li_3N (large bande entre 350 et 700 cm^{-1}). La détection de ces composés n'est pas réellement surprenante: en effet, le lithium fraîchement coupé est connu pour son extrême réactivité vis-à-vis de traces de gaz atmosphérique. De plus, l'électrolyte polymère n'est jamais complètement sec et la formation de LiOH à l'interface lithium / électrolyte est donc attendue. Il faut ajouter que la cellule n'est pas encore absolument étanche à l'échelle de plusieurs jours, mais nous développons actuellement un nouveau système nous permettant de résoudre définitivement ce problème d'étanchéité.

Les spectres Raman ont donc été enregistrés le long d'une ligne qui s'étend sur une longueur de 120 μm et compte 20 points distincts. Ces données Raman vont pouvoir être accumulées dans le temps, au cours des cycles de charge / décharge de la batterie. A l'issue de ces expériences, nous disposons donc de l'intensité Raman I diffusée par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde, du temps, et de la position sur la ligne prédéfinie $I = f(\lambda, t, x)$. Ces résultats peuvent être évidemment exploités de diverses manières, et nous avons choisi de représenter par un code de couleur, l'aire intégrée A d'une raie Raman caractéristique d'une espèce donnée (entre deux longueurs d'onde définies), en

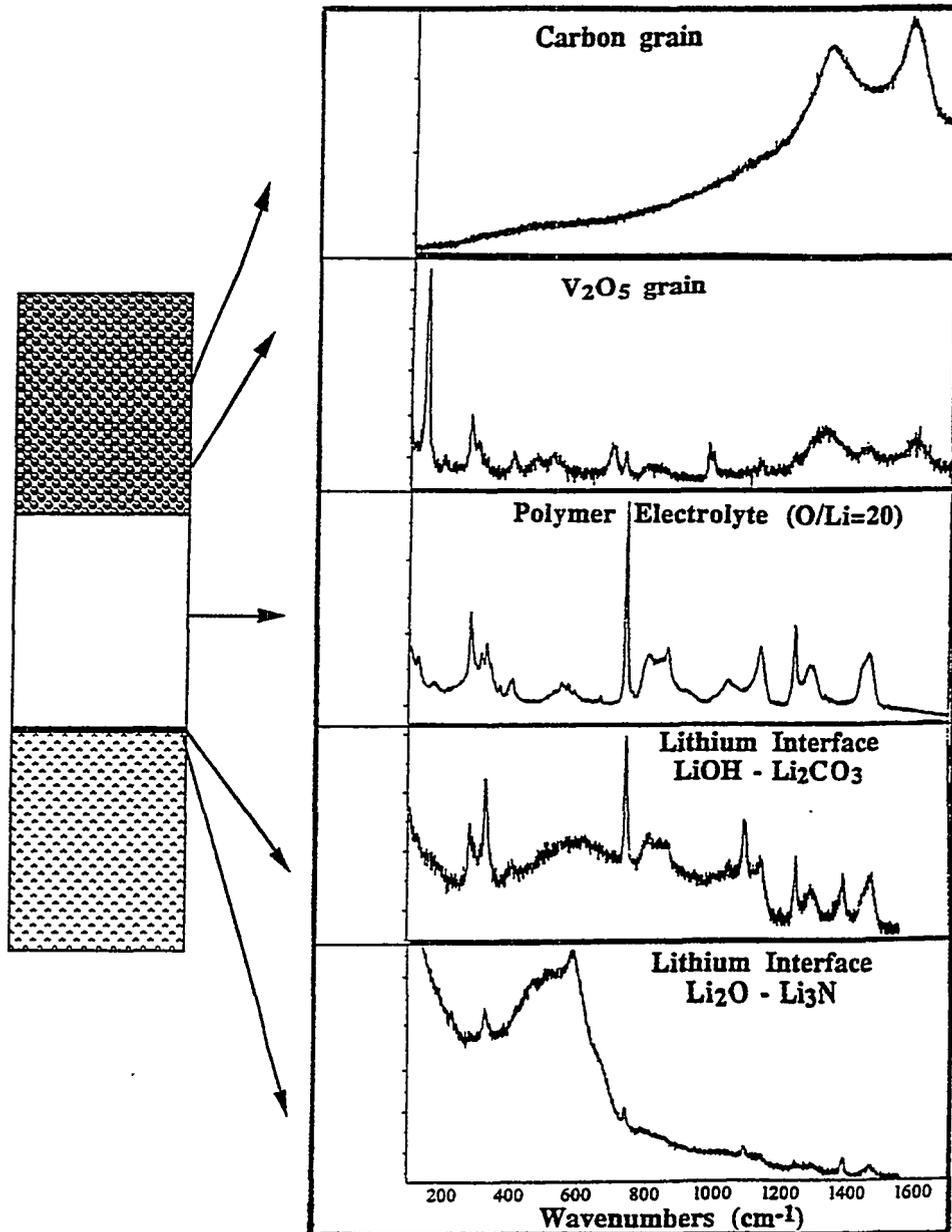


Figure 2: Spectres Raman à 80°C dans la gamme spectrale allant de 1700 à 150 cm^{-1} des différents éléments de l'accumulateur lithium-polymère analysé par la tranche.

fonction du temps et de la position sur la ligne. On obtient finalement une cartographie en deux dimensions: $A = f(t, x)$, caractéristique de l'évolution dans le temps de la répartition spatiale de l'espèce considérée.

Nous avons choisi d'utiliser l'intense raie Raman de l'anion TFSI⁻ à 742 cm^{-1} (δCF_3) pour mettre en évidence la répartition des ions dans l'électrolyte, au cours des divers processus électrochimiques. Cependant, cette évaluation quantitative nécessite l'utilisation d'une référence interne. En effet, des fluctuations de l'intensité absolue des raies Raman peuvent apparaître au cours du temps pour des raisons de variations de la fluorescence et/ou de modification du niveau du polymère en chacun des points analysés. Nous avons donc choisi de normaliser l'ensemble des spectres en utilisant l'intensité intégrée A de la raie à 1420 cm^{-1} (δCH_2) du polymère et en définissant le rapport A_n :

$$A_n = \frac{A(\delta_s\text{CF}_3)}{A(\delta\text{CH}_2)}$$

Ainsi, la mesure des valeurs de A_n sur l'ensemble des points de la ligne d'analyse définie fournit le profil $A_n(x)$, directement proportionnel à la concentration en sel dans l'électrolyte. La Figure 3 présente la cartographie

bidimensionnelle des valeurs de A_n en fonction du temps et de la position du point d'analyse sur la ligne, au cours du cyclage de la batterie: une forte augmentation de la concentration en sel apparaît effectivement près de l'interface de lithium au cours de la décharge. A l'inverse, au cours de la charge, cette accumulation disparaît mais aucune variation nette ne semble être détectée près de la cathode: nous supposons que, dans ce cas, le gradient est localisé à l'intérieur du matériau de cathode, en accord avec les modèles de J. Newman [8]. Il faut cependant noter que lors de cette expérience, nous avons rencontré d'importants problèmes de fluorescence: il est donc impératif d'être très prudents dans l'interprétation quantitative de ces résultats. Par contre, l'aspect qualitatif des phénomènes mis en jeu et révélés par notre expérience n'est pas à remettre en cause. Dans le but de confirmer les possibilités d'une analyse quantitative de ces phénomènes fondamentaux, nous avons simplifié la configuration de l'assemblage en réalisant une cellule symétrique: Lithium / Electrolyte polymère / Lithium qui présente, en outre, l'avantage d'une fluorescence réduite. En effet, pour un tel système, les gradients de concentration ont été évalués théoriquement [9] et devraient être symétriques lors de l'inversion de la polarisation. Nous donnons sur la Figure 4 la représentation bidimensionnelle ($A_n=f(t,x)$) de la répartition en sel de lithium dans l'électrolyte (x), en fonction du temps (t), durant une phase statique (pas de polarisation) puis lorsque la cellule est polarisée ($j = +0.4 \text{ mA} / \text{cm}^2$ pendant 6 heures et $j = -0.4 \text{ mA} / \text{cm}^2$ pendant 6 heures). Ces résultats confirment la sensibilité de l'expérience aux gradients de concentration qui semblent bien s'inverser lorsque la polarisation change de signe. Nous avons quantifié ces effets sur la Figure 5 en exprimant le rapport $C(x) / C_0$, où $C(x)$ correspond à des valeurs de $A_n(x)$ extraites de la Figure 4 et C_0 est la valeur préalablement étalonnée de la concentration de sel de lithium dans l'électrolyte polymère $\text{P(OE)}_{20}\text{-LiN(SO}_2\text{CF}_3)_2$ lorsque la cellule n'est pas polarisée. Ces résultats sont tout à fait typiques des effets combinés de la migration et de la diffusion ionique qui peuvent avoir lieu dans un électrolyte où le sel de lithium est totalement dissocié [10]. Ces mesures sont, de plus, en très bon accord avec les récents travaux théoriques développés sur des systèmes identiques [11]. La mise en évidence in situ de gradients de concentration devient donc désormais possible et à notre connaissance, aucune autre méthode n'a jamais permis d'accéder à cette information dynamique pourtant essentielle.

CONCLUSION

Nous avons développé une expérience de spectroélectrochimie Raman confocale sur des batteries modèles [Lithium / Electrolyte Polymère / $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{C}$]. Les résultats préliminaires qui ont été obtenus ont permis de confirmer la sensibilité de l'expérience aux espèces se formant à l'interface Lithium / Electrolyte Polymère (LiOH , Li_2CO_3 , Li_2O , Li_3N , etc ...), aux gradients de concentration qui s'établissent dans l'électrolyte au cours du fonctionnement de la batterie et aux modifications structurales du matériau d'insertion V_2O_5 . Une telle étude in situ de batteries en cours de fonctionnement est une méthode de choix pour appréhender les mécanismes des phénomènes électrochimiques qui ont lieu au sein des assemblages et discuter la validité des approches théoriques développées dans la littérature. Il est important de souligner que la mesure de ces gradients de concentration in situ constitue une approche expérimentale nouvelle des nombres de transport, de transfert et des coefficients de diffusion des ions dans l'électrolyte.

Les perspectives envisagées sont évidemment multiples: la faisabilité de cette nouvelle méthode d'analyse in situ étant démontrée, il reste évidemment à explorer l'influence des différents paramètres électrochimiques (densité de courant) et chimiques (composition de l'électrolyte, nature du sel, etc ...) sur les phénomènes d'interface et les gradients de concentration. Les cellules symétriques [Lithium / Electrolyte Polymère / Lithium] sont évidemment les systèmes d'étude les plus simples et pour lesquels les modélisations théoriques sont les plus avancées. La bonne connaissance de tels systèmes nous permettra d'aborder, ensuite, le cas de l'accumulateur asymétrique classique. Dans ce cas, il sera tout particulièrement intéressant d'approfondir l'étude in situ des modifications structurales du matériau d'insertion V_2O_5 .

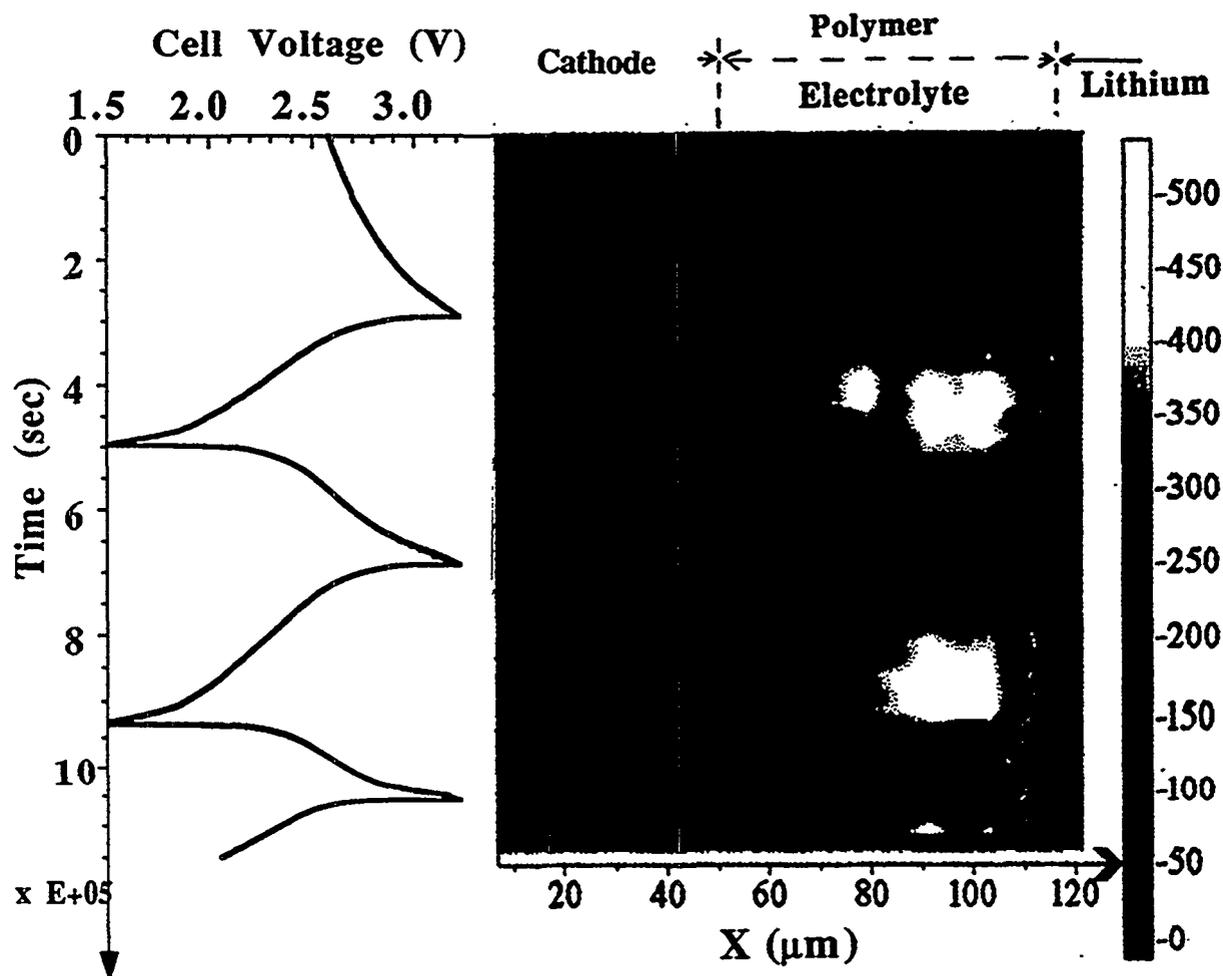


Figure 3: Cartographie de la répartition de l'anion TFSI⁻ à travers l'intégration de la raie Raman à 742 cm⁻¹ (δCF_3) normalisée au polymère (δCH_2) en fonction du temps (au cours du cyclage de la batterie: cf courbe électrochimique correspondante) et de la position sur la ligne, à 90°C.

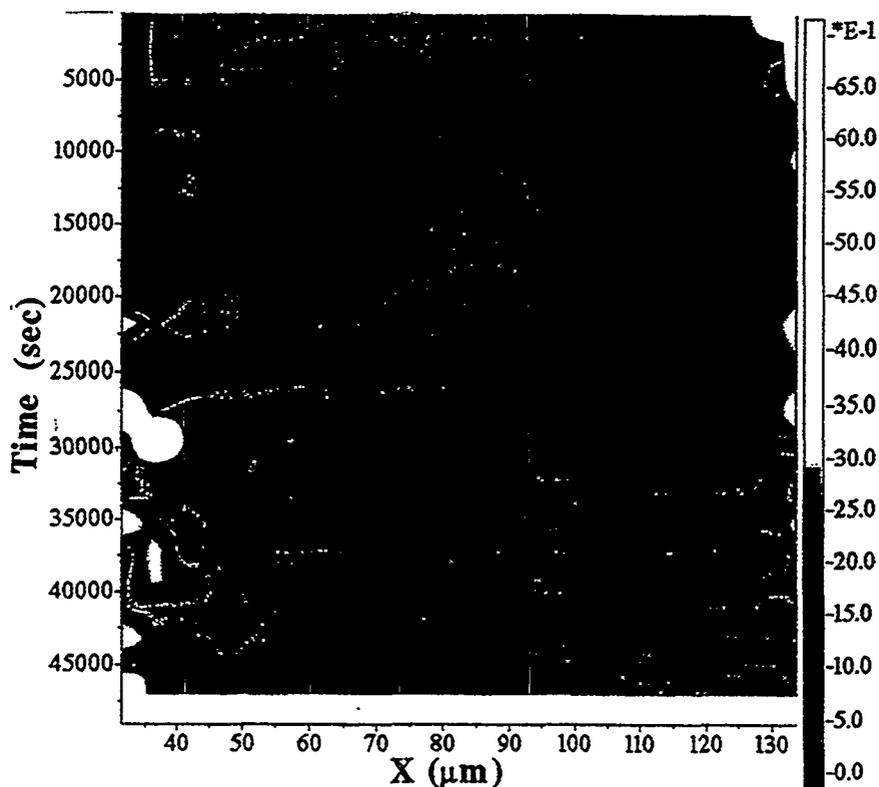


Figure 4: Cellule symétrique Lithium / Electrolyte Polymère (100 μm d'épaisseur) / Lithium à 90°C: Cartographie de la répartition de l'anion TFSI⁻ à travers l'intégration de la raie Raman à 742 cm⁻¹ (δCF_3) normalisée au polymère (δCH_2) sur la ligne dans l'électrolyte, et en fonction du temps, durant une phase statique (0 à 500 s), une phase polarisée $j=+0.4$ mA/cm² (5000 - 26500 s) et une phase polarisée $j=-0.4$ mA/cm² (26500 - 46000 s).

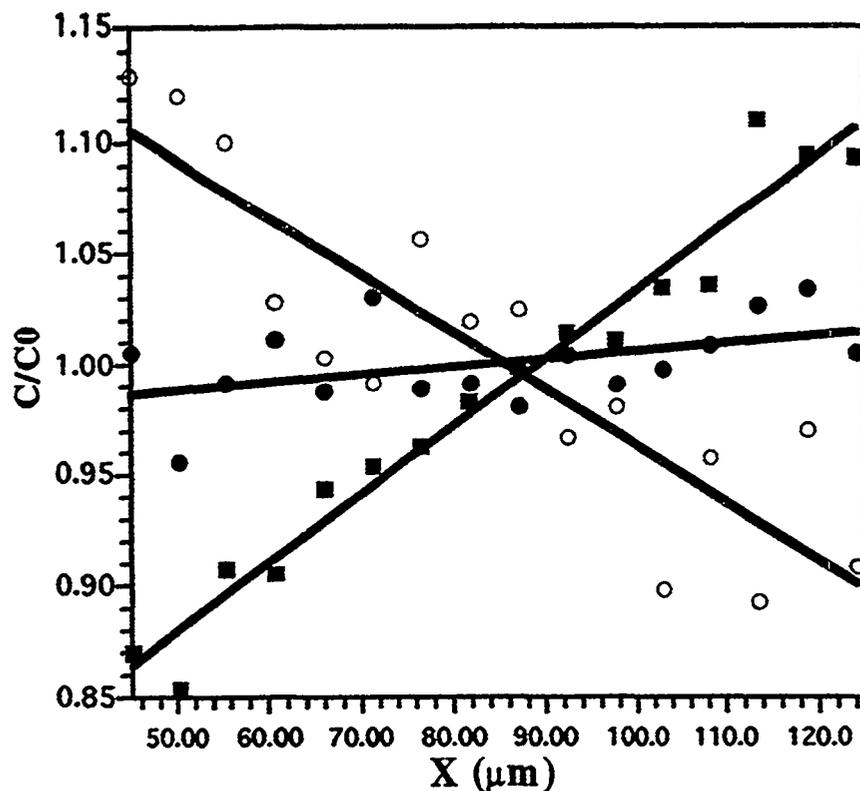


Figure 5: Variation de la concentration de l'anion TFSI⁻ en fonction de la position sur la ligne durant -a-une phase statique (à $t = 3500$ s), -b-une phase polarisée $j = +0.4$ mA/cm² (7500 s) et -c-une phase polarisée $j = -0.4$ mA/cm² (30000 s).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C.DEPORTES, M.DUCLOT, P. FABRY, J.FOULETIER, A.HAMMOU, M.KLEITZ, E.SIEBERT et JL.SOUQUET dans *Electrochimie des solides*, p 400-407, Presses Universitaires de Grenoble (1994).
- [2] C.SARRAZIN, *La Recherche*, **229**, 170 (1991).
- [3] M.GAUTHIER, D.FAUTEUX, G.VASSORT, A.BELANGER, M.DUVAL, P.RICOUX, JM.CHABAGNO, D.MULLER, P.RIGAUD, MB.ARMAND et D.DEROO, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1333 (1985).
- [4] E.PELED, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 2047 (1979).
- [5] D.AURBACH, A.ZABAN, Y.GOFER, Y.E.ELY, I.WEISSMAN, O.CHUSID, O.ABRAMSON, *J. Power Sources*, **54**, 76 (1995).
- [6] S.BARUSSEAU, Thèse de l'Université de Poitiers (1994).
- [7] *Polymer Electrolyte Reviews*, Editeur: J.R.MACCALLUM et C.A.VINCENT, Tomes 1 (1987) et 2 (1989), Elsevier Applied Science, Londres et New York.
- [9] M.DOYLE, T.F.FULLER et J.NEWMAN, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1526 (1993).
- [10] P.G.BRUCE et C.A.VINCENT, *Journal of Electroanal. Chem.* **225**, 1 (1987).
- [11] C.BRISSOT, M.ROSSO, P.BAUDRY, J.N.CHALZAVIEL et S.LASCAUD, *Présente Communication*.

ETUDE D'UN ACCUMULATEUR Li / POE / V₂O₅

N. TASSIN, G. BRONOEL, J.F. FAUVARQUE, A. MILLOT
Laboratoires SORAPEC - 192 rue Carnot - 94124 FONTENAY SOUS BOIS CEDEX

INTRODUCTION :

L'emploi d'un électrolyte solide polymère à base de POE a été largement décrit pour les accumulateurs à électrode négative de lithium. Ce type d'électrolyte peut être fabriqué sous forme de films très minces, conduisant à la réalisation d'accumulateurs comportant une faible distance inter-électrodes ce qui permet de limiter la résistance interne.

L'intérêt majeur des accumulateurs à électrode négative de lithium, comparés aux couples traditionnels fonctionnant en milieu aqueux acide ou alcalin, réside dans leur forte énergie massique - des valeurs proches de 150 Wh/kg peuvent être atteintes.

Dans le cadre de ce travail, effectué sous contrat BOLLORE Technologies - EDF, le fonctionnement d'éléments Li / POE / V₂O₅ a tout d'abord été étudié sur des cellules élémentaires de faible capacité (C ~ 26 mAh) puis les résultats obtenus ont été confirmés sur des éléments bobinés de capacité comprise entre 1,4 et 1,8 Ah, réalisés sur machine pilote.

CELLULES ELEMENTAIRES

Ces cellules sont constituées d'une anode de lithium métallique, d'un séparateur à base de POE et d'une cathode à base d'oxyde de vanadium. Le lithium métallique (ruban d'épaisseur 380 µm) est en large excès par rapport à la quantité de matériau cathodique. Le montage de ces constituants au laboratoire est effectué en boîte à gants après séchage des composants.

Les collecteurs anodique et cathodique sont constitués de feuillard de nickel d'épaisseur 0,05 mm ; le tout est serré entre deux plaques métalliques rigides.

Les premiers tests effectués à une température de 90 °C ont fait apparaître la nécessité d'un parfait serrage des différents constituants de la cellule ; l'introduction d'une structure compressible (mousse métallique) dans le montage a permis d'améliorer de façon significative les performances des éléments. Ainsi, des capacités stabilisées proches de 210 mAh/g V₂O₅ et des rendements faradiques voisins de 1 ont été obtenus avec ce type de montage, contre des rendements de l'ordre de 0,85 et une chute progressive des résultats en l'absence de structure compressible. L'emploi d'une telle structure dans le montage permet de compenser les défauts de planéité des composants de la cellule et d'assurer un serrage homogène.

Effet du régime de décharge

Les cellules ont été soumises à des cyclages à des régimes de décharge compris entre 0,14 C et 1,4 C. Dans tous les cas, les rendements faradiques sont élevés (0,98 à 1) et les capacités sur le matériau cathodique atteignent 180 mAh/g pour les 3 régimes de décharge 0,35 C - 0,7 C et 1,4 C. Ces résultats montrent l'excellent comportement de ces cellules aux régimes élevés de décharge, la baisse de capacité restituée étant seulement égale à 14 % par rapport aux essais effectués au régime de décharge 0,14 C.

Comportement en cyclage

Les cellules ont été soumises à un cyclage prolongé dans les conditions décrites ci-dessous :

- * charge au régime 0,07 C
- * décharge au régime 0,14 C
- * profondeur de décharge : 50 % - 75 % - 100 %
- * T = 90 °C.

Les figures 1 à 3 représentent l'évolution des résultats au cours du cyclage.

Ces figures montrent la bonne stabilité des performances sur plus de 400 cycles à 50 % et 75 % de profondeur de décharge. Pour les cyclages effectués avec décharge totale des éléments (tension de seuil bas égal à 1,5 V), la capacité se situe aux environs de 190 mAh/g de V₂O₅ sur les 150 premiers cycles, puis baisse progressivement d'environ 0,15 % par cycle au-delà.

ELEMENTS BOBINES DE CAPACITE 1,5 Ah

Ces éléments ont été réalisés sur chaîne pilote par BOLLORE TECHNOLOGIES.

Les tests électriques reportés dans ce document ont été effectués à deux températures : 80 et 90 °C.

Les résultats obtenus ont permis de confirmer les performances observées sur les cellules élémentaires de laboratoire, montrant ainsi que la réalisation d'éléments bobinés permet un serrage adéquat des composants de la cellule.

Ainsi il est obtenu des capacités restituées de l'ordre de 1,5 Ah (1,4 à 1,8 Ah) après une période de stabilisation, ce qui correspond à une capacité de l'ordre de 175 mAh/g de V₂O₅.

Effet du régime de décharge

Les résultats obtenus à la température de 80 °C en fonction du régime de décharge sont représentés sur les courbes de la figure 4 pour des régimes compris entre 0,2 et 1 C.

Le comportement des éléments 1,5 Ah à différents régimes de décharge est représenté sur le diagramme de RAGONE donné figure 5. Il est constaté un effet bénéfique de l'élévation de température de 80 °C à 90 °C.

Comportement en cyclage

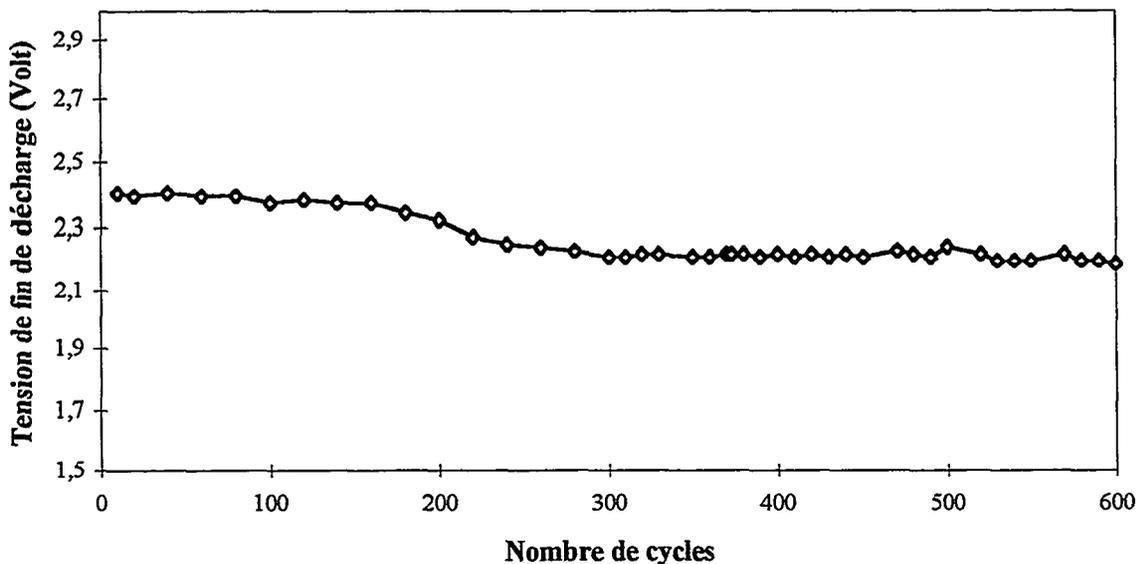
Les performances en cyclage des éléments bobines testés à 80 °C à une profondeur de décharge de 100 % sont représentées sur la figure 6.

L'examen de ces résultats montre la bonne stabilité des performances avec des capacités restituées proche de 1,5 Ah, correspondant à une capacité de 175 mAh/g de V₂O₅.

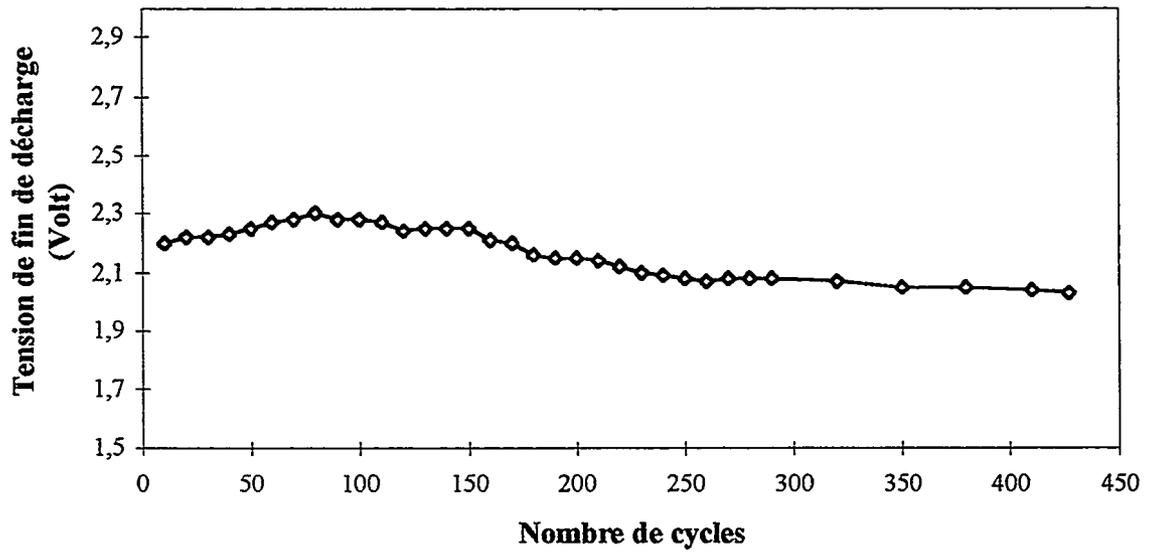
CONCLUSION

Les éléments bobines Li / POE / V₂O₅ réalisés sur chaîne pilote montrent de bonnes performances avec une capacité stabilisée voisine de 175 mAh/g V₂O₅. Le cyclage de ces éléments est en cours avec, à l'heure actuelle, une bonne stabilité des performances sur plus de 100 cycles avec une profondeur de décharge égale à 100 %. La stabilité des performances a également été montré sur des cellules de laboratoire avec, à ce jour, plus de 600 cycles charge-décharge à une profondeur de décharge de 50 % et plus de 400 cycles à une profondeur de décharge de 75 %.

FIGURE 1 - Cellule élémentaire Li/POE/V₂O₅ - Cyclage à 50 % pdd (surface = 13 cm²)



**FIGURE 2 - Cellule élémentaire Li/POE/V2O5 -
Cyclage à 75 % pdd (surface = 13 cm²)**



**FIGURE 3 - Cellule élémentaire Li/POE/V2O5 -
Cyclage à 100 % pdd (surface = 13 cm²)**

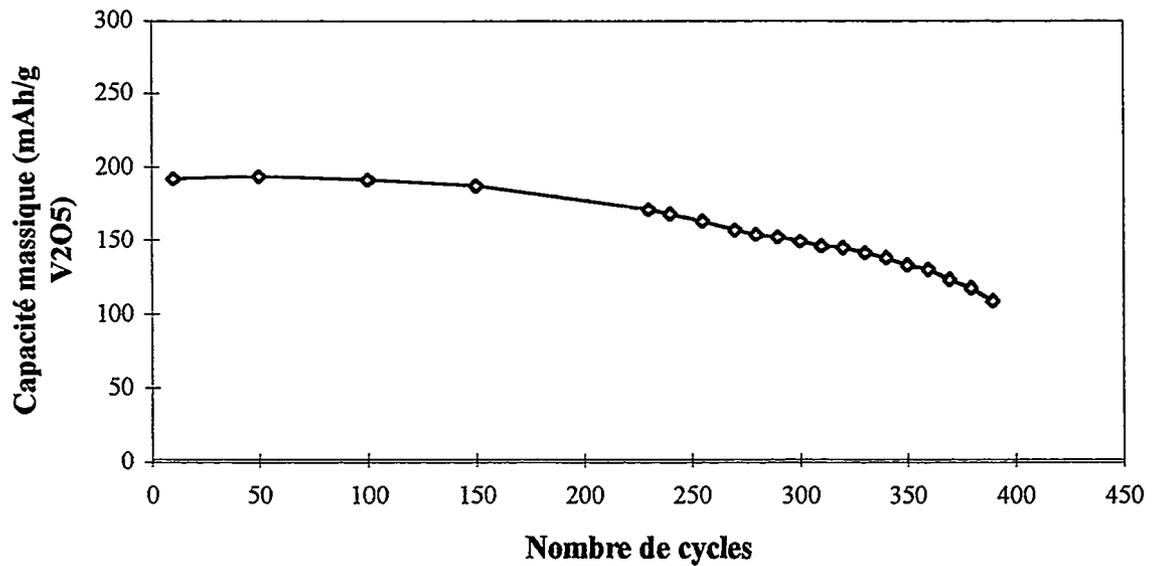


FIGURE 4 - Élément bobiné Li/POE/V205
Courbes caractéristiques de décharge

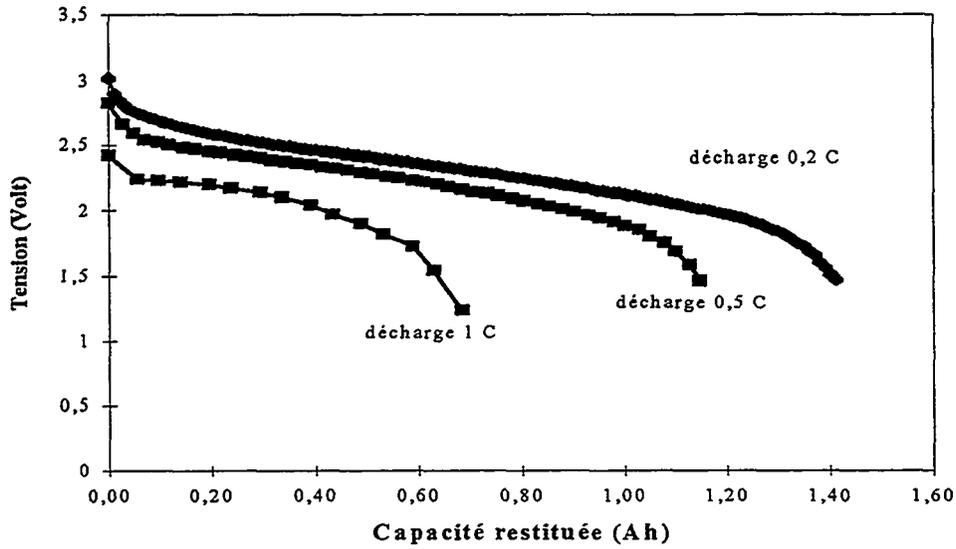
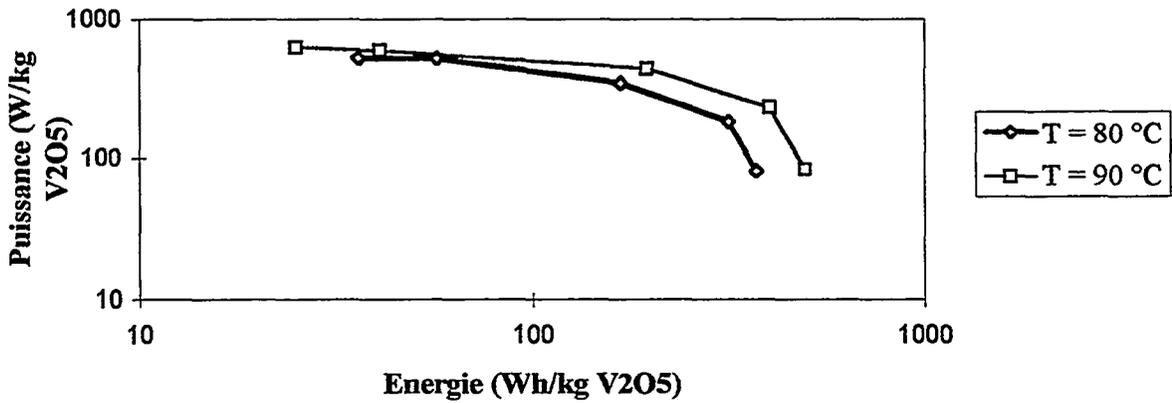
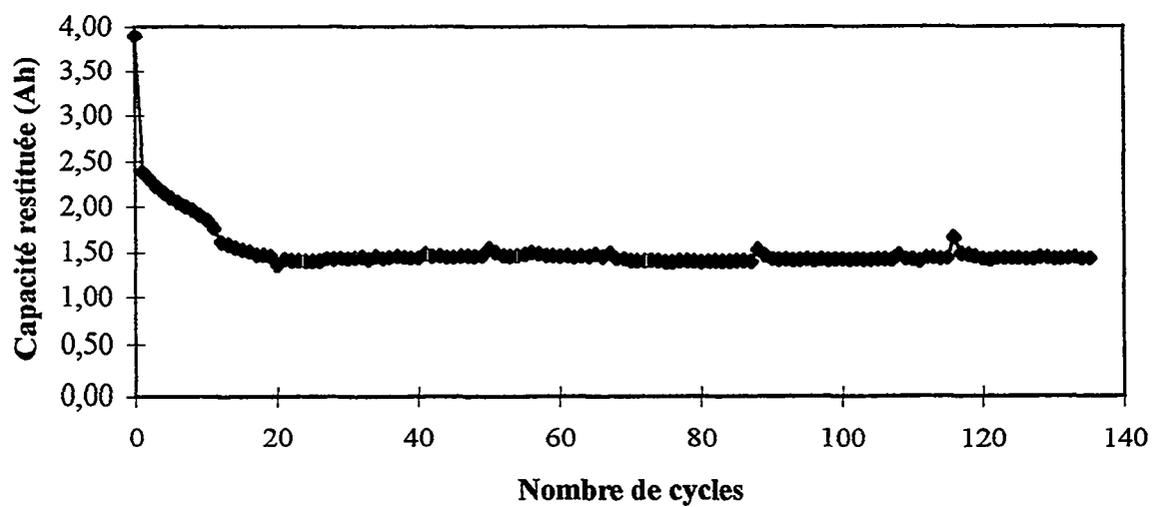


FIGURE 5 - Élément bobiné Li/POE/V2O5 - C = 1,5
Ah - Diagramme de RAGONE
% massique V2O5 : 30 à 35 % (hors boîtier)



**FIGURE 6 - Élément bobiné Li/POE/V2O5 - C = 1,5
Ah - Cyclabilité à 100 % pdd**



MODELISATION THERMIQUE

APPLICATION AUX ACCUMULATEURS LITHIUM

A. Alexandre*, P. Flament**, T. Guiot****, T. Marolleau***, C. Lefriec****

* L.E.T. E.N.S.M.A. Téléport 2, BP109, 86960 Futuroscope Cédex

** SAFT 111-113 Bld Alfred Daney, 33074 BORDEAUX CEDEX France

*** SAFT rue George Leclanché, BP 1039, 86060 POITIERS CEDEX 9 France

**** T.S.R. Futuropolis 6, Téléport 4, 86360 Chasseneuil du Poitou

91

La modélisation thermique des accumulateurs électrochimiques est aujourd'hui un outil intégré au cycle de conception et de validation des produits nouveaux. Le couple Li-Ion s'inscrit dans la problématique inhérente aux progrès technologiques où l'augmentation de densité de puissance utile s'accompagne d'une augmentation de la puissance dissipée. Comme de plus la puissance volumique s'accroît, la rejection de chaleur doit s'opérer dans des volumes plus petits et pour des flux plus intenses. Le contrôle thermique devient donc naturellement plus sensible et l'outil de modélisation prend tout son intérêt. SAFT en collaboration avec TSR sont engagés dans cette démarche en utilisant le logiciel ESACAP.

1- Méthode nodale :

Le logiciel ESACAP est un analyseur de réseaux (méthode nodale) initialement développé pour l'E.S.A. Il est largement utilisé pour traiter des problèmes de thermique par SAFT, TSR et d'autres industriels. Selon cette méthode, décrire un système thermique revient à le discrétiser en volumes (ou noeuds) élémentaires dotés d'une variable d'état qui est la température. Chaque noeud est affecté d'une capacité (inertie thermique du faisceau, du boîtier ...), de sources (effet Joule des connecteurs, chaleur de réaction, irréversibilités ...), et de conductances (couplages aux noeuds voisins par conduction, convection, rayonnement, transport de masse...) pour aboutir à une représentation analogue aux réseaux électriques. L'équation de bilan concernant le noeud i s'obtient en égalant la variation d'énergie interne du volume V_i à la somme algébrique des flux échangés avec ce noeud augmentée des sources internes au noeud i :

$$C_i \frac{dT_i}{dt} = \sum_{j=1}^n G_{ij} (T_j - T_i) + Q_i \quad (1)$$

Appliquée à l'ensemble des noeuds, cette équation se traduit par un système algèbro-différentiels couplé et non linéaire en cas de transfert par rayonnement et convection. ESACAP possède un langage puissant de description des couplages. Il permet d'une part de représenter le système sans avoir à écrire les équations de bilan de façon extensive et d'autre part d'introduire un paramétrage systématique qui s'avère décisif dans une application industrielle. La présence de fonctions tabulées, de fonctions logiques, de sous modèles et autres fonctionnalités confèrent au logiciel une grande souplesse d'utilisation (développement de bibliothèques en particulier). Son algorithme d'intégration type GEAR jusqu'au 6^{ème} ordre est adapté aux problèmes transitoires. Enfin, la représentation en réseau rend le codage des régulations aisé d'autant qu'un mode d'analyse dans l'espace des fréquences est disponible.

2- Données d'entrée :

Quelque soit le niveau de modélisation, l'établissement du modèle nécessite la connaissance des propriétés thermophysiques des constituants :

- chaleurs spécifiques (intervenant dans le calcul des capacités nécessaires aux simulations en régime transitoire que l'on rencontre systématiquement en application véhicule électrique),
- conductivités thermiques (intervenant dans le calcul des couplages par conduction),
- une hypothèse de dissipation thermique (intervenant dans les termes sources).

La connaissance des chaleurs spécifiques n'est pas un problème. A défaut de données issues de la littérature et combinées entre elles suivant une loi d'additivité, les mesures calorimétriques apportent une réponse fiable.

L'accès aux conductivités thermiques est plus délicat. Le faisceau est constitué d'un empilage de matériaux poreux immergés dans l'électrolyte. L'établissement théorique de la conductivité n'est pas direct. Des mesures s'avèrent indispensables notamment dans la direction des lignes de flux. La mise en oeuvre de ces mesures n'est pas aisée du fait de la volatilité de l'électrolyte et du foisonnement de l'empilage.

Le calcul des sources thermiques électrochimiques est l'étape la plus difficile. On s'appuie sur la formulation en thermoneutre, U_{th} , dérivée du premier et second principe de la thermodynamique:

$$P=I.(U_{th}-U) \quad (2)$$

Cette formulation est encore aujourd'hui l'objet de discussions quant aux hypothèses requises. Elle prend en compte la chaleur de réaction et les irréversibilités associées aux diffusions de chaque espèce chimique. Quelques remarques s'imposent :

- du fait de la forme mathématique de l'équation, une imprécision à priori mineure sur U_{th} ou U , par exemple 1.10^{-2} Volt, entraîne une erreur sur la puissance P de: 1 W pour un courant de 100 A, alors que l'ordre de grandeur de P est de quelques Watts pour un accumulateur 100 Ah SAFT,
- cette relation réalise un couplage électro-thermique à l'origine de la difficulté de modélisation de ces systèmes.
- la connaissance de I et U résulte soit d'une mesure (ce qui est le cas couramment) soit d'une modélisation électrique.
- la connaissance de U_{th} est largement expérimentale. En pratique trois méthodes:
 - on mesure la puissance dissipée par calorimétrie,
 - on utilise la relation :

$$U_{th}=E-TdE/dT \quad (3)$$

U_{th} est dérivée de mesures de fem E . Cette approche requiert un important effort sur la précision des mesures et sur la stabilité temporelle de l'environnement thermique (mesure de dE/dT). Elle a été adoptée pour Li-Ion par SAFT.

- on met en œuvre une méthode inverse exploitant le modèle dans des conditions expérimentales adaptées à cette démarche.

Quelque soit la méthode employée, la dépendance de U_{th} avec la température et la DOD rend une détermination rigoureuse de la mesure impossible.

En l'état actuel, la modélisation thermique entraîne donc une action spécifique de mesure et de recherche bibliographique en complément de la modélisation proprement dite. Ces mesures comme toutes mesures thermiques

sont délicates à mener et sont du ressort de l'expertise. L'apport des modèles thermiques à la conception justifie ces efforts. Nous le montrons dans la suite.

3- Modélisation au niveau élémentaire :

Ici, la maille représente un couple électrochimique à une échelle spatiale suffisamment petite pour considérer les variables d'état comme constantes dans le plan de cette surface.

Dans son aspect le plus avancé, SAFT et TSR introduisent une modélisation électrique et thermique couplées, 1D (axe perpendiculaire au plan des électrode) multivariable (U, I, T, DOD, concentration des espèces). Une telle modélisation est réalisée par le logiciel SIMBAT développé par Alcatel-Alsthom et SAFT. La température est alors vue comme un paramètre. L'intérêt de cette approche réside dans l'établissement de modèle plaque ou accumulateur par duplication et couplages thermiques et électriques des mailles élémentaires. Cette opération est réalisée dans le logiciel ESACAP qui se comporte comme un pilote de SIMBAT. Dès lors le problème est représenté par un double réseau de potentiels : tension, température. Cette approche permet un couplage rigoureux entre l'aspect électrique et thermique. Les applications potentielles sont:

- au niveau électrique, le dimensionnement des têtes de plaques et des collecteurs,
- évaluation des hétérogénéités de courant et DOD du fait de l'électrique et de la thermique,
- prévision du comportement en tension et courant suivant les conditions limites électriques et thermiques.

Nous sommes ici dans le domaine de la R&D. C'est l'approche la plus complète. Il serait souhaitable de la développer jusqu'au niveau batterie sans que les temps de calcul soient prohibitifs.

A l'échelle du couple, les contraintes de sécurité imposées au véhicule électrique ont conduit à une modélisation thermo-chimique qui intégrait la possibilité d'activer des sources thermiques associées à des réactions chimiques fortement exothermiques. Les cinétiques ont été identifiées expérimentalement par Alcatel-Alsthom suivant une modélisation du type loi d'Arrhénius. Le codage dans le logiciel ESACAP d'un double réseau, thermique et degrés d'avancement de réactions chimiques, a permis d'intégrer le fort couplage thermo-chimique existant par le biais de la dépendance exponentielle à la température des vitesses de réactions. Un usage intensif du modèle a permis de dégager l'influence de paramètres de conception sur la propagation ou non de la combustion de l'électrode par suite de l'ignition d'un volume élémentaire.

4- Modélisation au niveau accumulateur :

Pour ce type de modélisation, pratiquée couramment par SAFT et TSR, le couplage thermique électrique tel que décrit au paragraphe 2 n'existe plus. La puissance dissipée est calculée suivant l'équation (1) avec U, U_{th} , I vues comme des entrées du modèle puis est distribuée uniformément au prorata des volumes élémentaires d'électrochimie. En dépit de cette simplification, la réponse du modèle reste satisfaisante puisque des corrélations à 2°C d'erreur en régime transitoire sont obtenues. Un noeud du faisceau représente alors un agglomérat de plusieurs couples dont la surface en plan représente une fraction de plaque. Pour Li-Ion les faibles densités de courant imposent une surface

réactionnelle importante et donc une épaisseur de couple faible. Les conductivités thermiques sont alors abordées en tant que grandeurs équivalentes puisqu'un noeud contient environ 10 couples.

Pour des résultats précis, on maille le faisceau avec typiquement 7x5x5 noeuds dans l'électrochimie pour un accumulateur 100 Ah SAFT. La connexion, tête de plaque et borne, est affectée de un ou deux noeuds et recevra les effets Joules non négligeables en cas de fort courant notamment en application véhicule électrique. Un soin particulier est apporté à la modélisation thermique des faces du boîtier. Du fait de la contrainte d'isolation électrique du faisceau avec le boîtier, une interface en plastique apporte une résistance thermique importante vers l'extérieur. Enfin, le lien avec la source froide doit être modélisé. Les corrélations détaillées par la littérature donnent la possibilité de coder un coefficient d'échange tenant compte de la nature du fluide, de sa température, du régime d'écoulement (laminaire ou turbulent). Pourvu que les objectifs thermiques soient bien définis, ce niveau de modélisation permet d'itérer sur la conception générale de l'accumulateur (dimensions et matériaux) en relation avec les autres contraintes de développement. Avec cette classe de modèles l'attention est portée sur :

- les gradients thermiques internes (influence des épaisseurs des séparateurs et des collecteurs...),
- un prédimensionnement de la gestion thermique: fluide de refroidissement, débits, consignes de régulation
- la recherche des cycles les plus dimensionnants thermiquement,
- l'influence du choix des matériaux et des géométries.

Temps de calcul type: 1' à 15' sur HP712 80 Mhz avec 180 noeuds et une source fortement transitoire.

5- Modélisation au niveau batterie :

Ce niveau de modélisation est souvent précédé d'une phase de réduction puisque le modèle fin de l'accumulateur peut s'avérer incompatible en terme de nombre de noeuds à la génération d'un modèle de batterie. Néanmoins l'amélioration de la puissance de calcul des ordinateurs permet de plus en plus de passer outre à cette étape. Dans ce cas, le modèle fin est dupliqué par autant d'appels à la bibliothèque. Les symétries thermiques sont systématiquement exploitées, les effets de bord et le détail du réseau hydraulique/aéroulique sont décrits. Le niveau de description du réseau hydraulique/aéroulique peut aller jusqu'à la prévision de répartition des débits étant donnée une géométrie de canalisation et la nature du fluide. Les variables d'états supplémentaires de pression sont alors gérées par un réseau de pertes de charge. La modélisation d'une batterie permet d'étudier:

- l'impact de l'architecture hydraulique sur les gradients thermiques d'un accumulateur à l'autre,
- le gradient thermique batterie conditionné par les débits de fluide de refroidissement,
- la sensibilité aux inévitables dispersions du débit dans une architecture parallèle,
- les effets de bord et la sensibilité à l'environnement thermique externe,
- le positionnement de capteurs de température délivrant une image représentative du niveau de température batterie (y compris lors des phases transitoires),
- des lois de commande efficaces pour la régulation thermique par des organes actifs (thermoplongeurs, réchauffeurs).

Temps de calcul type: 15' à 45' sur HP700 pour 1500 noeuds et une source fortement transitoire.

6- Modélisation au niveau système :

L'intérêt cette modélisation, dans l'application véhicule électrique par exemple, réside dans :

- la quantification des interactions thermo-hydrauliques entre les différents organes,
- l'optimisation des échangeurs,
- la comparaison numérique d'architecture fluidique diverses (limiter le nombre des essais) ,
- la mise en situation des régulations thermiques envisagées.

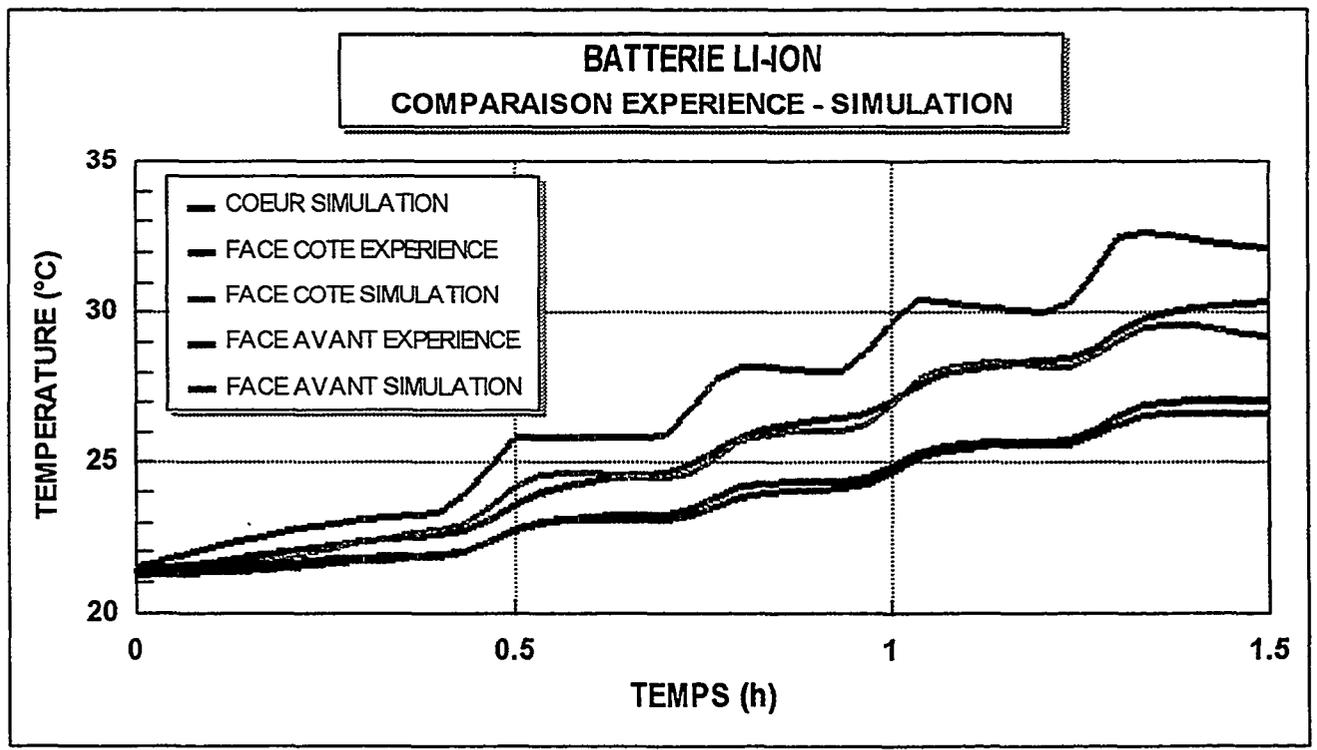
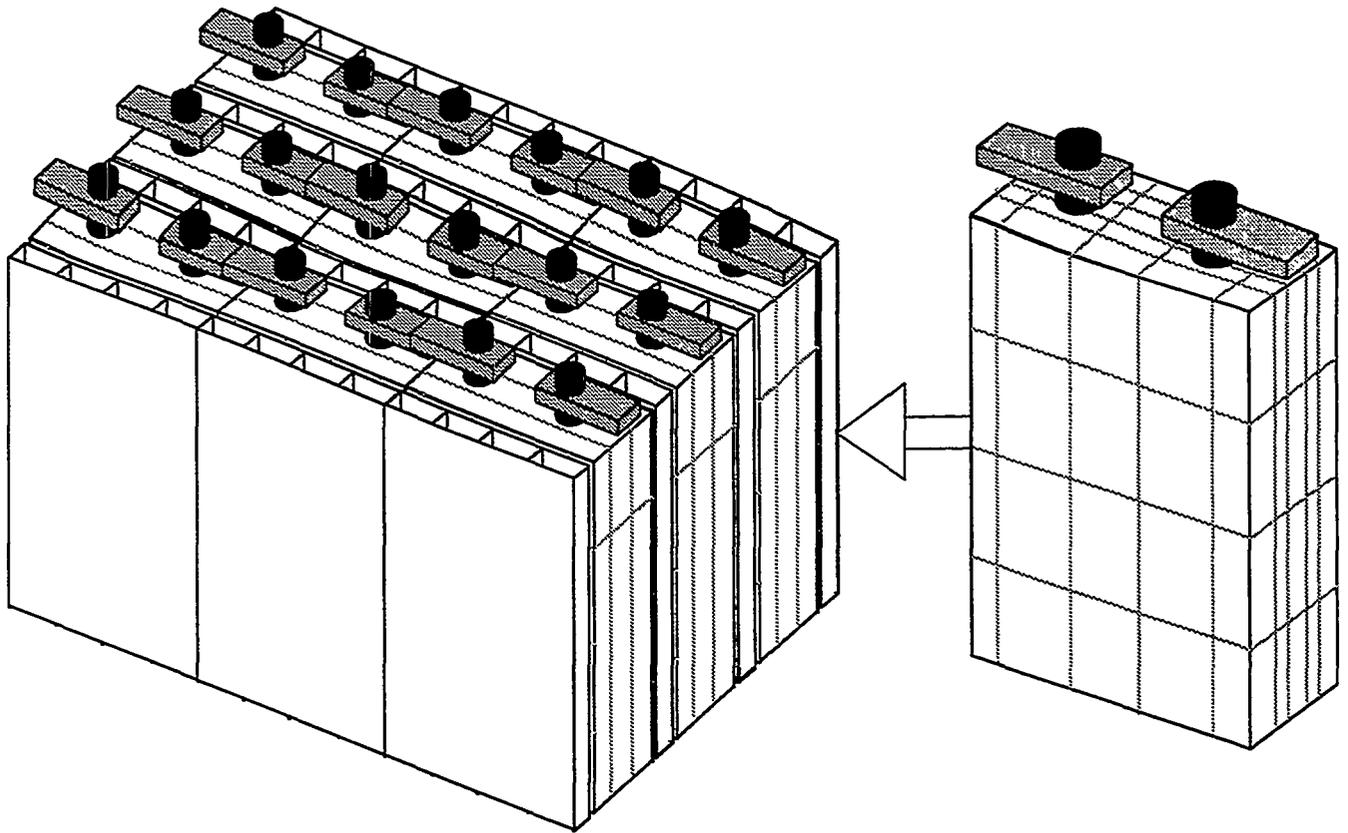
Ce niveau de modélisation est aussi une ouverture vers la simulation de la climatisation du véhicule et un bilan énergétique. On voit donc l'intérêt d'une telle approche pour le responsable de l'intégration.

Dans cette optique, il est nécessaire de modéliser l'ensemble des organes connectés à la boucle de refroidissement tel les IGBT, le moteur électrique, le radiateur, l'aérotherme... En général, le modèle batterie est réduit car les gradients thermiques intra-faisceau sont d'un intérêt secondaire étant donné qu'alors les éléments de conceptions sont soit verrouillés soit de caractère confidentiel. La possibilité pour chaque systémier de développer la modélisation de son produit suivant une spécification définie d'un commun accord doit in fine aboutir à une intégration de chaque modèle dans un modèle global. Une démarche de génie logiciel est donc à mettre en place (cohérence des entrées sorties et des notations communes). La possibilité de coder directement des valeurs numériques (par opposition à un paramétrage) permet de sauvegarder le caractère confidentiel de la technologie. Une telle approche existe dans le cadre du projet Védélec.

Temps de calcul : 10' pour 200 noeuds sur un Pentium (une source thermique fortement transitoire).

Conclusion

La modélisation thermique à l'aide du logiciel ESACAP permet, moyennant une action de mesure en amont, de se doter d'un outil d'aide à la conception. Du fait de la non spécialisation du code, les interactions hydrauliques/thermiques, part importante au dimensionnement d'une batterie, peuvent être quantifiées en minimisant le nombre d'essais. L'outil permet de définir une gestion thermique qui participe à un fonctionnement homogène de la batterie. Le comportement en régime transitoire, caractéristique des cycles véhicules électriques, est à la portée du bureau d'étude. Les sensibilités peuvent être dégagées et quantifiées. Le couplage électrique thermique est le sujet sur lequel des avancées importantes ont été réalisées. A terme une modélisation thermo-électro-chimique partant d'un niveau élémentaire sera développée jusqu'au niveau batterie.



Phases LiMnO_2 Orthorhombiques à haute capacité : Rôle des défauts d'empilement.

P. Deniard*, L. Croguennec*, R. Brec* et A. Lecerf^o

**I.M.N. Laboratoire de Chimie des Solides 2, rue de la Houssinière BP 32229, 44322 Nantes cedex 3*

°INSA de Rennes, Laboratoire de Chimie des Solides, 20 Av. des Buttes de Couesnes 35043 Rennes cedex

Jusqu'à très récemment, les composés LiMnO_2 orthorhombiques (O-LiMnO_2) les plus prometteurs semblaient être ceux préparés à basse température ($T < 500^\circ\text{C}$) alors que ceux préparés à température plus élevée conduisaient à un très mauvais comportement électrochimique. Cependant, Davidson et al.[1] mettaient au point, en 1995, une nouvelle méthode de synthèse à haute température de O-LiMnO_2 donnant des capacités faradiques de près de 140 Ah/kg. De même, peu avant, André Lecerf[2] déposait un brevet avec la société SAFT, portant sur une phase O-LiMnO_2 haute température délivrant, à l'époque, des capacités de l'ordre de 165Ah/kg. La structure cristallographique de ces différents matériaux étant du type de celle déterminée en 1975 par Hoppe et al.[3], nous nous sommes attachés à essayer de trouver une origine structurale et/ou morphologique aux différences de comportements électrochimiques observées.

Afin de tester une éventuelle influence d'une non stoechiométrie cationique du matériau sur ses performances électrochimiques, nous avons préparé différentes synthèses à partir de Mn_2O_3 et $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ en proportions variables, à 700°C . Les composés obtenus pour des rapports nominaux $\text{Li/Mn} \leq 1$, appelés matériaux de type A dans la suite, sont de couleur verte et présentent de petits cristaux d'environ $1\mu\text{m}$ de diamètre, alors que les composés obtenus à partir d'un excès de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, sont de couleur noire et formés de cristaux environ dix fois plus gros (matériaux de type B). Cependant, contre toute attente, tous les composés obtenus se sont avérés parfaitement stoechiométriques mais présentent des caractéristiques électrochimiques variant très fortement d'un groupe à l'autre, en faveur des matériaux de type A.

Une étude structurale des deux types de composés a donc été entreprise afin d'essayer de mieux comprendre quels facteurs pouvaient gouverner ces différences de comportement.

La structure de la phase O-LiMnO_2 est décrite par Hoppe dans le groupe d'espace Pmnm avec $Z=2$, les atomes de manganèse et de lithium occupant les positions spéciales 2a en environnement octaédrique d'oxygène (positions 2b). Un affinement selon cette hypothèse, conduit à un résultat compatible (à 3σ près) avec celui obtenu par Hoppe, tant au niveau des paramètres de maille que des positions atomiques. Cependant, compte tenu des rayons ioniques voisins de Li^+ et Mn^{3+} , et de leurs environnements similaires, la possibilité d'un désordre cationique sur les sites du lithium et du manganèse a été envisagée (figure 1). Elle conduit à une amélioration significative de la qualité des affinement avec un taux de substitution Li/Mn d'environ 10% pour les matériaux de type A, contre 3% pour les matériaux de type B.

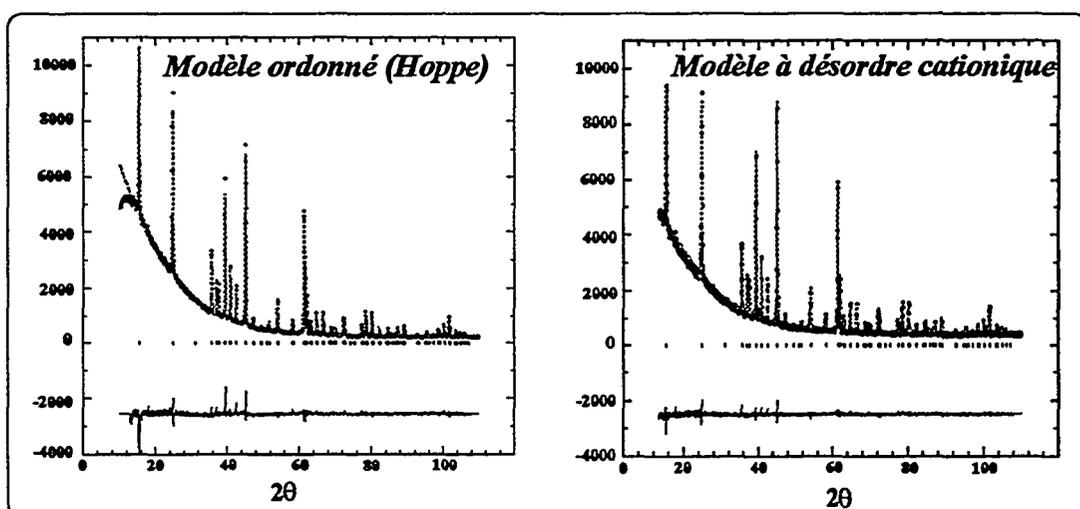


Figure 1 : affinement par la méthode de Rietveld : modèle classique et modèle avec substitution partielle Li/Mn

Il faut noter ici que les diagrammes des matériaux de type A présentent une raie d'indexation (110) anormalement large et qu'il a fallu supprimer le domaine angulaire correspondant afin de pouvoir réaliser un affinement par la méthode de Rietveld à l'aide d'une loi d'évolution des largeurs de raie en fonction de 2θ , de type Cagliotti. L'origine de cette largeur de raie pouvait être due, soit à une impureté dont le diagramme présentait le pic de diffraction le plus intense à cette valeur angulaire, soit à un défaut d'empilement dans $O\text{-LiMnO}_2$ lui-même. A ce stade de l'étude, cette seconde hypothèse ne pouvait être vérifiée, cette seule raie élargie ne permettant pas de modéliser un éventuel défaut d'empilement.

Les matériaux de type A (petits grains) présentant les meilleures performances électrochimiques, nous avons essayé de légèrement modifier les conditions de synthèse afin d'obtenir des matériaux $O\text{-LiMnO}_2$ de moindre cristallinité. Ces matériaux ont été synthétisés avec le même mode opératoire que celui utilisé précédemment, en utilisant un léger défaut de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ pour limiter la croissance cristalline, et en milieu légèrement plus oxydant. Ce dernier paramètre entraîne la formation d'une impureté de type spinelle dont le taux peut varier entre 1% et 20% en masse. Les diagrammes obtenus sont donc ceux d'un mélange de phases où le matériau $O\text{-LiMnO}_2$ reste majoritaire. Les pics de diffraction de celui-ci ont des profils dépendant des indices de Miller hkl qui vont permettre la modélisation des défauts d'empilement (figure 2).

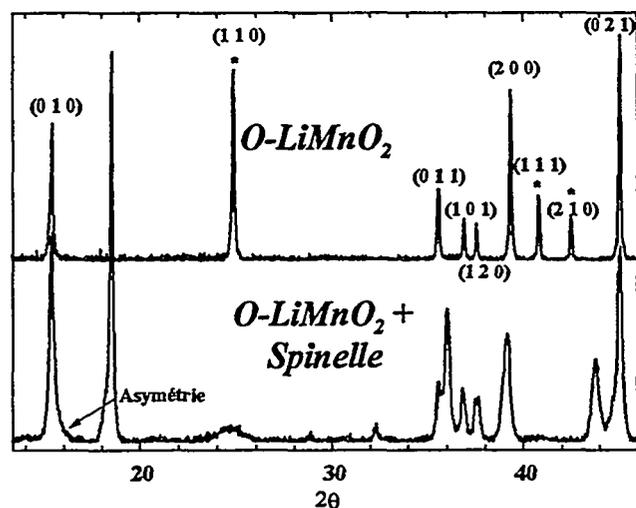
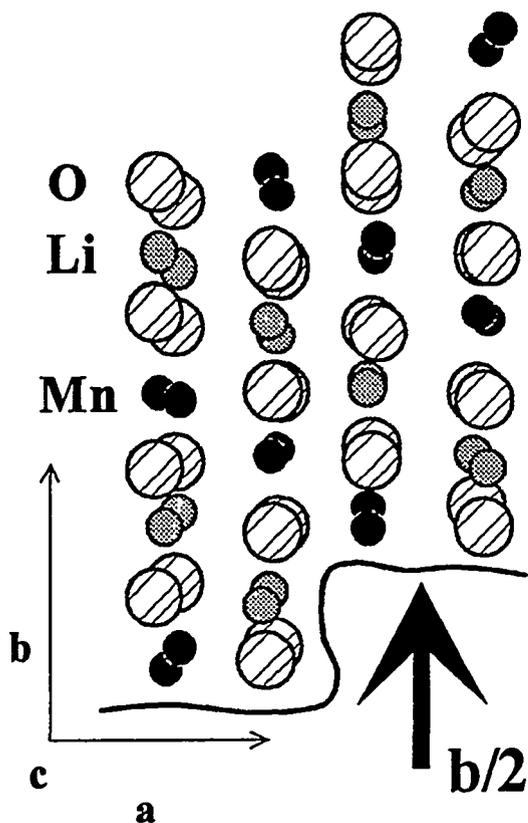


Figure 2 : Comparaison entre $O\text{-LiMnO}_2$ pur et la phase appartenant à un mélange $O\text{-LiMnO}_2$ /spinelle

Les raies d'indexation ($h\ k=2n\ l$) ne sont pratiquement pas affectées par rapport à $O\text{-LiMnO}_2$ pur. Leur largeur ne dépend que de la longueur de cohérence dans la direction concernée. De plus, un affinement des paramètres de maille à l'aide de ces seules raies conduit à une valeur de a significativement plus élevée que dans le cas des composés purs ($a=4.5792(9)\text{\AA}$, $b=5.751(1)\text{\AA}$, $c=2.8060(6)\text{\AA}$ et $a=4.594(1)\text{\AA}$, $b=5.752(2)\text{\AA}$, $c=2.8059(6)\text{\AA}$ respectivement pour les matériaux purs et appartenant aux mélanges.

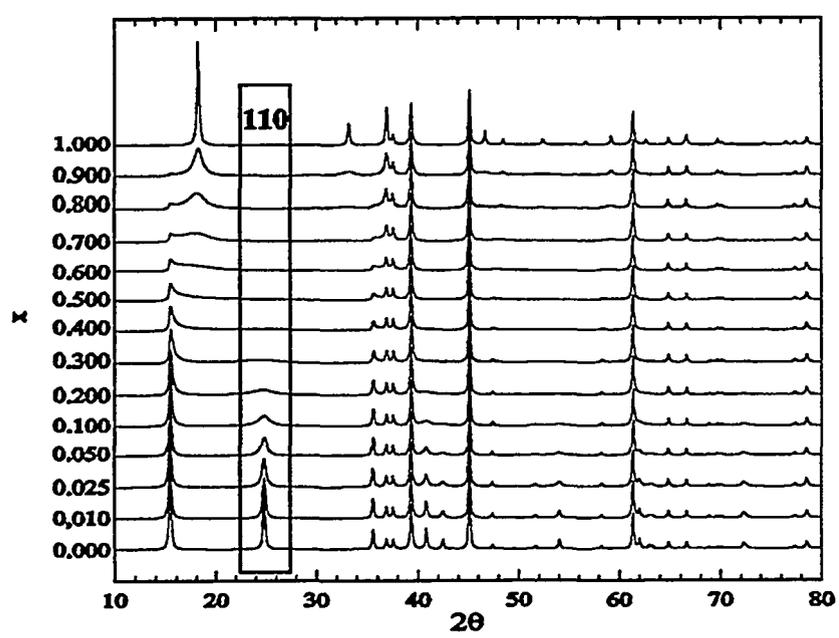
Les raies d'indexation ($h\ k=2n+1\ l$) avec $h\neq 0$ sont très élargies alors que les raies d'indexation ($0\ k=2n+1\ l$) présentent une très forte asymétrie avec un élargissement marqué du côté droit.



Le modèle de défauts envisagé est un modèle qui tient à la fois compte de la seule variation du paramètre de maille a de la fraction $O\text{-LiMnO}_2$ du mélange par rapport à $O\text{-LiMnO}_2$ pur et du désordre cationique observé lors de l'affinement structural par la méthode de Rietveld. En effet la première remarque est compatible avec un glissement du plan bc et la seconde est parfaitement vérifiée pour un vecteur de glissement $b/2$ qui correspond localement à une substitution $Li\text{-Mn}$ (figure 3).

La figure 4 présente l'évolution des diagrammes de diffraction avec le pourcentage en défauts d'empilement. Les largeurs de raies anormales observées précédemment sont effectivement présentes sur les diagrammes simulés et l'on peut aussi noter que, même pour de faibles taux de défauts (10%), la raie d'indexation 110 est anormalement large et semble, à première vue être la seule affectée dans le diagramme. Ceci nous a permis de préciser l'origine de cette raie large dans le cas de la phase $O\text{-LiMnO}_2$ pure, pour laquelle le manque d'indice nous empêchait de proposer un modèle de défaut. Si l'on fait l'hypothèse du même type de défaut dans $O\text{-LiMnO}_2$ pur,

Figure 3 : type de défaut d'empilement envisagé



la modélisation conduit à la figure 5 où, non seulement la raie d'indexation (110) est parfaitement simulée, mais aussi certaines raies d'intensités anormalement faibles assez mal modélisées par affinement Rietveld. Ceci confirme donc l'hypothèse formulée.

Figure 4 : simulation des diagrammes de diffraction pour des taux de défauts d'empilement variant de 0 à 100%

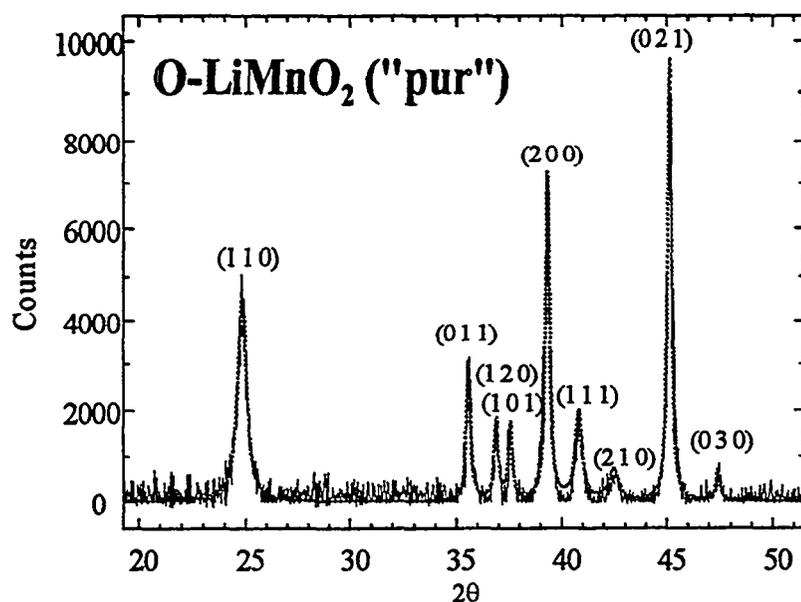


Figure 5 : simulation du diagramme X de O-LiMnO₂ pur montrant la parfaite adéquation avec l'observation pour un taux de défauts de 2.5%

Ce défaut d'empilement a pu être caractérisé. Il correspond localement à l'existence d'une maille monoclinique. La phase LiMnO₂ monoclinique existe et a été récemment synthétisée par Claude Delmas par chimie douce, ce qui conforte l'hypothèse d'un tel défaut. Le taux de défauts d'empilement des phases O-LiMnO₂ appartenant aux mélanges va de paire avec des tailles de cristallites très petites, cette caractéristique étant recherchée au départ de notre étude. Les performances observées pour des taux de défauts de l'ordre de 7% et des volumes de cristallites d'environ 10⁷ Å³ sont de 200Ah/kg, contre 80Ah/kg pour les matériaux de

type B (tailles de cristallites beaucoup plus importantes).

Une étude du matériau après cyclage s'est avéré difficile du fait du très mauvais état de cristallisation observé. Ceci est essentiellement dû à la transition de phase qui apparaît lors des tous premiers cycles et conduit à une phase que nous qualifions de pseudo spinelle. En effet, la courbe de décharge obtenue présente deux paliers de potentiels, l'un à 4 V et l'autre à 3 V, comme LiMn₂O₄ mais, contrairement à cette phase, aucune perte de capacité notable n'intervient lorsque l'on cycle sur les deux paliers de potentiel. Une étude EXAFS réalisée sur les matériaux obtenus après cyclage a montré que l'ordre local jusqu'aux premiers voisins autour des atomes de manganèse est identique à celui observé dans la phase spinelle mais des facteurs de Debye-Waller plus élevés et une distribution de distances Mn-Mn second voisins aux environs de 4.9Å laissent apparaître un désordre auquel il était légitime de s'attendre compte tenu de la transition de phase observée. La différence de comportement électrochimique par rapport à celui de la phase spinelle classique peut trouver son origine soit dans le désordre de la phase obtenue après cyclage, soit dans l'effet mémoire du défaut d'empilement de la phase précurseur O-LiMnO₂ que pourrait avoir cette phase pseudo spinelle. Il serait intéressant de pouvoir séparer l'effet joué par la taille des cristallites de celui joué par les défauts d'empilement mais ces deux facteurs semblent être étroitement corrélés. Il n'est d'ailleurs pas exclu que les défauts d'empilement soient localisés à la surface des cristaux. Nous avons cependant l'intention d'effectuer un recuit modéré d'échantillons présentant de bonnes capacités en cyclage afin d'essayer de relaxer les défauts tout en conservant la même taille de cristaux.

Références :

- [1] I. J. Davidson, R. S. McMillan, J. J. Murray and J. E. Greedan, *J. of Power Sources*, **54**, 232 (1995).
- [2] A. Lecerf, P. Biensan and S. Baudry, *Fr. Pat. Brevet* FR 9308484.
- [3] R. Hoppe, G. Brachtel and M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **417**, 1 (1975).

Passivation de surface: Une nouvelle voie pour réduire l'autodécharge dans les batteries rechargeables à ions lithium $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$

2)

C. Sigala^{*}, A. Blyr^{*}, G. Amatucci⁺, P. Alphonse^o and J.M. Tarascon^{*}

* *Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides
Université de Picardie Jules Verne
33 rue Saint Leu 80039 Amiens Cedex*

+ *Bellcore, Red Bank, NJ, 07701, USA*

o *Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques, Université Toulouse III,
Bat 2R1
118 route de Narbonne 31062 Toulouse Cedex*

Des progrès importants concernant la technologie des batteries rechargeables ont été réalisés dans le domaine des batteries au lithium. Ces batteries présentent des performances intéressantes mais sont dangereuses en raison d'une réactivité importante du lithium métallique à l'interface lithium/électrolyte liquide. Une solution à ce problème de sécurité consiste à remplacer l'électrode négative au lithium métallique par un composé d'insertion du lithium intercalant réversiblement les ion lithium. Ce type de batterie à ions-lithium est appelé batterie "rocking-chair".

Cette nouvelle génération de batteries, beaucoup plus fiable, présente des performances tout à fait satisfaisantes mais est pénalisée par une autodécharge importante liée à l'utilisation d'électrodes positives hautement oxydantes notamment lorsque LiMn_2O_4 est utilisé comme électrode positive. Il a été montré [1] que l'origine de l'autodécharge se trouve dans les réactions chimiques secondaires appelées décomposition catalysée de l'électrolyte. Ce phénomène peut, même à de faibles taux, menacer non seulement la durée de vie mais aussi la capacité des batteries.

Pour limiter ce phénomène d'autodécharge dans les batteries $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$, tout en conservant leur capacité de recharge, à des températures élevées telles que 55°C , il est nécessaire de réduire la surface spécifique et de minimiser les centres actifs à la surface de l'électrode positive LiMn_2O_4 .

Deux approches différentes consistant à passiver la surface des particules des matériaux d'électrodes positives, telle que LiMn_2O_4 , ont été réalisées [2]. L'une consiste en une méthode d'encapsulation par enrobage des particules par un film de borates ou de silicates, l'autre en une méthode de piégeage à l'aide d'un agent chélatant dont le but est de complexer les ions métal de surface non-coordinés (**Figure 1**). Ces deux traitements chimiques résultent en la formation d'une barrière, limitant le contact entre ces particules d'électrode positive et l'électrolyte.

La synthèse de ces matériaux a été réalisée dans le premier cas, en mélangeant LiMn_2O_4 à une solution d'acide borique ou LiBO_2 suivi d'un recuit à 600° ou à 800°C pendant 24 heures. Dans le second cas LiMn_2O_4 est mis en contact avec un agent chélatant tel que l'acétyl-acétone pour des temps allant de

1/2 heure à 50 heures afin de former le complexe métallique. Le composé résultant est recuit à 800°C pour une période de 24 heures durant laquelle le ligand chélatant est réduit en sous produit carboné.

Notre exposé relate les résultats obtenus pour chacun des deux traitements (enrobage des particules et à l'aide d'un agent chélatant).

Une étude BET et une étude par microscopie électronique à balayage montrent la diminution de la surface spécifique (**Figure 2**) et donc l'augmentation de la taille moyenne des particules des composés traités, confirmant ainsi la formation d'une couche de passivation. La mesure des propriétés catalytiques permet de montrer cette modification de surface (**Figure 3**).

Les tests électrochimiques effectués concernent des batteries plastiques [3] de type "rocking-chair" constituées de nos matériaux traités comme électrode positive et du graphite MCMB-2528 (Osaka Gas) comme électrode négative. Ces batteries sont préparées à l'aide d'une matrice polymère (PVDF-HFP), d'un plastifiant (DiButhyl-Phtalate), d'un conducteur électronique (SP) et de nos matériaux. Tous les tests ont été réalisés au moyen d'un système potentiostatique et galvanostatique multicanal de type Mac-Pile (CNRS et Bio-Logic, Claix, France).

L'étude électrochimique quant à elle, fait apparaître une amélioration des performances électrochimiques obtenues grâce à ces traitements. Une diminution significative du pourcentage de perte de capacité irréversible obtenu lors du premier cycle a été observé avec par ailleurs une diminution du pourcentage de capacité irréversible obtenu lors de l'autodécharge (**Figure 4**). Les tests concernant l'étude en autodécharge consiste à soumettre les batteries à cinq cycles de charge/décharge, puis après l'arrêt de la batterie en fin de décharge, à les stocker à 55°C durant une semaine. Après cette semaine à l'étuve, les batteries sont cyclées de nouveau pendant cinq cycles ce qui permet de calculer la composante due à l'autodécharge lors du stockage à 55°C.

[1] D. Guyomard, J.M. Tarascon, J Power Sources, 54, 92, (1995)

[2] G. Amatucci et al (en préparation)

[3] A. S. Gozdz, C. S. Shmutz, J. M. Tarascon and P. W. Warren U. S. Patent, 5, 418, 091

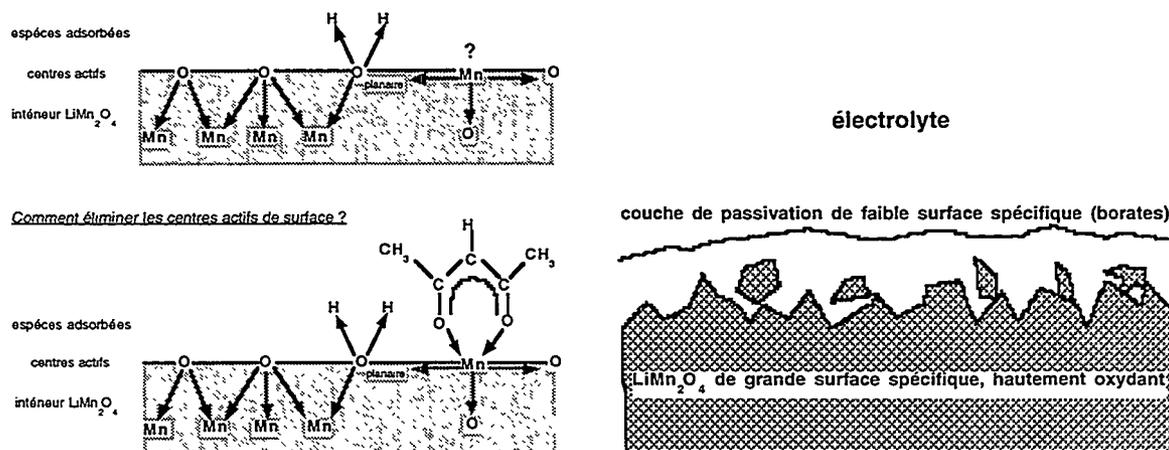


Figure 1

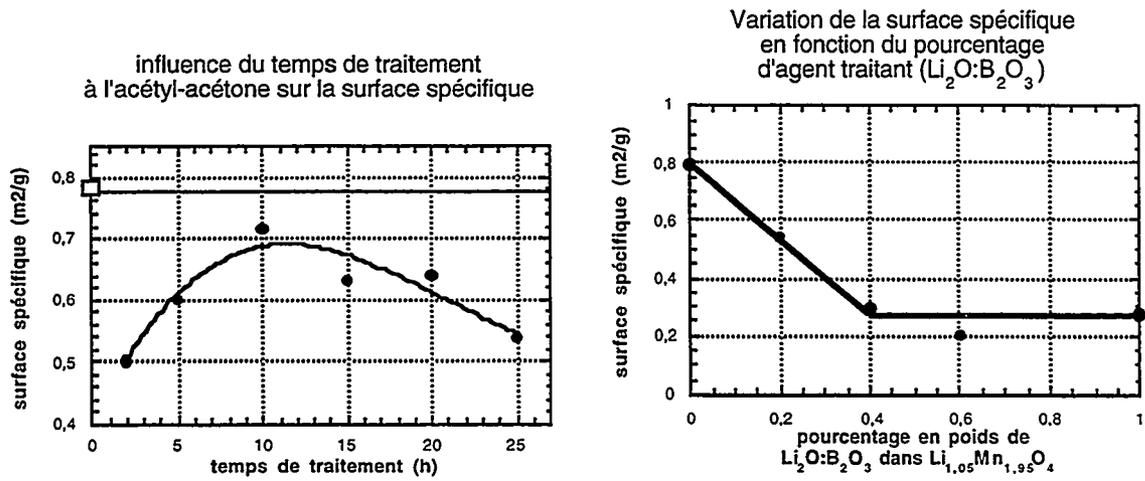


Figure 2

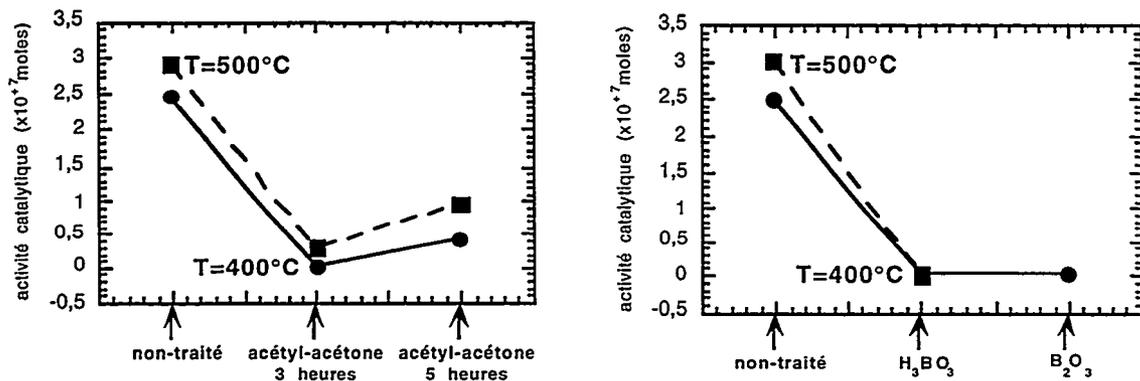


Figure 3

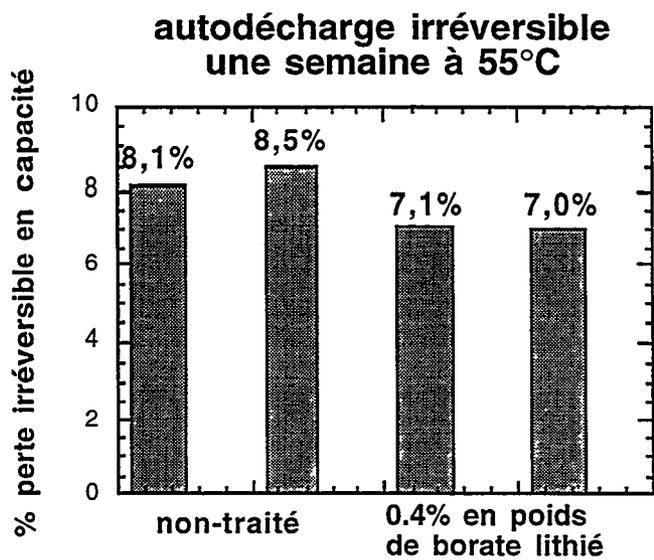


Figure 4

Caractérisation par spectroscopie IR de réflexion "in-situ" de la couche de passivation formée à la surface d'électrodes de lithium en milieu organique.

S. Barusseau ^a, F. Perton ^b, A. Rakotondrainibe ^c, C. Lamy ^c.

^a Alcatel Alsthom Recherche, route de Nozay 91460 Marcoussis.

^b SAFT, rue G. Leclanché, BP 1039, 86060 Poitiers.

^c Université de Poitiers, Laboratoire de Chimie 1, "Electrochimie et Interactions" URA CNRS DO 350, 40 avenue du recteur Pineau, 86022 Poitiers.

7h

1. Introduction.

Le développement des générateurs secondaires au lithium métal est freiné par la mauvaise réversibilité du couple Li^+/Li , due à la formation de dendrites qui font perdre de la matière active et peuvent générer des court-circuits.

La mise au point de ces accumulateurs passe par une étude approfondie de l'interface électrode/électrolyte. Les phénomènes chimiques et électrochimiques qui prennent naissance au contact des électrolytes organiques conduisent à la formation d'une couche complexe de passivation. C'est cette couche qui confère à l'électrode les propriétés particulières mises à profit dans ce type de batteries. Il est donc fondamental d'en comprendre les mécanismes de formation, pour, du point de vue pratique, en contrôler la reproductibilité et améliorer la fiabilité des systèmes existants.

L'identification "in-situ" des espèces constituant la couche passivante devient alors nécessaire. La spectroscopie infrarouge de réflexion "in-situ" est une technique particulièrement adaptée à ce genre d'étude. Elle permet d'obtenir des informations essentielles sur les propriétés de la surface de l'électrode (nature et structure des espèces adsorbées, interactions de celles-ci entre elles et avec le substrat). Dans le cadre de ce travail, deux techniques spectroscopiques infrarouge ont été utilisées : la technique dite "SNIFTIRS" (pour Substractively Normalized Interfacial Transform Infrared Spectroscopy) et, la technique SIREM (Spectroscopie Infrarouge de Réflexion Electromodulée).

La validité de ces méthodes a été testée en caractérisant la couche passivante formée à la surface d'électrodes de lithium métal au contact de solutions organiques. Les solvants utilisés sont le carbonate de propylène (PC), le carbonate d'éthylène (EC) et le diméthoxyéthane (DME). Il est clair que ces techniques pourront être appliquées à d'autres systèmes du même type.

2. Méthodes expérimentales.

Les premiers travaux de spectroscopie infrarouge ont été initiés par Bewick et al. (1, 2). Durant ces dix dernières années, plusieurs techniques de spectroscopies infrarouge de réflexion "in-situ" ont été développées (3, 4). Elles permettent par différentes approches d'étudier l'interface solide/électrolyte et visent à identifier la nature des espèces de surface, ou en solution, accumulées au voisinage de l'électrode. Aurbach et al. (5-7) ont démontré l'intérêt d'utiliser la spectroscopie infrarouge pour identifier la nature de la couche passivante formée à la surface d'électrodes de lithium au contact d'électrolytes organiques.

2.1 Méthode "SNIFTIRS".

La technique dite "SNIFTIRS" a été détaillée par S. Pons, il y a une dizaine d'année (8). Cette

technique consiste à collecter successivement et alternativement des séries d'interférogrammes à deux potentiels limites E_1 et E_2 choisis en fonction du système étudié. Après calcul et soustraction des spectres, on peut obtenir des informations, soit en provenance de la couche superficielle, soit en provenance d'espèces formées au voisinage de l'électrode (9). Le spectre de ces composés est restitué sous la forme :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_2 - R_1}{R_1} = \frac{R_2}{R_1} - 1$$

R_1 et R_2 étant les réflectivités mesurées à E_1 et E_2 . La modulation entre E_1 et E_2 est répétée jusqu'à ce que l'on obtienne un rapport signal/bruit convenable (une moyenne de 100 passages est généralement suffisante).

En considérant l'état de polarisation du rayonnement incident utilisé "p" ou "s" (parallèle ou perpendiculaire au plan d'incidence), il est possible de distinguer espèces de surface et espèces en solution (9). En effet la "polarisation p" permet d'identifier les espèces présentes à la surface et en solution, tandis que la "polarisation s" fournit des informations sur les espèces en solution uniquement.

2.2. Méthode "SIREM".

La spectroscopie infrarouge de réflexion électromodulée est une technique "in-situ" qui repose sur l'idée initiale de Seraphin (10) d'utiliser une technique de modulation couplée à une détection synchrone. Son développement n'a cependant été réalisé que sous l'impulsion donnée par Bewick et al. qui l'ont initialement nommée EMIRS pour "Electro-Chemically Modulated Infrared Reflectance Spectroscopy". Cette technique est hautement sensible et permet d'obtenir des informations sur la surface de l'électrode en rejetant celles de la solution. Elle permet de connaître la nature et l'orientation moléculaires des espèces formées à la surface de l'électrode, et le type d'interaction : espèce-substrat, espèce-espèce, et espèces de surface-espèces en solution, contribuant ainsi, à une meilleure connaissance de l'interface.

La méthode est basée sur l'interaction d'un faisceau infrarouge avec la surface métallique d'une électrode plane polie dont le potentiel est modulé par un signal carré à une fréquence donnée, de 13,5 Hz environ. L'analyse synchrone du signal infrarouge résultant (ΔR) permet de rejeter l'information non modulée provenant de la solution électrolytique et de ne garder que les bandes d'absorption dues aux vibrations de la couche superficielle à l'interface électrode/solution (11). La sensibilité est assez élevée pour détecter des fractions de monocouches, c'est à dire moins de 10^{14} à 10^{15} espèces/cm² (9). Le spectre final $\Delta R/R = f(\nu)$ est obtenu en divisant le signal résultant ΔR par R , réflectivité de la surface mesurée au cours d'une expérience séparée.

2.3. Principe expérimental.

Pour les essais "SNIFTIRS", la cellule spectroélectrochimique est semblable à une cellule conventionnelle, seule sa géométrie a été spécialement conçue pour cette technique (cellule verticale et totalement étanche, sans risque pour le spectromètre) (12). C'est donc une cellule à trois électrodes équipée d'une fenêtre en KBr (bromure de potassium) qui est transparente dans le domaine spectral étudié et stable dans les solvants organiques anhydres. L'électrode de travail est un barreau de nickel dont la seule extrémité (disque de 0,5 mm de diamètre) constitue la surface active, où sera déposé le lithium ($i = 0,07$ mA/cm² pendant 30 mn). Le barreau de nickel est enrobé de film de téflon et inséré dans un tube de verre soudé à un

corps de seringue. L'électrode de référence est constituée par un fil de lithium. La contre électrode est formée d'un anneau de lithium contre la fenêtre de KBr, le contact électrique étant assuré par un fil de nickel piqué dans le lithium. Le faisceau infrarouge est polarisé "p" ou "s" selon les expériences. Tous les spectres infrarouges sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier IFS 66v.

La cellule spectroélectrochimique pour les essais "SIREM" est quasi-identique (12), sauf pour l'électrode de travail qui est constituée d'un disque de nickel collé à l'extrémité d'un piston de seringue, où sera déposé électrochimiquement le lithium métal ($i = 1 \text{ mA/cm}^2$ pendant 15mn). Les spectres infrarouge sont enregistrés par l'intermédiaire d'un spectromètre HI-TEK EMIRS III.

3. Résultats et discussion.

La première phase de ce travail a été consacrée à l'enregistrement des spectres infrarouge de référence. Autrement dit les spectres des solvants (PC, EC et DME), ainsi que celui de la solution électrolytique utilisée : PC/EC/3DME 1,5M LiAsF_6 présentés sur la figure 1.

La figure 2 montre les spectres SNIFTIRS d'une électrode de lithium modulée entre -50 et +50 mV/(Li^+/Li) enregistrés en polarisation p et s. Le domaine spectral étudié s'étend de 750 à 200 cm^{-1} . En effet, les bandes caractéristiques du spectre se situent principalement dans cette région, à l'exception de celles associées aux vibrations d'élongation $\sqrt{\text{CH}}$ (2800-3050 cm^{-1}) quasi-identiques à celles issues du spectre de référence du mélange de solvants (figure 1). Les spectres "p" et "s" de la figure 2 diffèrent par plusieurs bandes entre 840 et 975 cm^{-1} , 1060-1250 cm^{-1} , 1350-1500 cm^{-1} et entre 1750-1850 cm^{-1} . Les pics infrarouge observés uniquement en polarisation p correspondent aux espèces formées à la surface de l'électrode ou appartenant à la couche passivante. Inversement, les bandes à 971 et 1107 cm^{-1} présentes sur le spectre "s" appartiennent aux espèces en solution.

La figure 3 présente les spectres SIREM d'une électrode de lithium modulée entre -50 et +50 mV et entre -60 et +60 mV/(Li^+/Li). Le domaine spectral étudié s'étend de 1250 à 2700 cm^{-1} . Les matériaux utilisés (fenêtre de KBr par exemple), les restrictions des filtres et du réseau limitent ce dernier. Afin de réaliser une comparaison entre les deux techniques utilisées, nous avons représentés sur la figure 4 les spectres SNIFTIRS et SIREM enregistrés dans les mêmes conditions. Même si les bandes SIREM peuvent être dérivées, les spectres a et b présentent de fortes similitudes. Cependant, certaines bandes diffèrent par leur intensité comme celles à 1405 cm^{-1} et vers 1460-1482 cm^{-1} qui sont plus intenses en b qu'en a. La similarité de ces spectres réside aussi dans l'allure de la bande à 1800 cm^{-1} . Dans les deux cas, on retrouve des composantes vers 1765 et 1820 cm^{-1} . De la même façon, la bande à 1820 cm^{-1} est plus accentuée sur le spectre SIREM. Cette augmentation d'intensité est une caractéristique importante. En effet, la spectroscopie infrarouge de réflexion électromodulée est l'une des meilleures techniques pour discriminer les espèces de surface de celles de la solution. Ainsi, les composés possédant des bandes à 1460-1482 cm^{-1} et vers 1820 cm^{-1} appartiennent sans ambiguïté à la couche passivante.

Atribution des bandes :

Une analyse minutieuse des spectres enregistrés en polarisation p ou s, comparés avec les spectres de transmission des solvants du mélange électrolytique est nécessaire pour repérer quelques bandes caractéristiques des produits formés à l'interface ou au voisinage de l'électrode. Le tableau 1 donne la liste

de toutes les bandes infrarouge et leur intensité relative pour les spectres enregistrés en polarisation p ou s, ainsi que celles du spectre de référence du mélange électrolytique. Les bandes qui sont à la fois présentes sur le spectre p et absentes du spectre de la solution électrolytique, ou ayant une intensité nettement plus forte en p qu'en s, peuvent être attribuées sans ambiguïté aux espèces de la couche passivante (soulignées en trait double). Au contraire, les bandes qui appartiennent uniquement au spectre s sont caractéristiques des produits de réaction de la solution (bandes soulignées d'un trait simple). Les autres bandes peuvent appartenir aussi bien aux espèces en surface qu'en solution, et ne peuvent donc pas être utilisées pour la

Spectre "p"	Spectre "s"	Spectre de référence
781 m	774 m	776 m
<u>832 f</u>		
866 m	845 m	843 f
<u>900 f</u>	861 f	866 f
<u>953 f</u>		
1027 f	971 f	968 f
<u>1061 m</u>	1030 m	1023 m
<u>1082 m</u>		
<u>1097 m</u>	1079 F	1074 TF
	1107 TF	
1122 F		1118 TF
	1160 F	1159 F
<u>1167 m</u>		
<u>1184 m</u>	1184 F	1188 F
<u>1203 F</u>		
<u>1248 m</u>	1250 ff	1248 m
1277 f	1280ff	1278 ff
1357 f	1357 ff	1355 f
1366 ff	1366 f	1366 f
	1391 m	1389 m
<u>1406 m</u>		
<u>1458 f</u>	1461 f	1456 m
1482 f	1482 f	1480 f
1558 ff	1556 ff	1560 ff
1575 ff		
1769 F		
1781 TF		1778 TF
<u>1796 TF</u>	<u>1793 TF</u>	
		1810 TF
<u>1820 F</u>	1822 m	
	<u>1866 f</u>	
	1966 ff	1963 ff

discrimination.

Selon la littérature (13), les bandes à 866 et 1061 cm^{-1} peuvent être attribuées aux modes de vibration de CO_3^{2-} . De plus, la bande à 1460 cm^{-1} associée à celle vers 1482 cm^{-1} (superposée aux bandes de la solution) indique la précipitation de Li_2CO_3 à la surface (5-7). Les bandes à 832 cm^{-1} ($\delta_{\text{As}} \text{OCCO}^-$), 900 cm^{-1} (δCH_2), 1097, 1167 et 1203 cm^{-1} ($\delta \text{C-O}$), 1458 cm^{-1} (δCH_3), 1558 et 1575 cm^{-1} (νCOO^-) observées uniquement sur le spectre "p" sont caractéristiques des carbonates d'alkyle de lithium (ROCO_2Li) (14).

Le spectre SIREM confirme la présence de Li_2CO_3 dans la couche passivante par la bande dérivée centrée à environ 1475 cm^{-1} (extremums à 1460 et 1505 cm^{-1}) associée à la bande à 1405 cm^{-1} . Par ailleurs, les bandes à 1305 et 1380 cm^{-1} correspondent respectivement à δ_s et δ_{As} CH_3 des carbonates d'alkyle de lithium. Celle à 1330 cm^{-1} est attribuée à ν_{Co} de ROCO_2Li . De part la morphologie des bandes SIREM (qui peuvent être simples ou dérivées), il est beaucoup plus difficile de les pointer avec précision que celles des spectres SNIFTIRS. Cependant, elles sont suffisamment proches des valeurs théoriques des bandes des composés susceptibles de se former à l'interface lithium/électrolyte organique pour que leur attribution puisse être faite.

4. Conclusions.

Ces premiers travaux démontrent que les techniques spectroscopiques SNIFTIRS et SIREM peuvent être appliquées à l'étude de l'interface lithium/électrolyte organique. Elles montrent aussi l'intérêt de travailler en lumière polarisée. Nous avons pu démontrer que la couche passivante formée à la surface du lithium était principalement constituée de carbonates d'alkyle de lithium (ROCO_2Li) et de carbonate de lithium (Li_2CO_3).

Il est clair que, par la suite, ces techniques pourront être appliquées à d'autres systèmes du même type (substrats carbonés de diverses textures, autres solvants...). A ce titre, une étude plus exhaustive est menée au laboratoire de Chimie 1 "Electrochimie et Interactions" de Poitiers afin de caractériser par spectroscopie infrarouge de réflexion "in-situ", la couche passivante formée à la surface d'électrodes de carbone et de carbone lithié au contact de solutions organiques (PC/EC/3DMC LiPF_6 1M).

Remerciements : ce travail a été réalisé dans le cadre de la thèse de S. Barusseau cofinancée par la SAFT et l'ADEME.

Références bibliographiques.

- (1) A. Bewick, K. Kunitatsu et S. Pons, *Electrochim. Acta*, 25 (1980) 465-468.
- (2) A. Bewick, K. Kunitatsu, B. Beden et C. Lamy, *Ext. Abstr., 32nd Meet. Int. Society of Electrochemistry, Dubrovnik/Cavtat, Yugoslavia*, 1981, Abstr. N°A28, p 92.
- (3) A. Bewick et S. Pons, in R.J.H. Clark and R.E. Hester (eds.), *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, Vol. 12, Heyden and Son, London, 1985, pp 1-63.
- (4) B. Beden et C. Lamy, in R.J. Gale (ed.), *Spectroelectrochemistry Theory and Practice*, Plenum, New York, 1988, CH. 5, pp 189-261.
- (5) D. Aurbach, M. L. Daroux, P. W. Faguy et E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 1611-1619 ; 135 (1987) 1863-1870.
- (6) E. Goren, O. Chusid et D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) L6-L9.
- (7) D. Aurbach et Y. Gofer, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 3529-3535.
- (8) S. Pons, *J. Electroanal. Chem.*, 150 (1983), 495.
- (9) B. Beden, *Spectra 2000*, 95 (1984), 19 ; idem, 95 (1984), 31.
- (10) B.O. Seraphin, *Modulation Spectroscopy, Proc. of the 1st Intern. Conf. on Modulation Spectroscopy*, Arizona, Published in Surf.Sci., 37 (1973).
- (11) A. Bewick, *J. Electroanal. Chem.*, 150 (1983), 481.
- (12) S. Barusseau, Thèse de l'Université de Poitiers, 1994.
- (13) K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic et Coordination Compounds*, Wiley, New York, 2nd ed., 1969.
- (14) D. Aurbach, Y. E. Ely et A. Zaban, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) L1-L3.

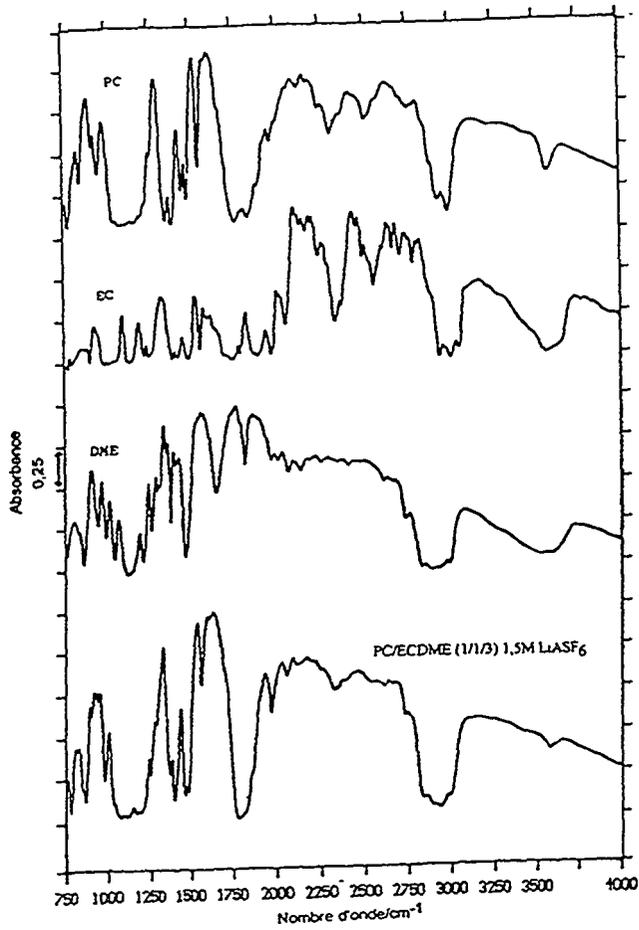


Figure 1 : spectres de référence

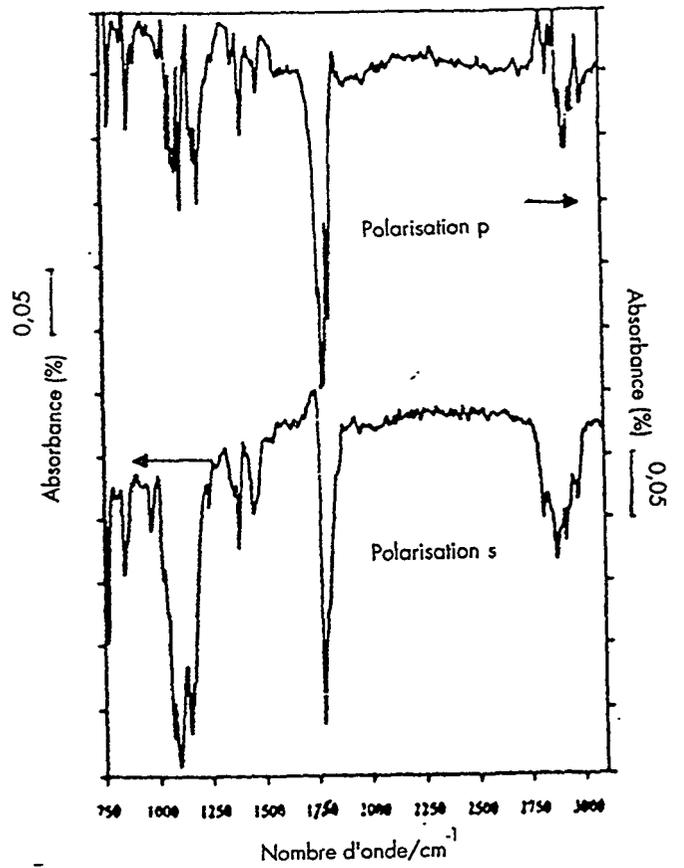


Figure 2 : spectres SNIFTIRS d'une électrode de lithium modulée entre - 50 et + 50 mV/(Li⁺/Li).

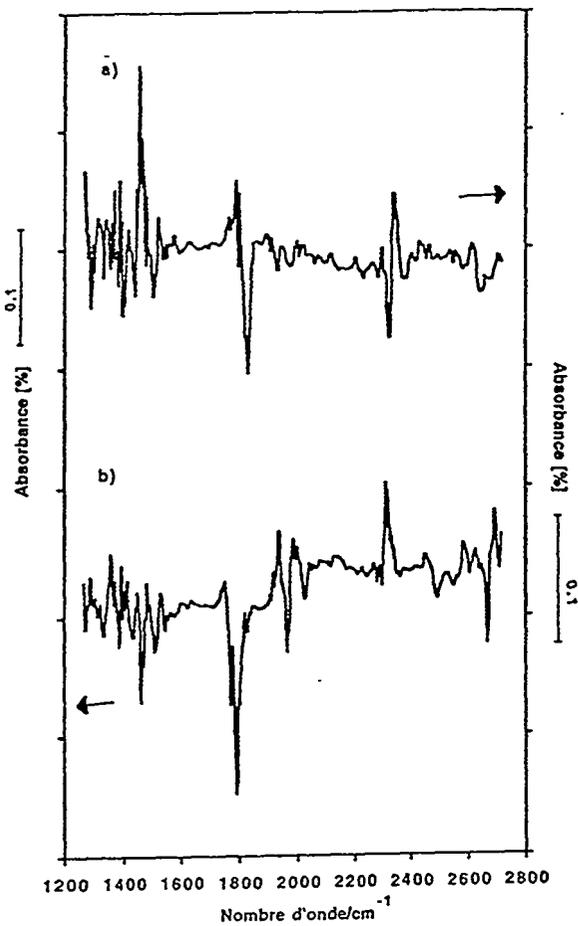


Figure 3 : spectres SIREM d'une électrode de lithium modulée entre - 50 et + 50 mV/(Li⁺/Li) (a) et entre - 60 et + 60 mV/(Li⁺/Li) (b)

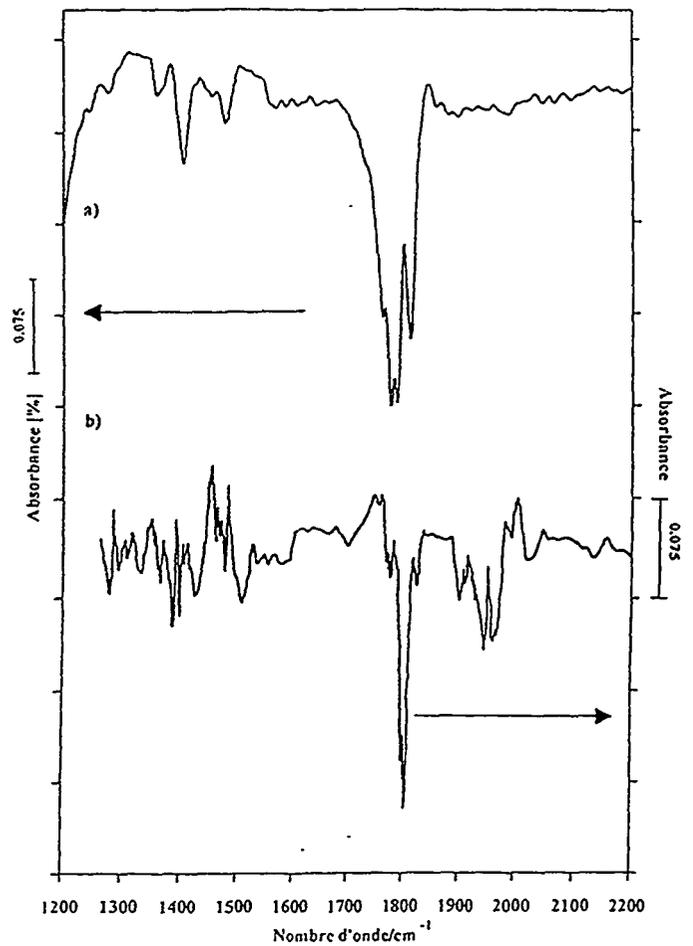


Figure 4 : (a) spectre SNIFTIRS (b) spectre SIREM

Réduction électrochimique de matériaux graphités en milieux $\text{LiClO}_4\text{-EC}$ et $\text{LiClO}_4\text{-PC}$: caractérisation des produits d'interface par microscopie électronique à transmission

D. BILLAUD*, A. NAJI*, J. GHANBAJA* et P. WILLMANN**

25

* *Université Henri Poincaré, Nancy I, LCSM, BP 239, 54506 VANDOEUVRE les NANCY CEDEX*

** *CNES, Rue E. Belin, 31055 TOULOUSE CEDEX*

L'intercalation électrochimique de lithium non solvatoé dans différents matériaux carbonés a été réalisée en milieu LiClO_4 - carbonate d'éthylène (EC). La capacité irréversible observée au cours de la première décharge est liée principalement à la formation d'une couche de passivation composée de produits de réduction de l'électrolyte. Ceux-ci ont été caractérisés, pour différents potentiels de réduction de l'électrode, par microscopie électronique à transmission (image, diffraction) et par spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons transmis (EELS). La réduction de EC à la surface de l'électrode, en présence de LiClO_4 , conduit, pour des potentiels voisins de 0.8 V vs Li^+/Li , à la formation de Li_2CO_3 . Pour des potentiels inférieurs à 0.8 V, la réaction de réduction de l'électrolyte se poursuit avec formation de différents alkylcarbonates de lithium.

En milieu LiClO_4 -carbonate de propylène (PC), les phénomènes d'interface sont différents. La réduction d'une électrode de graphite est caractérisée par le phénomène d'exfoliation qui empêche l'intercalation du lithium. Par contre, la formation préalable de la couche de passivation par réduction du graphite en milieu $\text{LiClO}_4\text{-EC}$ permet à l'électrode de cycliser dans l'électrolyte $\text{LiClO}_4\text{-PC}$; la capacité irréversible observée dans ce cas au cours de la première décharge dépend des conditions expérimentales de formation de cette couche de passivation.

ELECTROLYTES POLYMERES BASE DE SULFONYLMIDURES DE LITHIUM AROMATIQUES

L. REIBEL *, S. BAYOUDH *, P. BAUDRY †, H. MAJASTRE ‡ et G. HERLEM ††

26

* C.N.R.S., Institut Charles Sadron, 6, rue Boussingault, 67083 Strasbourg Cedex

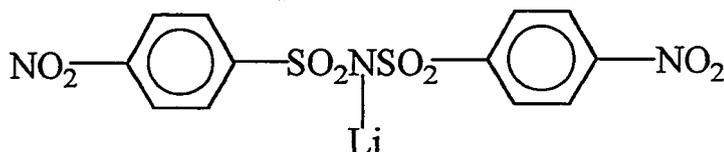
† EDF/DER, BP N°1, 77250 Morêt sur Loing

‡ Bolloré Technologies, Odet, BP 607, 29551 Quimper Cedex 9

†† UFR de Sciences & Techniques, L.E.S., route de Gray, La Bouloie, 25030 Besançon Cedex

1. Introduction

Les meilleures performances de conductivité ionique dans les électrolytes polymères sont obtenues pour des systèmes amorphes, à base de poly(oxyde d'éthylène) (PEO). D'important progrès ont été réalisés ces dernières années dans la conception de sels de lithium présentant un taux de dissociation important dans des milieux à faible constante diélectrique. Comme alternative possible aux coûteux sels de lithium des superacides fluorés, nous avons préparé un sulfonylimidure, non fluoré, à savoir le bis(4-nitrophenyl)sulfonylimidure de lithium i.e. (p-NO₂C₆H₄SO₂)₂NLi (NPSI Li), dont la délocalisation de la charge de l'anion est due à la fois à l'effet mésomère des groupements sulfonyle et à l'effet inducteur négatif du substituant électroattracteur, situé en para du groupement aromatique. La formule développée du NPSI Li est donnée ci-dessous :



Nous présentons ici des résultats de conductivité ionique obtenus dans des électrolytes polymères [1][2], mais également en solution dans le carbonate de propylène. Le domaine d'activité électrochimique de ce sel a été déterminé par voltampérométrie cyclique dans le carbonate de propylène. En vue d'une éventuelle utilisation dans un accumulateur au lithium, nous avons procédé à des expériences préliminaires de détermination de la stabilité de l'électrolyte polymère vis-à-vis de l'électrode de lithium.

2. Partie expérimentale

Le NPSI Li a été obtenu à partir du 4-nitrophenylsulfochlorure et caractérisé par analyse élémentaire, RMN du ¹H et du ¹³C et spectrométrie de masse [1]. Aucun point de fusion n'a pu être déterminé, mais le composé commence à noircir à l'air vers 290°C.

Les différents électrolytes polymère ont été obtenus sous forme de films ou de membranes par dissolution du sel et du polymère dans l'acétonitrile. La solution versée dans un moule en Téflon est ensuite évaporée et l'électrolyte séché à 80°C, sous vide, pendant plusieurs jours et gardé sous atmosphère d'azote sec. Les mesures de conductivités ont été menées sous vide dynamique, entre électrodes bloquantes d'acier inoxydable, après un séchage préalable de 50°C sous vide, pendant 48 heures. Les mesures ont été effectuées sur un Solartron 1260 (Schlumberger Technologies), dans une gamme de température allant de l'ambiante à 85°C, et dans un domaine de fréquence de 5 Hz à 32 Mhz.

3. Résultats et discussion

3.1 Stabilité thermique du bis(4-nitrophenyl)sulfonylimidure de lithium (NPSI Li)

Le NPSI Li est très hygroscopique. L'analyse thermogravimétrique montre que le produit est stable jusqu'à 370°C, aussi bien en atmosphère d'azote que dans l'air.

3.2 Électrolytes Polymères obtenus à partir d'une solution de NPSI Li dans un réseau polyuréthane à base de polyéthylèneglycol 600 (RPEOG).

Pour procéder à une première évaluation des propriétés de conductivité ionique du NPSI Li et pour nous affranchir des problèmes liés à une éventuelle cristallinité, nous avons choisi comme matrice polymère un réseau polyuréthane amorphe, obtenu en faisant réagir des quantités stoechiométriques de poly(éthylèneglycol) ($M_n=600$) et d'un triisocyanate aromatique, $S=P(OC_6H_4N=C=O)_3$. Ce réseau possède une température de transition vitreuse (T_v) de $-4^\circ C$. A des fins de comparaisons entre sels, trois électrolytes polymères ont été préparés avec du NPSI Li, du TFSI Li (trifluorométhane sulfonylimidure de lithium) et du VEFSO₃ Li (sulfonate de lithium d'un sel d'éther vinylique perfluoré)[3]. Les teneurs en sels exprimées en rapports molaires O/Li sont de 30, 32 et 30, et les valeurs de T_v de $7^\circ C$, $3.9^\circ C$ et $5.7^\circ C$, respectivement pour NPSI Li, TFSI Li et VEFSO₃ Li, ce qui permet une comparaison des performances à concentrations et mobilités très voisines. Le diagramme d'Arrhenius (fig. 1) de la conductivité montre un comportement de volume libre dans les trois cas et permet de conclure à des performances proches pour NPSI Li et TFSI Li.

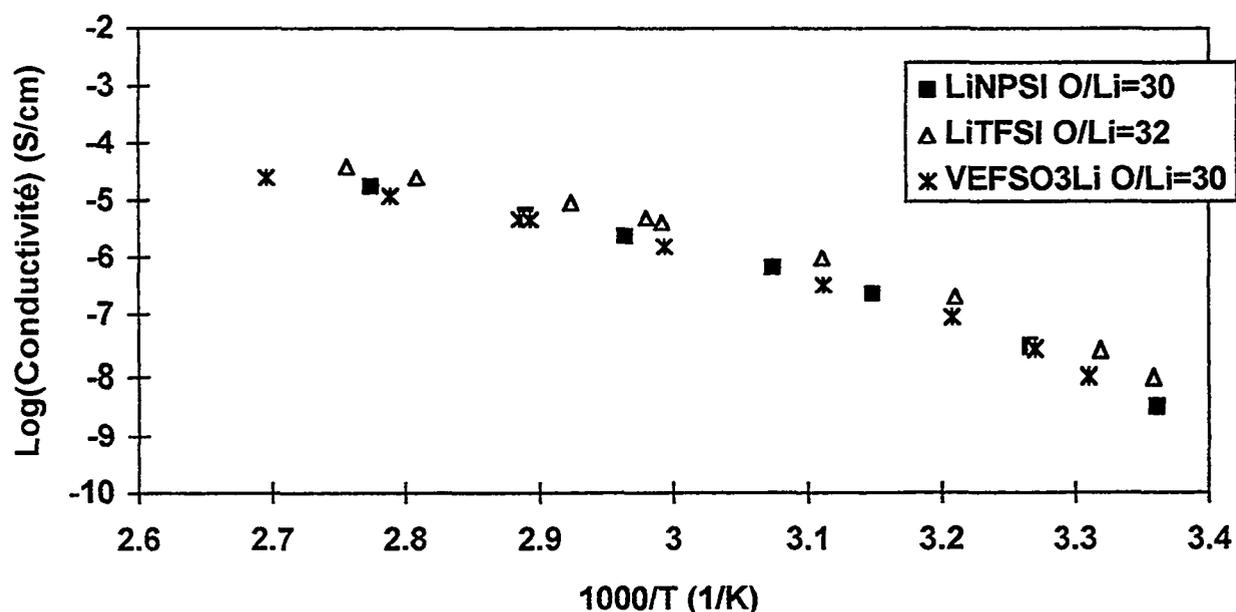


Figure 1. Comparaison des conductivités de NPSI Li, TFSI Li et VEFSO₃ Li dans le même réseau polyuréthane, à base de PEG 600

3.3 Électrolytes polymères obtenus à partir d'une solution de NPSI Li dans du poly(oxyde d'éthylène) (PEO) de masse molaire élevée ($M_v=9.10^5$).

Etude de la conductivité - L'étude du comportement du sel dans un PEO semi-cristallin de masse molaire élevée a été menée sur un ensemble d'échantillons de teneur en sel variable (O/Li=4 à O/Li=80). La figure 2 représente la variation de la conductivité en fonction de l'inverse de la température pour une série d'électrolytes, les mesures étant effectuées en augmentant progressivement la température à partir de l'ambiante. On observe une rupture de pente entre $50^\circ C$ et $60^\circ C$, caractéristique d'un système semi-cristallin. Au-dessus de $60^\circ C$ les conductivités dépendent nettement de la concentration en sel et des valeurs de l'ordre de 5.10^{-4} S/cm sont obtenues à $80^\circ C$ pour O/Li=30. L'ensemble des résultats est résumé sur la figure 3, qui présente les isothermes de conductivité obtenus à différentes concentrations en NPSI Li. Le meilleur système, dans toute la gamme de température, est obtenu pour O/Li=30. Des mesures ont également été effectuées à température décroissantes et comparées à celles effectuées à températures croissantes: on observe des conductivités plus élevées dans le premier cas, signe d'un certain retard à la

crystallisation. Cependant ce phénomène ne se manifeste que sur une échelle de temps très brève, de l'ordre de l'heure. Les propriétés thermiques de ces électrolytes polymères sont actuellement à l'étude afin de déterminer leur influence sur la conductivité. Les premiers résultats confirment leur caractère semi-cristallin, quelle que soit la concentration en sel. Un composé intermédiaire à haut point de fusion a pu être mis en évidence quand le pourcentage en sel excède les 20%.

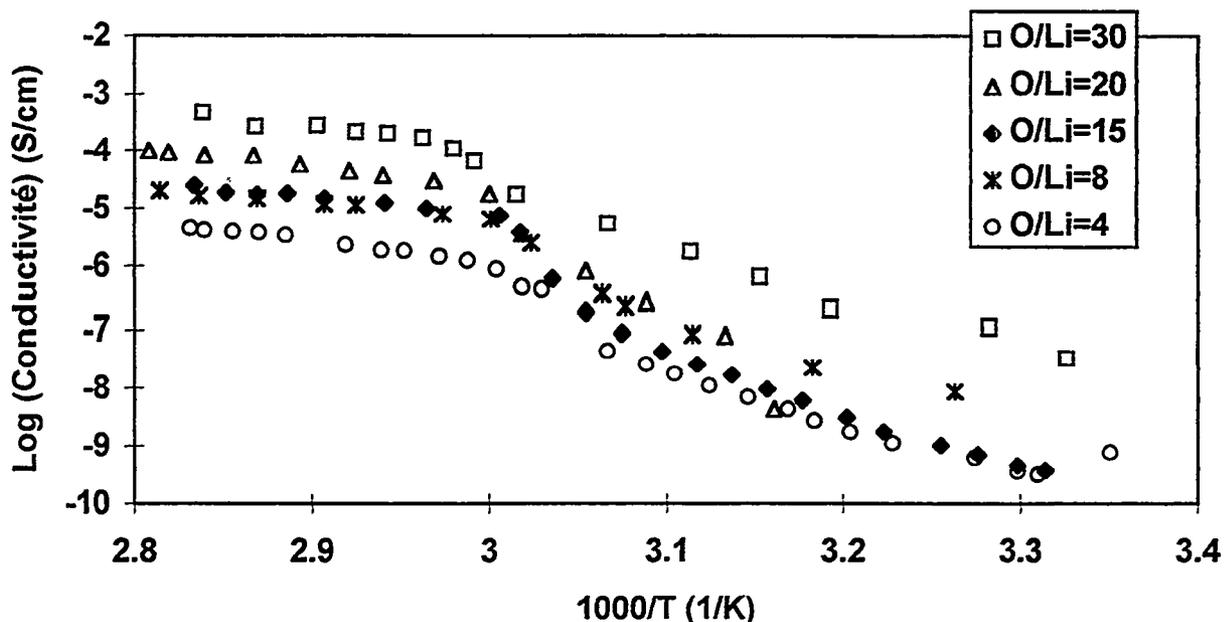


Figure 2. Diagramme d'Arrhénius pour un électrolyte polymère à base de PEO ($M_v=9.10^5$) contenant du NPSI Li à différentes concentrations (O/Li=4,8,15,20,30)

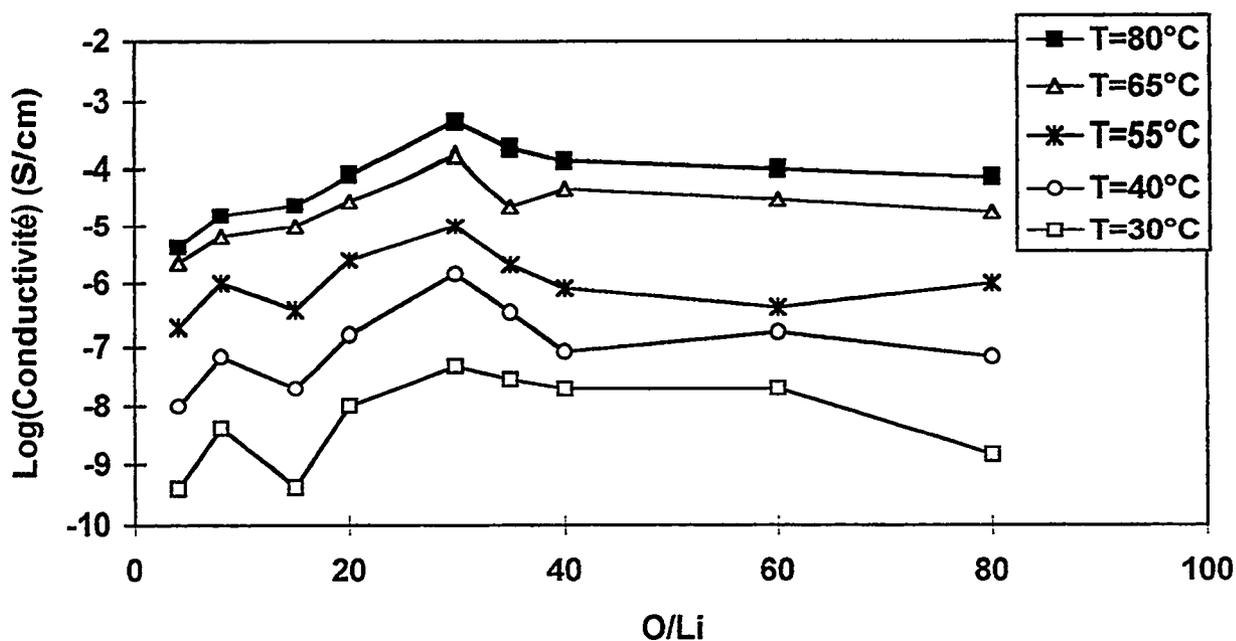


Figure 3. Isothermes de conductivités pour l'électrolyte PEO ($M_v=9.10^5$)/ NPSI Li à différentes concentrations en sel

Etude de la stabilité vis-à-vis de l'électrode de lithium - En vue d'une possible application du NPSI Li aux accumulateurs au lithium, il est indispensable qu'il présente une bonne stabilité vis-à-vis de l'électrode de lithium et de la cathode. Nous avons effectué quelques études préliminaires dans ce sens. Une cellule Li/PEO-NPSI Li/Li de 7cm^2 ($\text{O/Li}=20$) a été préparée avec une épaisseur d'électrolyte de $100\ \mu\text{m}$. L'impédance interfaciale « Li/électrolyte polymère » a été mesurée par Solartron 1255, à 80°C . Son évolution au cours du temps a été comparée à celle d'une cellule Li/PEO-TFSI Li/Li ($\text{O/Li}=20$). Les résultats, qui figurent dans le **tableau 1**, montrent que l'interface est plus résistive avec NPSI Li qu'avec TFSI Li, probablement en raison de la différence de tension de surface des électrolytes polymères issus de ces deux sels[4]. En revanche l'évolution au cours du temps est comparable. Ces tests préliminaires devront être complétés par des mesures de stabilité au vieillissement thermique sur le long terme, ainsi que par des tests fonctionnels sur des accumulateurs.

Tableau 1. Comparaison des impédances interfaciales des cellules Li/ électrode polymère à base de NPSI Li et de TFSI Li, au cours du vieillissement thermique à 80°C

Electrolyte polymère	Impédance interfaciale au bout de 24 heures ($\Omega.\text{cm}^2$)	Impédance interfaciale au bout de 1000 heures ($\Omega.\text{cm}^2$)
PEO/NPSI Li	40	100
PEO/TFSI Li	15	40

3.4 Étude du NPSI Li en milieu électrolyte liquide (carbonate de propylène)

Il nous a paru intéressant d'évaluer également le comportement du NPSI Li en solution dans le carbonate de propylène. Le domaine de stabilité électrochimique a été déterminé sur électrode de carbone vitreux, la référence étant un fil d'argent et la contre-électrode du platine (**figure 4**).

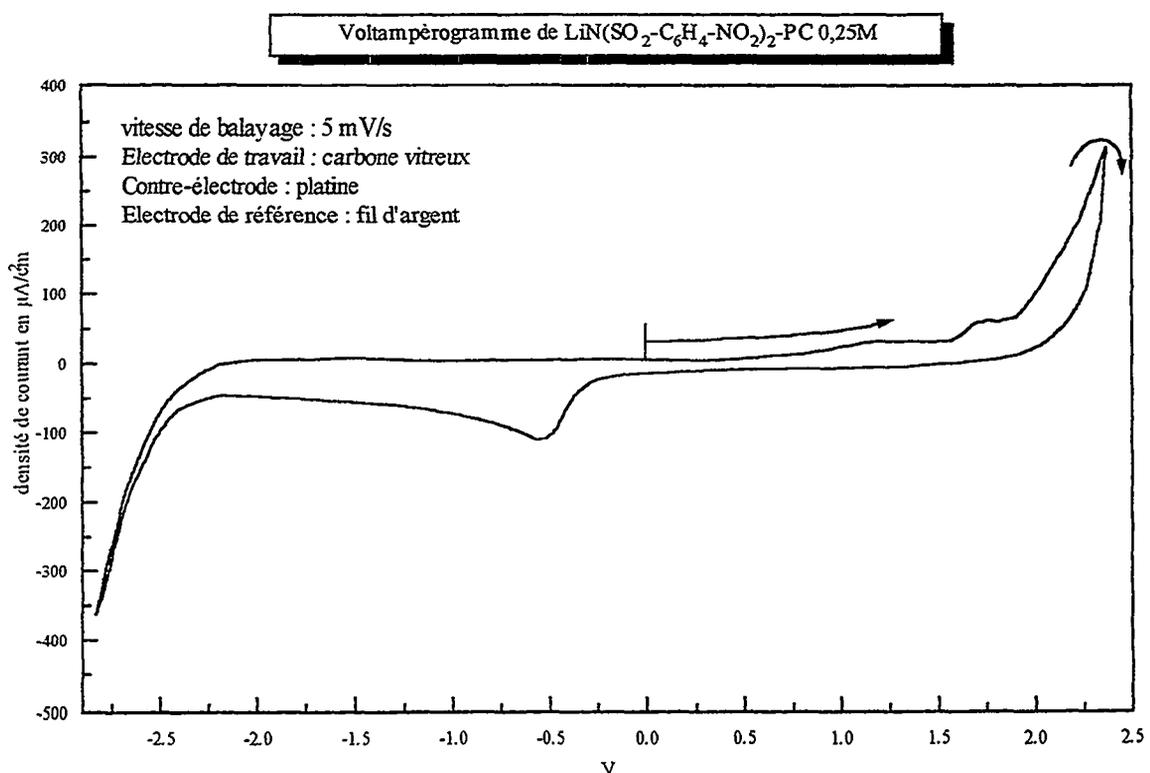


Figure 4. Voltampérogramme de l'électrolyte NPSI Li/carbonate de propylène

Avec une solution 0,5 mol/l de sel, une vitesse de balayage de 1 mV/s et un courant de fuite de $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, le domaine d'électroactivité est compris entre - 2,2 V et 1,4 V, soit 3,6 V.

Nous avons mesuré la conductivité de ce système à 20°C en fonction de la concentration en sel (figure 5). Un maximum de 0,78 mS/cm est obtenu à 0,4 mol/l. Il est à noter que la solution devient saturée pour une concentration de 0,8 mol/l et qu'à 1 mol/l on assiste à une prise en masse.

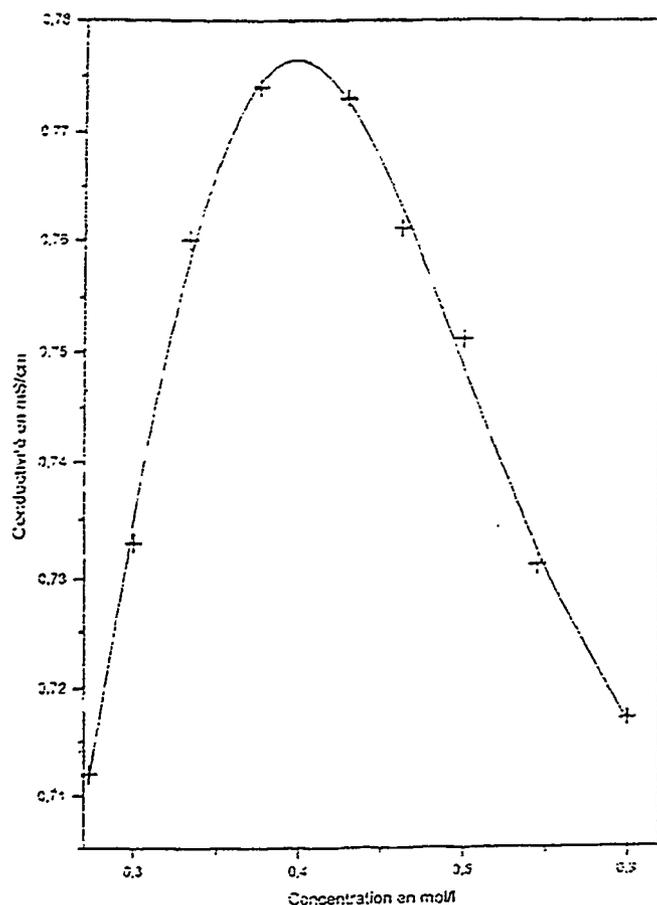


Figure 5. Variation de la conductivité de l'électrolyte NPSI Li/carbonate de propylène, en fonction de la concentration en sel, à 20°C

La figure 6 montre la variation de la conductivité en fonction de la température mesurée à l'aide d'une électrode Tacussel, pour une solution à 0,25 mol/l dans le carbonate de propylène. Notons que l'électrolyte est liquide dans tout le domaine de température étudié (-40°C à + 90 °C) et que sa température de transition vitreuse, mesurée par enthalpimétrie différentielle, est de - 109°C.

mS/cm

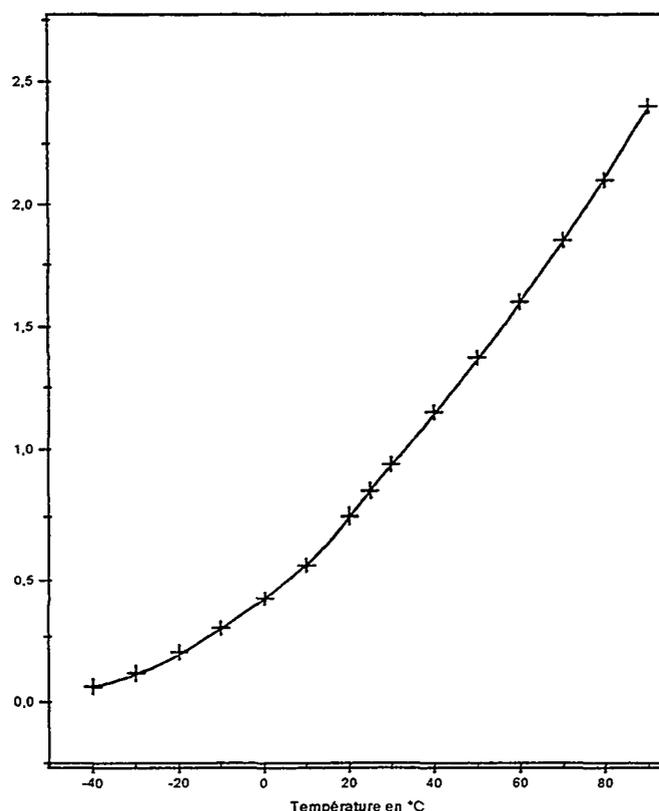


Figure 6. Variation de la conductivité de l'électrolyte NPSI Li/carbonate de propylène, en fonction de la température, à la concentration de 0,25 mol/l

Conclusion

Les valeurs de conductivité des électrolytes polymères à base de NPSI Li et leur stabilité électrochimique vis-à-vis de l'électrode de lithium sont intéressantes. Il convient cependant de poursuivre les études dans la perspective de leur usage dans les accumulateurs au lithium et de vérifier notamment que la conductivité est suffisante dans un domaine de concentration en sel étendu, en raison de la création durant la décharge d'un gradient de concentration de sel dans l'épaisseur de l'électrolyte. En effet, l'augmentation de la concentration en sel pourrait se traduire par sa précipitation, avec comme conséquence une diminution des performances.

Références

1. S. Bayouhd, L. Reibel, P. Baudry et H. Majastre, *Patent application n° 95 148 70*
2. L. Reibel; S. Bayouhd, P. Baudry et H. Majastre, *The fifth International Symposium on Polymer Electrolytes, Uppsala, 11th-16th August 1996*
3. S. Bayouhd et L. Reibel, *à paraître*
4. E. Peled, *J. Electrochem. Soc.* **126**, 2047 (1979)

Nouveaux électrolytes polymères à base de polysaccharides

Patricia VELASQUEZ-MORALES, Jean-François LE NEST et Alessandro GANDINI
Matériaux Polymères, Ecole Française de Papeterie et des Industries Graphiques
BP 65, 38402 Saint Martin d'Hères Cedex

22

Après avoir établi les relations structures-propriétés qui gouvernent le comportement des réseaux macromoléculaires à conduction ionique et optimisé la conductivité de ces électrolytes polymères, il est essentiel d'optimiser leurs propriétés filmogènes en vue de leur utilisation dans des batteries, capteurs, fenêtres électrochromes.

Les polysaccharides et en particulier la cellulose et le chitosane sont connus pour leur propriété filmogène. Cette communication est consacrée à la synthèse et à l'étude d'électrolytes polymères à base de chitosane.

Un travail préliminaire concerne l'étude de la réactivité de la glucosamine. La polycondensation d'éthers de chitosane (obtenus par réaction avec l'oxyde d'éthylène ou l'oxyde de propylène) avec des oligoéthers bifonctionnels et monofonctionnels conduit à la formation de réseaux très minces (10 μm) possédant d'excellentes propriétés mécaniques. La présence de chaînes polyéthers greffées le long du squelette polysaccharide permet de modifier la température de transition vitreuse et le désordre moléculaire du système.

Deux types d'électrolytes polymères ont été synthétisés : des électrolytes contenant un sel de métal alcalin dissous et des ionomères. L'analyse de leurs propriétés thermiques, dynamiques mécaniques, de relaxation magnétique nucléaire, électriques, électrochimiques, montre que cette nouvelle classe d'électrolytes polymères possède toutes les performances des réseaux amorphes à base de polyoxyde d'éthylène avec l'avantage d'avoir de bonnes propriétés filmogènes.

Etude d'un procédé industriel de synthèse de copolymères oxyde d'éthylène-oxyde de propylène de hautes masses molaires utilisables comme électrolyte extrudable.

Ph. Gramain*, L. Reibel† and E. Caselles†

*Laboratoire de Chimie Appliquée - CNRS

ENSCM, 8, rue de l'Ecole Normale, 34053 Montpellier

†ICS-CNRS-ULP, 6 rue Boussingault, 67083 Strasbourg

Résumé

Ce travail a pour but la mise au point d'un procédé industriel de synthèse d'un électrolyte polymère extrudable pour accumulateurs au lithium. A partir des résultats de la littérature et d'un cahier des charges précis, nous avons étudié la synthèse de copolymères EO/OP de hautes masses molaires par catalyse coordinative en recherchant une productivité élevée minimisant les étapes de traitements.

Deux systèmes catalytiques ont été principalement étudiés, la catalyse type Vandenberg à base d'alkoxydes d'aluminium et la catalyse par amides alcoolates de calcium.

La première catalyse conduite en solution donne d'excellents résultats, son adaptation en catalyse supportée sur silice conduit à l'obtention d'un polymère en suspension directement utilisable mais la productivité chute et reste à optimiser. La catalyse par amides de calcium en suspension dans l'heptane engendre des productivités acceptables mais une proportion trop importante de faibles masses molaires. Diverses approches ont été étudiées pour minimiser cette formation due à la présence de sites secondaires engendrant un mécanisme cationique.

Les deux voies de synthèse poursuivies sont prometteuses, elles restent toutefois à optimiser pour augmenter la productivité du site catalytique efficace et diminuer la formation des faibles masses molaires engendrées par des sites catalytiques parasites.

Introduction

La mise en oeuvre par extrusion d'un électrolyte polymère pour accumulateurs au lithium est sans nul doute le procédé le plus intéressant du point de vue économique et technologique. Elle suppose le choix d'un polymère de haute masse molaire non cristallin, de température de transition vitreuse basse, de bonne stabilité thermique et chimique et présentant en présence de sel une conductivité ionique supérieure à 10^{-5} S/cm à température ambiante. Pour répondre à ces exigences et développer des accumulateurs prototype en collaboration avec les sociétés Bolloré Technologie, EDF et BP Chemicals, nous avons étudié la synthèse de polymères oxyde d'éthylène-co-oxyde de propylène (EO/OP) avec pour objectif la recherche d'un procédé de haute productivité et limitant les étapes de traitement toujours coûteuses.

Le choix du système EO/OP est basé sur les précédentes études (1) ayant montré que l'introduction d'environ 15% molaire d'un comonomère type OP dans le polymère suffit à éliminer la cristallinité des séquences OE tout en conservant une conductivité ionique acceptable. C'est donc cette composition que nous avons fixée pour l'étude.

A l'heure actuelle, seule la catalyse par coordination permet d'accéder à des polymères à base d'oxyde d'éthylène de haute masse molaire. Ce type de catalyse le plus souvent hétérogène est utilisé industriellement mais est mal connu en dépit de nombreuses études universitaires et comme nous le verrons, nécessite une mise au point spécifique pour l'application recherchée car la structure complexe du système catalytique engendre souvent une multiplicité des sites actifs difficile à contrôler.

L'étude a porté sur deux types de catalyse, la catalyse à base d'aluminoxanes (Vandenberg)(2) et celle à base d'amides alcoolates de calcium (Union Carbide)(3). Nos

objectifs sont: i) l'obtention exclusive de hautes masses molaires, ii) la recherche d'une bonne productivité P (exprimée en gramme de polymère formé par heure et par gramme de métal catalytique) et ii) la mise au point d'un procédé permettant la préparation du polymère sous forme solide pour limiter les étapes de récupération.

Résultats et Discussion

De nombreux composés organométalliques permettent d'obtenir des polyoxirannes de masses molaires élevées. Les mécanismes proposés reposent sur l'interaction de l'oxygène oxiranne avec les atomes du métal de l'espèce catalytique complexés par un ligand. On favorise ainsi l'insertion du monomère et l'ouverture du cycle entraînant la propagation de la réaction. Les systèmes organoaluminiques et organocalciques sont parmi les plus performants.

La démarche poursuivie consiste en la sélection du système catalytique pour un procédé de polymérisation performant en solution homogène, puis son adaptation en milieu dispersé ou hétérogène.

I- Catalyse à base d'aluminoxanes

Développée initialement par Vanderberg, cette catalyse est basée sur des systèmes de type AlR_3-H_2O -agent chélatant en proportions variables (4). Tout changement dans la composition du catalyseur conduit à des polymères de caractéristiques différentes. L'ajout de l'agent complexant permet de neutraliser certains sites catalytiques et d'obtenir des hautes masses molaires. Le système qui semble le plus intéressant et que nous avons choisi est $AlMe_3-0.5H_2O-0.5AcAc$ avec l'acétyl-acétone (AcAc) comme ligand.

Polymérisation en solution. Après une étude préliminaire portant sur la polymérisation de l'OE, les copolymères ont été préparés dans le toluène. Le tableau 1 illustre sur un exemple ($AlEt_3-48$) les résultats obtenus. La méthode en solution dans le toluène conduit à d'excellents résultats avec une productivité élevée et un taux de conversion voisin de 100% après 5 heures, La masse molaire est élevée avec une répartition large, une caractéristique inhérente aux systèmes par coordination, mais la proportion de masses inférieures à 10 000 est faible. Selon Bailey (5), l'incorporation des monomères est statistique car les réactivités relatives des deux monomères sont peu différentes ($r = k_{OE}/k_{OP} = 1.3$) vis à vis de ce système catalytique.

Les températures de transition vitreuse (T_g) des copolymères sont de l'ordre de $-68^\circ C$ et les taux de cristallinité sont inférieurs à 26% ($T_f=32^\circ C$). Cette cristallinité résiduelle a l'avantage de faciliter la mise en oeuvre par extrusion et d'améliorer la tenue mécanique des copolymères. Ces caractéristiques conduisent à des conductivités de $1.5 \cdot 10^{-5}$, $1.6 \cdot 10^{-4}$ et $2.8 \cdot 10^{-4}$ S/cm à 25, 60 et $80^\circ C$ respectivement, valeurs suffisantes pour la réalisation de prototypes batterie.

Polymérisation en suspension. Pour faciliter la récupération du copolymère et l'obtenir directement sous forme solide divisé, l'heptane a été testé comme milieu de réaction. Si le polymère formé est effectivement solide, on note une baisse de la productivité (tableau I) due au caractère hétérogène de la réaction qui limite l'accessibilité des sites réactifs. Si la productivité reste acceptable, le procédé présente l'inconvénient de favoriser l'encroustement du réacteur. Pour remédier à cet encroustement, nous avons testé plusieurs compositions du

Tableau 1 - Synthèse et caractérisation des copolymères EO/OP (85/15) par catalyse Vandenberg (temps de réaction = 8h excepté 5h pour AlEt₃-48, température de réaction 90-100 °C, masses molaires déterminées par GPC dans l'eau couplée DDL).

Polymères VDB	méthode	[OE+OP] /Al	[OE+OP] mol/L	Mw $\times 10^5$	Mw/Mn	Productivité g/h.g _{Al}
AlEt ₃ -48	toluène	100	3.5	7.3	≈ 12	34
AlEt ₃ -25	heptane	90	1.8	5.6	≈ 8	15
AlMe ₃ -36	heptane	65	1.9	12	50	8.9
AlMe ₃ -39	"	97	2.1	3.9	30	8.9
AlMe ₃ -41	"	70	2.1	4.3		9.1
AlMe ₃ -54	SiO ₂ -C ₇	80	1.7	2.7	73	10.5
AlMe ₃ -58	"	80	1.7	1.8	73	9.4

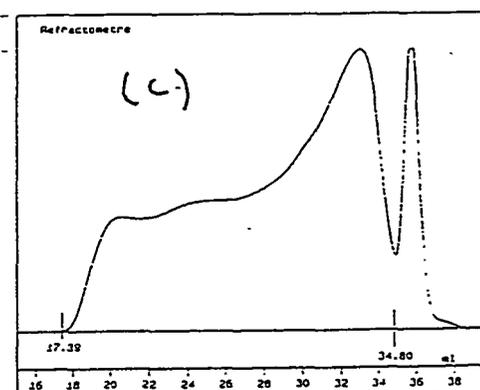
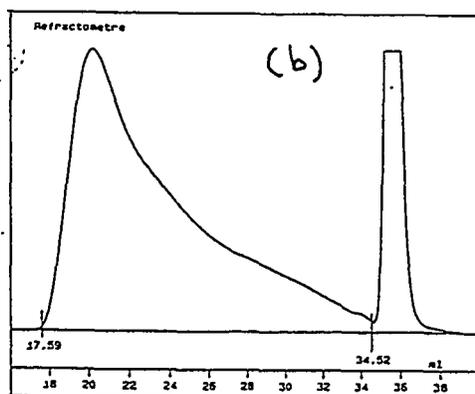
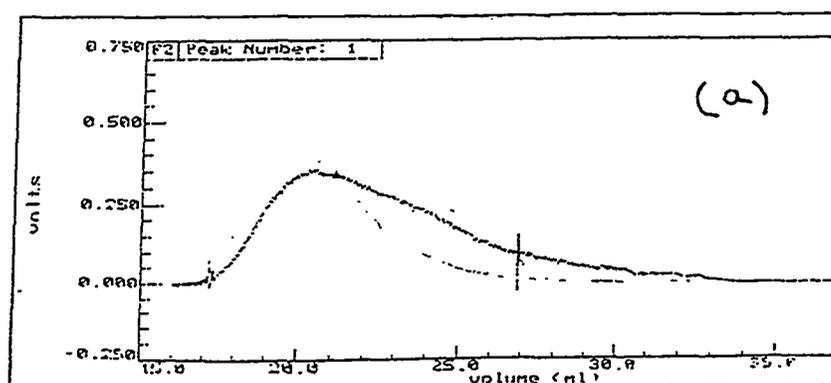


Figure 1 - Analyse GPC des copolymères 25, 36 et 54 synthétisés dans l'heptane respectivement avec AlEt₃ (a), AlMe₃ (b) et AlMe₃ supporté sur silice (c).

catalyseur et montré que le remplacement d' AlEt_3 par AlMe_3 conduisait à une parfaite mise en suspension du polymère. Cet aluminoxane est en effet beaucoup moins soluble dans l'heptane que son homologue éthylique. Le tableau 1 montre cependant une baisse de productivité appréciable. Pour tenter d'augmenter la surface active du catalyseur, un moyen souvent efficace consiste à supporter celui-ci. Dans notre cas, le catalyseur a été préparé en présence de silice (surface spécifique de 280 à 316 m^2/g). Si la méthode apparaît intéressante puisque l'on observe une légère augmentation de productivité (tableau 1), elle reste à améliorer. En particulier, il serait nécessaire de comprendre le rôle de la silice sur l'association des aluminoxanes et sur leur degré de polymérisation.(6). Ce rôle doit être très important car le dépôt du catalyseur sur la silice entraîne une modification de la répartition moléculaire du polymère obtenu. On note en effet dans tous les cas la formation importante d'oligomères.

Sur la Figure 1 nous montrons trois exemples de répartition moléculaire déterminée par GPC et relative aux trois méthodes étudiées : il est clair que l'interaction silice-catalyseur est responsable de la formation des faibles masses. A ce propos, il est bon de rappeler que le rôle de l'AcAc est justement de limiter la formation des oligomères en neutralisant les sites responsables. On en conclut que ce rôle n'est plus rempli en présence de silice. Des essais comportant l'ajout de quantités plus importantes d'AcAc n'ont pas conduit à une diminution de la quantité d'oligomères formés. Cette voie semble cependant très intéressante et mériterait une étude plus approfondie.

En conclusion, si la méthode de polymérisation en solution est performante, son adaptation en procédés en suspension conduit à une baisse de productivité importante. L'étude du dépôt sur silice confirme l'existence de deux types de mécanisme de polymérisation avec ce type de catalyseur (2, 7), un mécanisme par coordination générateur de hautes masses molaires et un mécanisme cationique conduisant à la formation de faibles masses. Masqués en solution ou en suspension dans l'heptane par le ligand AcAc, les sites cationiques deviennent actifs en présence de silice. Si le système supporté est très intéressant du point de vue de la récupération du polymère, il resterait à mieux comprendre et à contrôler l'adsorption du catalyseur sur la silice afin d'augmenter la surface active et de masquer les sites cationiques.

II - Catalyse amidés alcoolates de calcium

Les amidures et amidés alcoolates de calcium sont des catalyseurs hétérogènes très actifs vis à vis de l'oxyde d'éthylène même à la température ordinaire (3, 8). Utilisés dans l'heptane, ils conduisent à la formation de POE de haute masse molaire en suspension. Les amidés alcoolates sont obtenues par modification du complexe calcium-hexaammoniaque avec un alcool ou un oxirane conduisant à la structure $\text{H}_2\text{N}\text{Ca}\text{OE-R}$. Très peu d'études fondamentales ont été publiées sur cette catalyse et nous avons étudié son application à la synthèse de copolymères OE/OP. Là encore, la composition du catalyseur influence beaucoup la polymérisation et nous avons sélectionné ici les résultats obtenus avec les systèmes $\text{Ca}/\text{NH}_3/0.5\text{OE}$, $\text{Ca}/\text{NH}_3/0.5\text{OP}$ et $\text{Ca}/\text{NH}_3/0.5\text{OP}/0.3\text{ MeCN}$, systèmes qui ont donné les meilleures productivités. Leurs préparations sont décrites en références (8, 9); ils peuvent être conservés plusieurs mois sous atmosphère inerte sans perte apparente d'activité.

Le tableau II rassemble les conditions expérimentales et les principaux résultats. On constate l'obtention de bonnes productivités et la formation de masses molaires moyennes en poids élevées. Cependant l'analyse GPC démontre dans tous les cas une distribution en masse bimodale avec présence d'une forte proportion de faibles masses ($M_w \approx 20\,000$ à 2000 g/mol),

proportion allant jusqu'à 40% et ceci quelque soit le type de catalyseur étudié et la vitesse d'introduction des monomères. Des essais d'homopolymérisation de l'OE ont montré aussi une distribution bimodale moins accentuée toutefois.

Tableau II - Synthèse et caractérisation des copolymères OE/OP préparés dans l'heptane avec des amides alcoolates de calcium à partir d'un mélange molaire 85/15 de monomères [concentration en oxirane; de 2 à 3.5 mol/L, Ca/NH₂/0.5OE (catal.3), Ca/NH₂/0.5 OP (catal.2) et Ca/NH₂/0.5OP/ 0.3MeCN (catal.1)]

polymère	catalyseur	[oxyde] /Ca	T°C	durée (h)	rendement %	Productivité g/hgCa	Mw /10 ⁵	Mw/Mn
5	1	117	95	7	75	14	1.8	34
9	1	118	96	7	90	18		
27	1	120	99	8.5	89	15	1.6	9
30	1	188	64	9	78	19	2.2	13
12	2	145	95	9	57	10	4.1	32
33	3	90	98	9	76	11	4.2	68
34	3	114	65	9	80	12	6.4	17

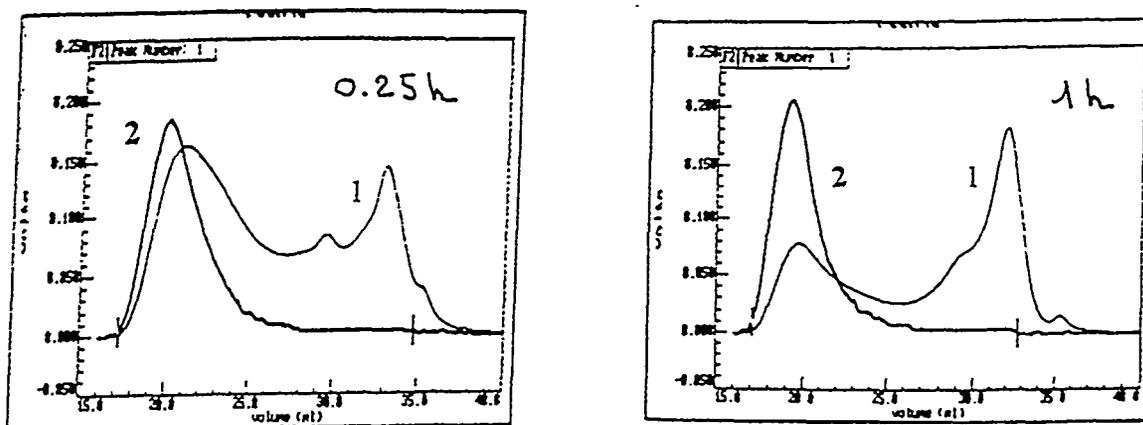


Figure 2 - Distributions en masses molaires obtenues avec le catalyseur 1 après 0.25 et 1 heure. (1) analyse GPC, (2) analyse DDL.

La présence de deux sites catalytiques semble là encore responsable de cette double distribution et pour tenter de mettre leur contribution en évidence, nous avons étudié l'effet du temps de polymérisation sur cette distribution. Les chromatogrammes correspondants sont visibles Figure 2. On constate que la formation des hautes masses est beaucoup plus rapide que celle des faibles masses. De plus, dans le tableau III, on a rassemblé les résultats des analyses de composition des copolymères formés et déterminée par RMN du proton. On constate que les faibles masses et les oligomères formés plus lentement sont plus riches en OP. Ceci confirme la coexistence de deux sites de polymérisation; l'un génère un mécanisme par coordination peu sélectif avec une vitesse rapide, l'autre génère un mécanisme anionique ou cationique plus lent et favorable à l'encombrement stérique supérieur de l'OP. Si cette catalyse est avantageuse à bien des égards pour la synthèse d'électrolytes polymère, elle nécessite une

étude fine du système catalytique et la recherche d'additifs susceptibles de masquer les sites indésirables.

Tableau III - Evolution des fractions massiques et de la composition des copolymères en fonction du temps de polymérisation (catalyseur1). Les pourcentages en faibles masses sont déterminés par précipitation fractionnée.

polymère	heure de réaction	% faibles masses	% mol OP haute masse	% mol OP faible masse	% mol OP oligomères
46	0.25	25	3		15
45	0.5	38	4	7	14
44	1	48	5	9	14

Conclusion

Tous les copolymères préparés dans cette étude à partir d'un mélange 85/15 en EO et OP ont montré une conductivité ionique de l'ordre de $1 \text{ à } 3 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ à 25°C , une conduction suffisante pour la réalisation d'accumulateurs au lithium. Les deux systèmes catalytiques étudiés ont pu être optimisés pour obtenir des copolymères en suspension donc facilement récupérables. Si les productivités atteintes ne sont pas très importantes, l'optimisation des conditions de polymérisation devrait toutefois permettre de les augmenter et de réduire ainsi le coût et les restes catalytiques qui peuvent nuire à la durée de vie des accumulateurs. Cependant, les deux systèmes étudiés montrent le même défaut, la présence de faibles masses molaires dont la diffusion lente vers les interfaces électrodes peut amener à l'usage une détérioration des performances électriques. Ces catalyses restent cependant les seules pour l'instant capables de polymériser le système étudié pour produire des hautes masses molaires. Nos études ont eu le mérite de bien mettre en évidence l'importance des sites catalytiques parasites. Si l'existence de ces sites était déjà reconnue, leur caractérisation n'a fait l'objet que de très peu d'études fondamentales. C'est un domaine complexe où l'intimité du système hétérogène est difficile à atteindre. Heureusement, des systèmes similaires intéressent les industries productrices de polymère de grands tonnages tel que le polyéthylène et on peut penser que les recherches qui se développent actuellement dans ce domaine vont permettre de mieux comprendre les catalyses mises en jeu.

Remerciements

Les auteurs et plus particulièrement E.C. remercient la société Bolloré Technologie qui a financé ce travail dans le cadre d'une bourse Cifre N° 655/92, la société BP Chemicals (Lavéra) chez qui les polymérisations ont été réalisées et la société EDF qui a réalisé les études de conductivité.

Références

- 1 - D.G.H. Ballard, P. Cheshire, T.S. Mann and J.E. Przeworski, *Macromolecules*, 23, 1256 (1990)
- 2 - E.J. Vandenberg, *J. Polym. Sc. A1*, 7, 525 (1969)
- 3 - F.E. Bailey, *Alkylene Oxides and their Polymers*, Surfactants Science Series, Vol 35, 35 (1991)
- 4 - T. Araki, *J. Polym. Sc., Chem. Ed.*, 11, 699 (1974)
- 5 - F.E. Bailey, *J. Polym. Sc.*, 145, 243 (1960)
- 6 - E.J. Vandenberg, *Belg. Pat.* 57 9074 (1959)
- 7 - N. Ueyema, T. Araki, *Macromolecules*, 72, 153 (1974)
- 8 - F.E. Bailey, *Macromolecular Synthesis*, 13, 77
- 9 - Union Carbide, *US Pat* 3 037 943 (1963)

ETUDE COMPARATIVE DE MATRICES POLYMÈRES POUR ÉLECTROLYTES GELIFIÉS DE BATTERIES AU LITHIUM

70

A.DU PASQUIER*, C. SARRAZIN*, X.ANDRIEU** et J.F. FAUVARQUE*

* CNAM, Laboratoire d'Electrochimie Industrielle

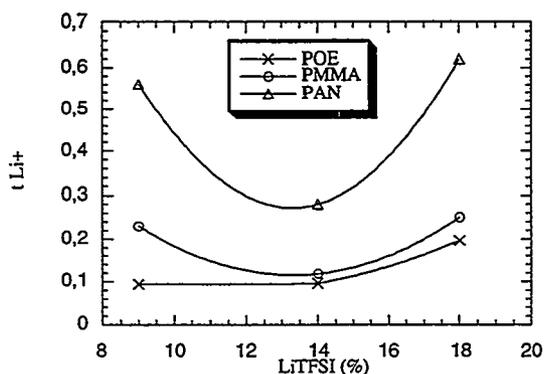
2 rue Conté, 75003 Paris

** Alcatel Alsthom Recherche, Laboratoires de Marcoussis

route de Nozay, 91460 Marcoussis

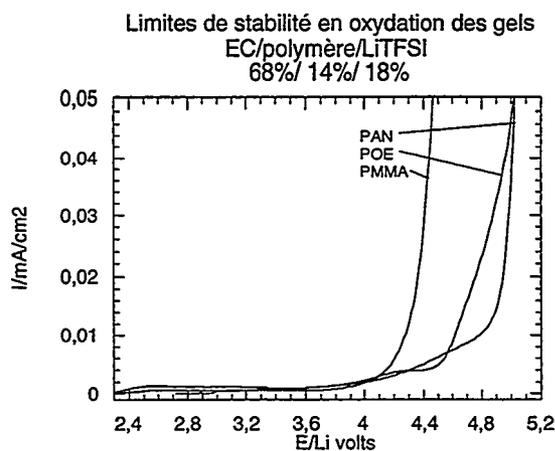
Plusieurs propriétés sont requises pour un électrolyte solide de batteries au lithium: une bonne conductivité ionique, de l'ordre de 10^{-3} S/cm à 298°K, un nombre de transport cationique élevé, si possible supérieur à 0.5, une fenêtre de stabilité redox supérieure à 4.5 volts, une bonne stabilité de l'interface formée avec l'électrode de lithium ainsi qu'une tenue mécanique suffisante. Pour répondre à toutes ces exigences, la famille des électrolytes gelifiés ou hybrides semble pouvoir convenir. C'est dans cette optique qu'une étude systématique a été entreprise dans notre laboratoire sur la gelification d'un électrolyte à base de carbonate d'éthylène et bistrifluorosulfonimide de lithium (LiTFSI). Les polymères utilisés pour former des gels ou des pseudo-gels ont été le POE, le PMMA et le PAN, qui représentent trois cas différents d'interactions avec l'électrolyte. Toutes les propriétés sus-mentionnées ont été étudiées en fonction de la nature du polymère et de la concentration en sel de lithium, mettant en évidence les avantages et les inconvénients de chaque polymère. La possibilité d'utiliser certains de ces gels dans des batteries à ions lithium a été testée par des essais d'intercalation du lithium dans le graphite UF2 au régime C/10 et par le cyclage de batteries LiCoO₂/ UF2 au régime C/5. Des performances intéressantes ont également été obtenues sur des batteries Li/PPy pouvant fonctionner au régime 7.5C.

MESURE DU NOMBRE DE TRANSPORT t_{Li^+} DANS LES GELS

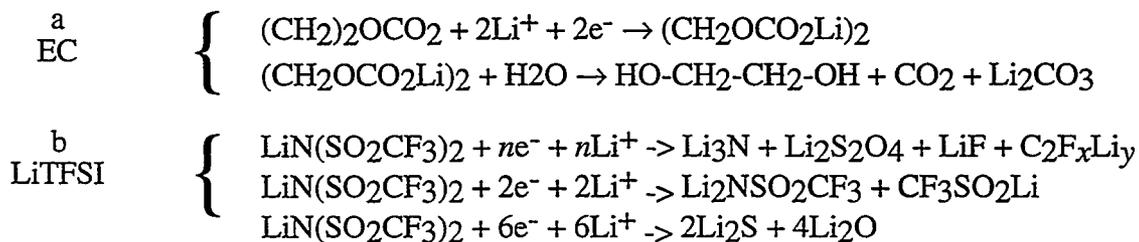
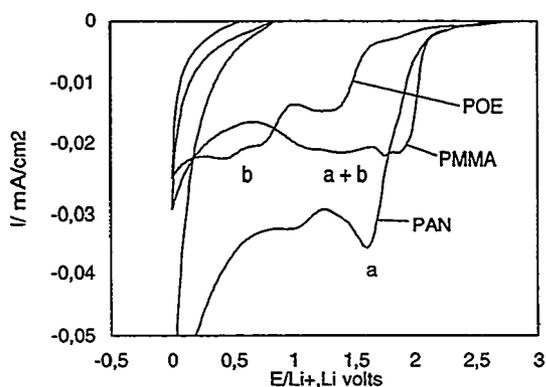


$$t_{Li^+} = \frac{I_s (V - I_o R_o)}{I_o (V - I_s R_s)}$$

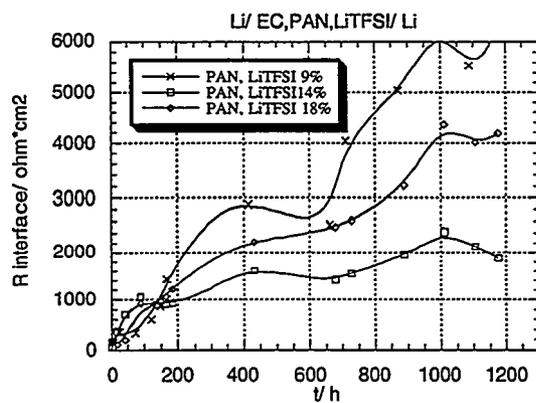
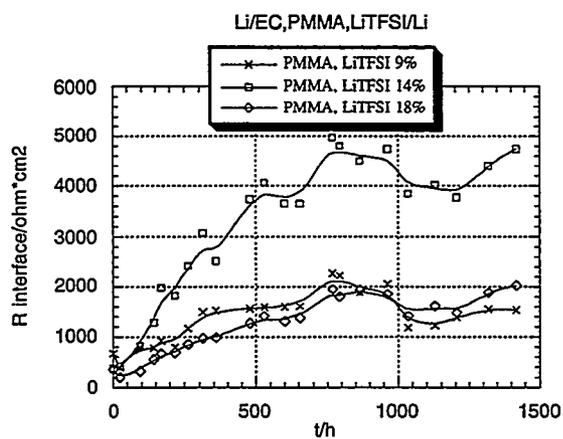
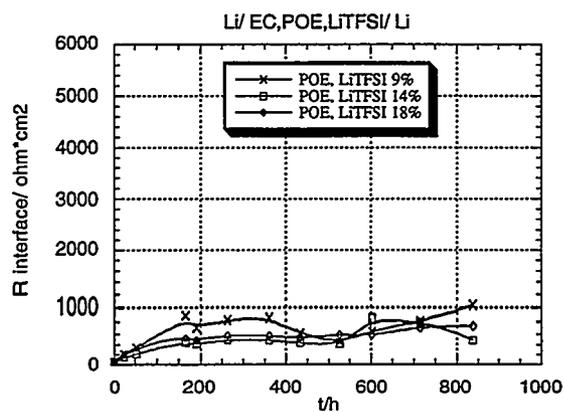
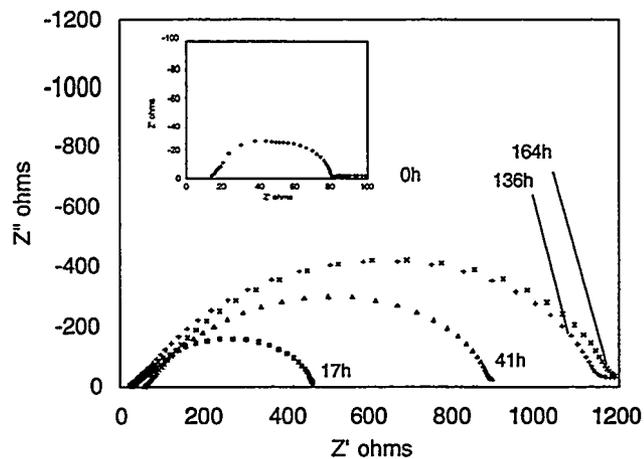
STABILITÉ DES GELS EN OXYDATION



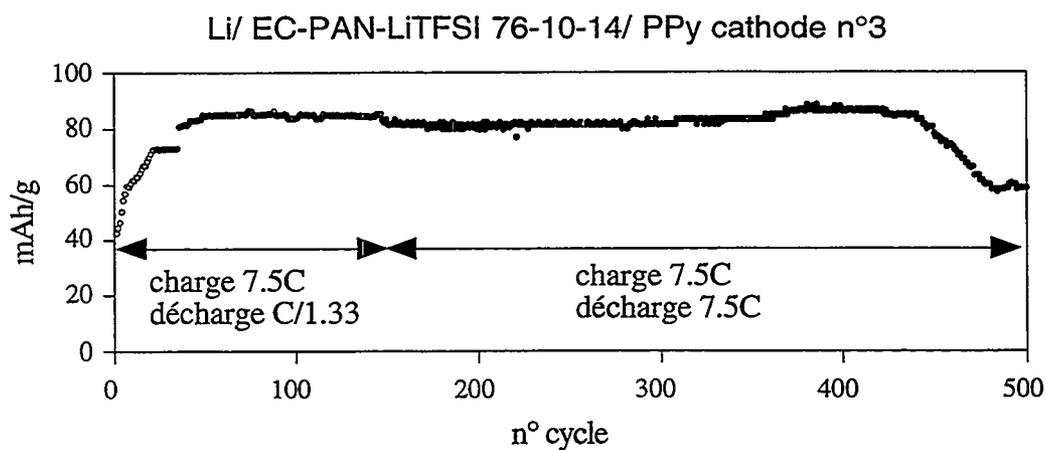
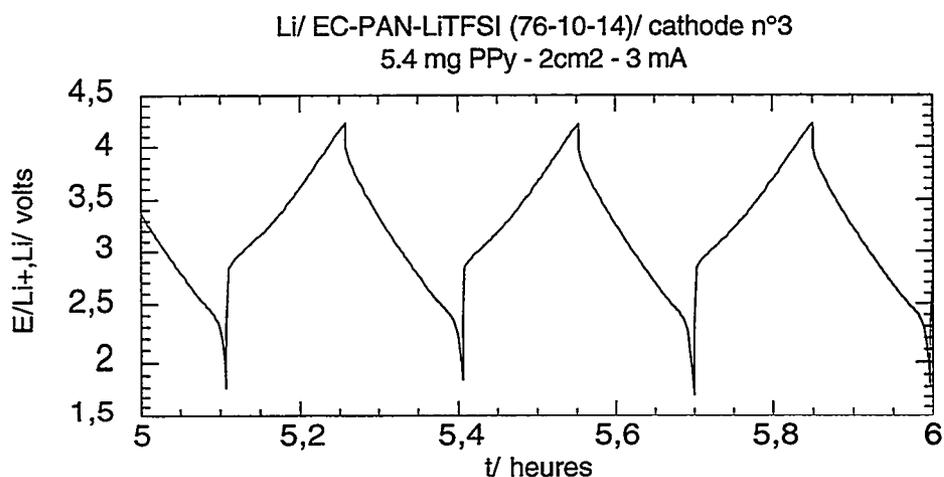
INFLUENCE DU POLYMÈRE GELIFIANT SUR LES RÉACTIONS DE PASSIVATION EN RÉDUCTION



SUIVI DE LA PASSIVATION DU LITHIUM PAR MESURES D'IMPÉDANCE COMPLEXE



CYCLAGES À HAUT RÉGIME DE L'ACCUMULATEUR LI/PPY



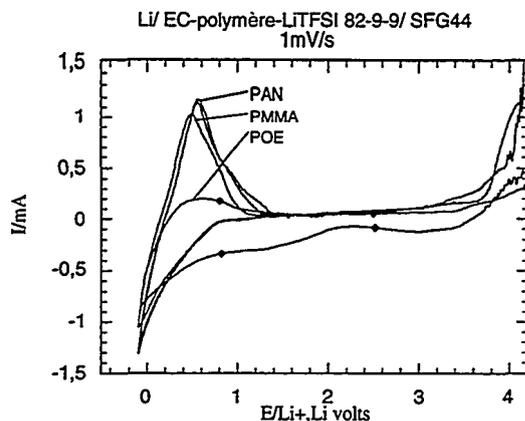
Cathode	Liant	Conducteur électronique	Taux de PPy	Collecteur
n°3	PVDF 20%	N.A. 20% - KS44 20%	PPy 40%	Tissu carbone

Charge ou décharge complète d'une cathode PPy de 0,2 mAh/cm² en 8 mn. (7.5C - 1,5 mA/cm²)

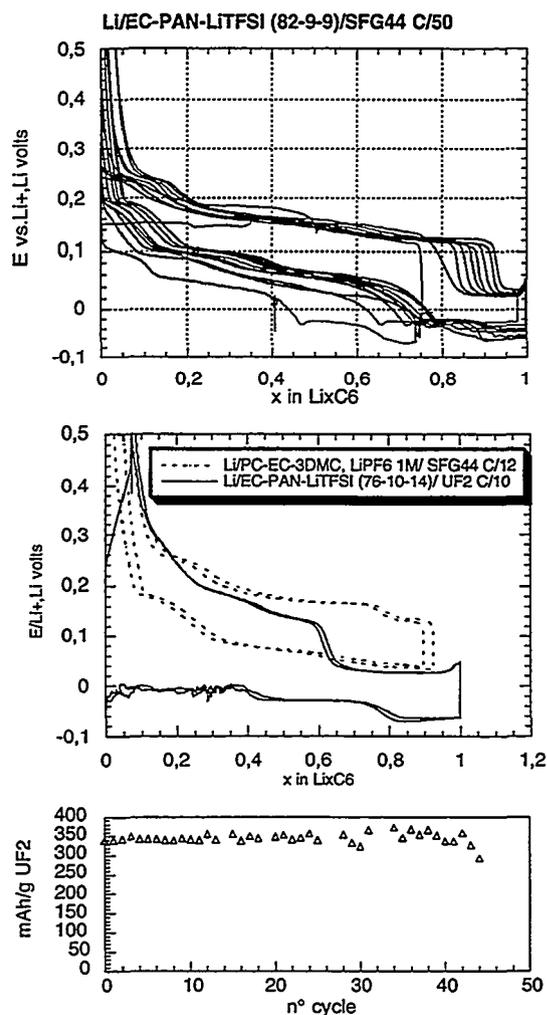
=> Bonne cyclabilité du PPy, aptitude aux régimes élevés de la cathode et du gel.

ETUDE DES ACCUMULATEURS À ION LITHIUM AVEC LES GELS

Influence du polymère gélifiant sur la réaction d'intercalation du Li^+ dans le graphite SFG44

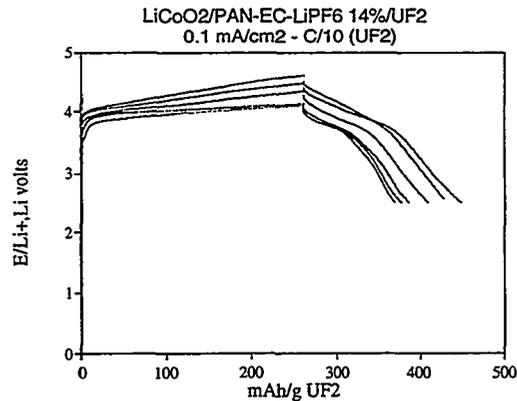


Etude d'anodes de graphite/alu (liant PVDF) 2mAh/cm² dans un gel de PAN



L'association UF2/EC-PAN-LiTFSI 1M permet d'utiliser les mêmes densités de courant que le système SFG44/PC-EC-3DMC-LiPF6 1M

Etude de batteries complètes à ion lithium



Le remplacement de LiTFSI par LiPF₆ a permis un fonctionnement correct des cathodes

CONCLUSIONS DE L'ETUDE

Toutes les propriétés voulues ne sont pas réunies dans un seul gel :

- Pour t_{Li^+} , PAN > PMMA > POE
- Pour la stabilité de l'interface, POE > PMMA > PAN

=> Effet des interactions polymère-électrolyte sur les propriétés statiques et dynamiques de l'ESP :

- Transport cationique (dynamique)
- Cinétique de passivation (statique)

=> Effet du choix du polymère et/ou de la concentration en LiTFSI

Un exemple de bon compromis pour application dans les batteries au lithium et ion lithium à température ambiante :

EC-PAN-LiTFSI (76-10-14)

POE \Rightarrow PMMA \Rightarrow PAN

\uparrow LiTFSI libre \Rightarrow \downarrow Polarisation

\downarrow Complexation Li⁺ \Rightarrow \uparrow t_{Li^+}

\uparrow Réactivité TFSI⁻ \Rightarrow \downarrow Stabilité de l'interface

MATRICES POLYETHERS POUR GENERATEURS AU LITHIUM

F.ALLOIN, J-Y.SANCHEZ

LABORATOIRE D'ELECTROCHIMIE ET DE PHYSICOCHIMIE

DES MATERIAUX ET DES INTERFACES

DOMAINE UNIVERSITAIRE. BP75 38402 SAINT-MARTIN D'HÈRES CEDEX FRANCE.

INTRODUCTION

Le recours à des polymères solvatants de type polyéther permet d'envisager la fabrication de batteries au lithium à anode de lithium métallique, de forte capacité, opérant à $T > 50^{\circ}\text{C}$. Ces conditions de fonctionnement sont parfaitement compatibles avec des applications dans le domaine de la traction électrique et des batteries stationnaires.

Les propriétés de conduction ionique des solutions de sels dans les polymères, i.e électrolytes polymères, sont conditionnées par la nature chimique du motif de répétition qui gouverne le pouvoir solvant vis à vis de l'anion et du cation ainsi que la constante diélectrique du solvant polymère. L'état physique de l'électrolyte polymère s'avère également déterminant, l'électrolyte devant être amorphe et présenter une température de transition vitreuse la plus basse possible. Ce caractère élastomère favorise, via la mobilité segmentaire, le transport ionique au sein de l'électrolyte. Du fait de la grande régularité du motif oxyéthylène de répétition et de l'absence de branchements, les homopolymères poly(oxyéthylène) POE sont très cristallins. Le taux de cristallinité avoisine 90% pour les oligooxyéthylènes de distribution étroite, et reste voisin de 70% pour les POE de haute masse dont la température de fusion, T_f , est de l'ordre de 65°C . Ceci explique les faibles conductivités des complexes POE/sel alcalin, en dessous de la température de fusion [1]. Ceci peut être résolu par l'introduction de sels à anion volumineux et à charge délocalisée qui diminuent notablement la température de fusion des complexes comme LiTFSI [2,3], LiTriTFSM [4,5] ou LiHTFSM [6]. Néanmoins les propriétés mécaniques des complexes à base de POE haute masse reposent sur leur cristallinité et les enchevêtrements de chaîne. La suppression de la cristallinité, à la température de fonctionnement de la batterie, altère donc les propriétés mécaniques de l'électrolyte polymère. Afin d'améliorer la conductivité de ces électrolytes, nous avons synthétisé de nouveaux réseaux polyéthers aprotiques et amorphes (ou à bas point de fusion), assurant de bonnes conductivités mais doués également d'une bonne stabilité thermique, mécanique et électrochimique. Les propriétés mécaniques sont assurées par le caractère tridimensionnel de nos systèmes.

Nous avons de ce fait sélectionné comme polymères hôtes, deux types de réseaux polyéthers tridimensionnels qui sont obtenus par réticulation de prépolymères linéaires :

- des polycondensats insaturés
- des copolyéthers insaturés issus d'une polymérisation par ouverture de cycle

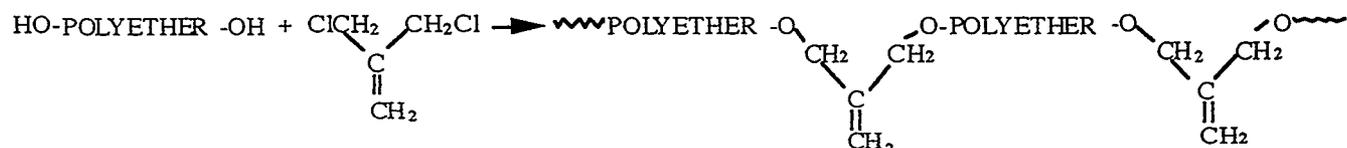
Dans les deux cas, les réseaux sont obtenus par réticulation radicalaire, des doubles liaisons allyliques ou vinyliques.

RESULTATS ET DISCUSSION

Synthèse des polymères

a) Les polycondensats

La synthèse de ces polymères est réalisée en utilisant une réaction de polycondensation de type Williamson [7] entre différents polyéthers α,ω dihydroxy et le dichloroisobutenyl [8,9], en masse et en présence de KOH. La réaction peut s'écrire comme suit :



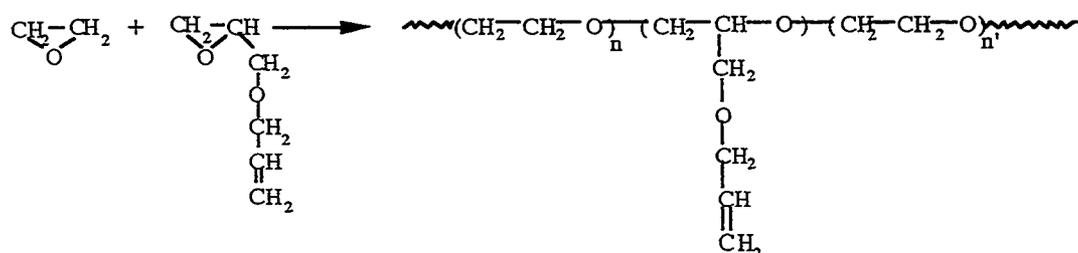
Cette réaction de polycondensation, réalisable à partir d'oligomères PEG de différentes longueurs, est de mise en oeuvre aisée et ne requiert aucune précaution particulière. Elle est effectuée vers 40°C, et est arrêtée après environ 4 heures de réaction. Des degrés d'avancement voisins de 99% ont pu être obtenus.

Cette polycondensation a été étendue à d'autres α,ω dihydroxy oligomères comme le poly(oxy tetraméthylène) ou le poly(oxypropylène) [10]. Nous avons montré que la réactivité des fonctions OH dépend de la classe de l'alcool (primaire ou secondaire) et de la localisation de l'atome d'oxygène pénultième. De fait les fonctions OH les plus réactives correspondent au motif terminal d'un PEG c'est à dire à : -O-CH₂-CH₂-OH. Il est toutefois possible de réaliser la condensation du poly(oxy tetraméthylène) et du poly(oxypropylène) en élevant la température de réaction (T=100°C).

L'incorporation des motifs isobutenyl -(CH₂)₂C=CH₂ permet non seulement d'introduire des doubles liaisons post-réticulables dans la chaîne macromoléculaire, mais aussi de diminuer la cristallinité des séquences poly(oxyéthylène). Nous obtenons ainsi des réseaux polyéthers amorphes ou présentant une température de fusion proche de l'ambiante.

b) Copolymères obtenus par ouverture de cycle

Différents copolymères comprenant des séquences poly(oxyéthylène) préparés par catalyse coordonnée ont été décrits [11]. Nos travaux ont porté sur la préparation, par voie anionique et par catalyse coordonnée, de polyéthers insaturés par copolymérisation d'oxyde d'éthylène, OE, et d'allyl glycidyl éther, AGE [12]. Des bipolymères présentant différents rapports OE/AGE ont été préparés par ces deux voies de synthèse.



La catalyse coordonnée permet de préparer des bipolymères de hauts poids moléculaire mais qui présentent une répartition hétérogène des doubles liaisons. Par contre la polymérisation anionique amorcée par des alcoolates alcalins, conduit à des masses plus faibles mais a permis d'obtenir une répartition quasi-statistique des motifs AGE dans le bipolymère OE/AGE.

Comme les précédents polycondensats, ces matériaux présentent de bas points de fusion, la cristallinité des séquences POE étant réduite par l'introduction des motifs AGE.

Caractéristiques électrochimiques

a) Conduction ionique

L'étude des conductivités ioniques a été réalisée sur ces différents copolymères, en utilisant comme sel de lithium, LiTFSI de formule $(CF_3SO_2)NLi$. Ce sont les électrolytes réticulés issus de copolymères préparés par voie anionique et de polycondensats synthétisés à partir de PEG3400 qui présentent les meilleures performances. Des conductivités maximales de $6.10^{-5} S.cm^{-1}$ à $25^\circ C$ et $10^{-3} S.cm^{-1}$ à $65^\circ C$ ont ainsi été obtenues pour les électrolytes les plus conducteurs. Ces valeurs correspondent à des mesures effectuées sur des réseaux "extraits", c'est à dire dont les membranes ont été soigneusement rincées pour éliminer les traces de polymère non-réticulé. Le taux d'extraits est faible et cette opération, nécessaire dans le cadre d'une recherche académique, ne serait pas effectuée dans le cadre d'un développement industriel. Dans ce cas, les valeurs de conductivité seraient légèrement supérieures.

Une étude en conductivité plus complète a été réalisée sur des polycondensats obtenus à partir de PEG1000, noté R1000, avec différents sels de lithium. Les meilleures conductivités obtenues sont légèrement inférieures aux précédentes et sont représentées sur la figure 1 suivante.

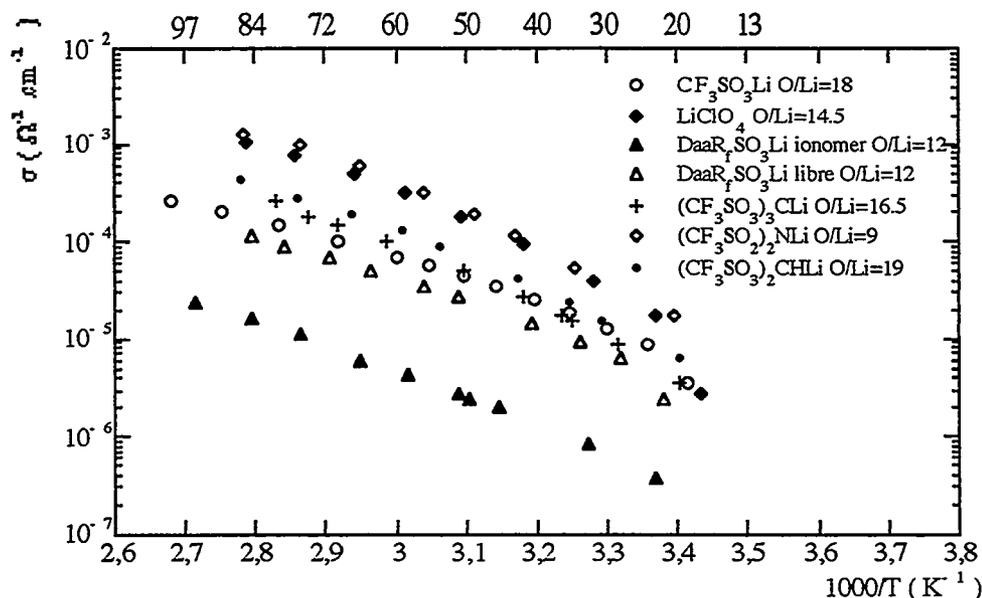


Figure 1 : Comparaison des meilleures conductivités obtenues avec les différents complexes R1000/sel de lithium.

Les complexes les plus conducteurs sont obtenus avec les sels LiTFSI et $LiClO_4$ avec $2.10^{-5} S.cm^{-1}$ à $25^\circ C$ et $10^{-3} S.cm^{-1}$ vers $75^\circ C$. Il est à remarquer que dans ce polymère on n'observe pas de différence de conductivité lorsqu'on substitue $LiClO_4$ à LiTFSI. Les conductivités obtenues à température ambiante avec les complexes R1000/ CF_3SO_3Li , R1000/ $(CF_3SO_3)_2CHLi$ (HTFSMLi) et R1000/ $(CF_3SO_3)_3CLi$ (TriTFSMLi) sont du même ordre de grandeur, conductivités inférieures d'un facteur 5 à celles relevées pour les complexes R1000/LiTFSI ou R1000/ $LiClO_4$. A haute température, HTFSMLi devient plus conducteur, les complexes atteignant une conductivité de $4.10^{-4} S.cm^{-1}$ vers

80°C. Les valeurs de conductivité obtenues avec N1000/HTFSMLi sont inférieures surtout à température ambiante à celles relevées par Holcomb et al [6] pour les complexes POE5M/HTFSMLi mais en accord avec nos travaux antérieurs [13] sur les mêmes complexes que Holcomb et al. La conductivité du complexe N1000/TriTFSMLi O/Li=16,5 est, à température ambiante, du même ordre que celles mesurées par Benrabah et al [5] pour des électrolytes à base de POE5M, mais restent par contre bien inférieures à leurs conductivités à haute température. Une conductivité purement cationique de 10^{-5} S.cm⁻¹ vers 75°C a pu être obtenue par greffage de l'anion DaaR_fSO₃⁻. L'utilisation d'un électrolyte à anion greffé dans des batteries permet de s'affranchir de l'instauration d'un gradient de concentration au sein de l'électrolyte néfaste pour le bon fonctionnement de la batterie. Toutefois le niveau de conductivité de ce ionomère demeure trop faible, mais nous paraît améliorable.

b) Nombre de transport

Au sein des différents électrolytes étudiés, le cation et l'anion sont mobiles et, afin de comparer leurs performances, nous avons associé aux mesures de conductivité la détermination du nombre de transport. Cette étude comparative a porté sur les différents sels de lithium étudiés au sein du laboratoire depuis une dizaine d'années [14] (Figure 2). La technique utilisée pour cette détermination est une méthode électrochimique mise au point par Bruce et al [15].

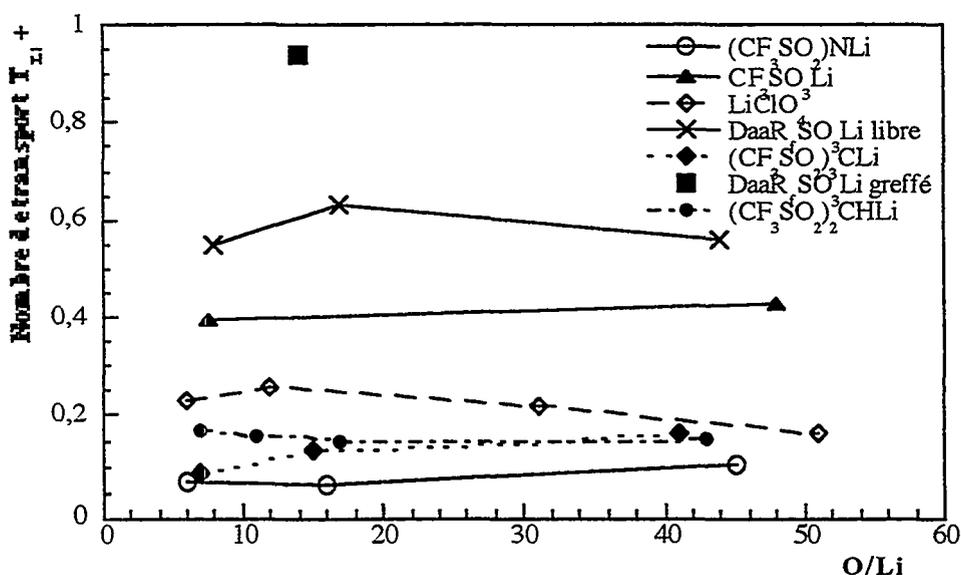


Figure 2 : Comparaison des nombres de transport cationique obtenus pour les différents complexes R1000/sel de lithium.

Le nombre de transport cationique le plus faible est obtenu pour le LiTFSI, avec t_+ qui varie entre 0,06 et 0,1 selon la concentration en sel. Ces valeurs sont en bon accord avec celles déterminées par Watanabe et al [16] dans d'autres types de réseaux polyéther. Les t_+ de TriTFSMLi et HTFSMLi sont légèrement supérieurs, avec des valeurs comprises entre 0,12 et 0,15 pour TriTFSMLi et de 0,15 à 0,19 pour le HTFSMLi. Pour LiClO₄ nous obtenons des t_+ de 0,2. Par contre des t_+ élevés sont obtenus pour des sels perfluorosulfonés insaturés, non-attachés au polymère mais simplement dissous dans le polymère. Le t_+ atteint dans ce cas 0,6 pour DaaR_fSO₃Li, valeur supérieure à celle - $t_+=0,5$ - obtenue pour CF₃SO₃Li. Lorsque l'anion DaaR_fSO₃Li est greffé à la chaîne

macromoléculaire, nous obtenons un t_+ #1. Le calcul de la conductivité cationique ($\sigma^+ = \sigma \cdot t_{Li^+}$) pour les différents sels de lithium montre que les meilleures conductivités sont obtenues avec LiClO₄ avec 2.10⁻⁴ S.cm⁻¹ à 80°C. De manière surprenante les conductivités cationiques à 80°C, de LiTFSI, DaaRfSO₃Li libre et CF₃SO₃Li sont similaires.

c) Stabilité électrochimique

Les différents électrolytes étudiés ont été caractérisés par voltampérométrie cyclique sur micro électrode de platine et de cuivre. Nos systèmes présentent une bonne stabilité vis à vis du lithium ainsi qu'une bonne stabilité en oxydation (+4V vs lithium). Des essais préliminaires en batterie ont montré une bonne tenue au cyclage de nos systèmes.

Stabilité thermique et mécanique

a) Stabilité thermique

Ces électrolytes polymères réticulés présentent une bonne stabilité thermique, avec des températures de dégradation, sous hélium, se situant au-delà de 250°C. Une étude thermogravimétrique comparative, réalisée dans des conditions isothermes sous air et sous hélium, sur des réseaux R1000/LiTFSI montre l'absence de perte de masse après 10 heures à 250°C sous hélium. Par contre maintenu sous air à 190°C pendant 10 heures, le même échantillon subit une perte de masse voisine de 4% par heure, la perte de masse étant plus rapide au cours des trois premières heures (9% par heure).

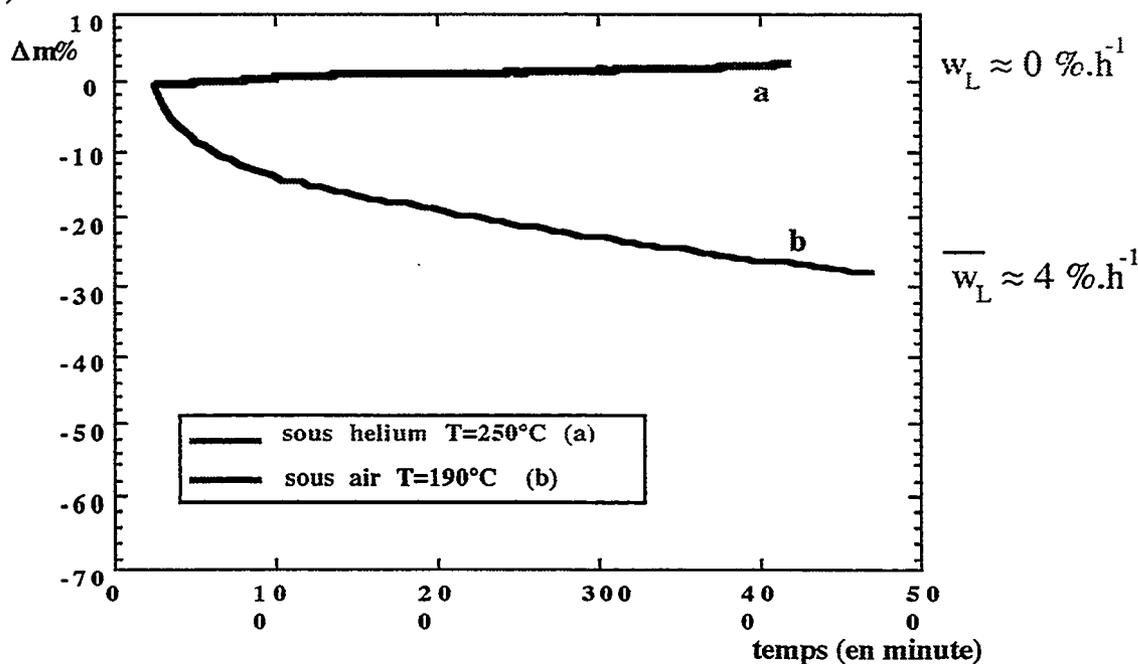


Figure 3 : Dégradation sous air et sous hélium des réseaux R1000/LiTFSI O/Li=20.

b) Stabilité mécanique

Ces électrolytes présentent des propriétés mécaniques compatibles avec l'utilisation sous forme de film mince. Des modules d'Young compris entre 0,5 et 1MPa, et des % d'allongement à la rupture voisins de 500% ont été mesurés à 60°C sur des réseaux R1000/LiTFSI. Des mesures mécaniques dynamiques ont également été réalisées et fournissent un module de conservation de 2MPa sur le plateau caoutchoutique (T>30°C) [17]. En jouant sur la densité de réticulation il est possible de

modifier le module d'Young et d'atteindre des % d'allongement à la rupture supérieurs à 700%. Il est donc possible d'adapter l'électrolyte polymère au cahier des charges du producteur.

CONCLUSION

Des progrès importants ont été réalisés ces dernières années dans plusieurs laboratoires en matière de conductivité ionique des électrolytes polymères. Nous avons regroupé ici deux familles de polyéthers qui satisfont à toutes les spécifications de l'application batteries au lithium et dont la production à l'échelle industrielle pourrait être envisagée. L'avantage majeur réside, pour des batteries de forte capacité, dans l'absence de tout élément liquide, ce qui est un gage de sécurité. On oppose souvent les batteries lithium polymère aux batteries lithium/ion à électrolyte liquide ou plastifié alors qu'il conviendrait plutôt d'opposer les applications. En effet les électrolytes liquides paraissent davantage tournés vers les applications " basse température " alors que dans l'application " Véhicule électrique " la gestion thermique du pack de batteries serait parfaitement compatible avec l'usage d'électrolytes polymères secs. D'autre part si le recours à un électrolyte polymère " sec " apparaît difficilement contournable pour des générateurs de grande capacité à anode de lithium métallique, électrolyte polymère peut être adapté à d'autres matériaux de négative. Ainsi Yazami et al.[18] ont déjà décrit le fonctionnement de générateurs lithium-ion utilisant un polymère sec, certes non-optimisé, le POE de haute masse moléculaire.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] B.E. Fenton, J.M. Parker et P.V. Wright, *Polymer*, 14, (1973), 589
- [2] A. Vallée, S. Besner et J. Prud'homme, *Electrochimica Acta*, 37, (1992), 1579
- [3] S. Sylla, J-Y. Sanchez et M. Armand, *Electrochimica Acta*, 37, (1992) 1699
- [4] D.Benrabah, D.Baril, J-Y.Sanchez, M.Armand et G.C.Gard, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89, (1993), 355
- [5] L.A. Dominey, V.R. Koch and T.J. Blakley, *Electrochim Acta*, 37, (1992), 1551
- [6] N.R. Holcomb, P.X. Nixon, G.L. Gard, R.L. Nafshun and M.M. Lerner, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 4, (1996), 1297
- [7] J. Evans, C.A. Vincent et P.G. Bruce, *Polymer*, 28, (1987), 2324
- [8] F. Alloin, J-Y Sanchez et M. Armand, *J. Electrochem. Soc.*, 141, 7, (1994), 1915
- [9] F. Alloin, J-Y. Sanchez et M. Armand, *J. Power Sources*, 54 (1995), 34
- [10] F. Alloin et J-Y. Sanchez, *Electrochimica Acta*, soumise
- [11] D.G.H. Ballard, P. Cheshire, T.S. Mann and J.E. Przeworski, *Macromolecules*, 23, (1990), 1256
- [12] F. Alloin et J-Y. Sanchez, *Electrochimica Acta*, 40,13, (1995), 2269
- [13] a) D. Benrabah, INPG Thesis Grenoble, 1993
b) D. Benrabah, J-Y Sanchez et M. Armand, *SSI*, 60, (1993), 87
- [14] F. Alloin, D. Benrabah et J-Y. Sanchez, *J. Power Sources*, Soumise
- [15] P.G. Bruce et C.A. Vincent, *Fadaray Discuss. Chem. Soc.*, 8, (1989), 43
- [16] M. Watanabe et A. Nshimoto, *Solid state Ionics*, 79, (1995), 306
- [17] X. Ollivrin, N. Farin, F. Alloin, J-Y Sanchez, J-F.Le Nest, *Electrochimica Acta*, soumise.
- [18] R. Yazami, M. Deschamps, *Bulletin of Electrochemistry*, 12, (1996), 206

Liste des Posters

C. Bohnke, O. Bohnke, J.L. Fourquet

Intercalation du lithium dans la structure perovskite $\text{LiLaNb}_2\text{O}_7$

T. Brousse, R. Marchand, P. Fragnaud, O. Bohnke, K. West, D.M. Schleich

Réalisation d'accumulateurs à ions lithium entièrement solides

F. Capitaine, C. Delmas, H. Majastre, P. Baudry

Influence du dopage par le vanadium sur le comportement électrochimique de MnO_2 rutile

C. Delmas, F. Capitaine, H. Majastre, P. Baudry

Evolution structurale de l'oxyde lamellaire LiMnO_2 lors du cyclage électrochimique

M.C. Dhamelincourt

Etude par spectrométrie Raman de l'électrolyte $\text{LiAlCl}_4/\text{SO}_2\text{Cl}_2$

F. Fischer, A. Monnier

Le graphite comme électrode négative dans les accumulateurs Li-ion

S. Geniès, R. Yazami, J.C. Frison, J. Ledran

Etude de l'interface matériau carboné/électrolyte

Ph. Gramain, Y. Frère

Polymère à cations fixes et bas T_g : les poly(4-vinylpyridine) quaternisée par les chaînons de poly(oxyde d'éthylène). Etude de la conductivité

G. Grégoire, P. Soudan, B. Pecquenard, N. Baffier, J. Farcy, J.P. Pereira-Ramos

Insertion du lithium dans les oxydes mixtes de V_2O_5 , MxV_2O_5 ($M=\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Al}, \text{La}$)

M. Grosz, S. Boileau, P. Guegan, H. Cheradame, A. Deshayes

Réseaux interpénétrés conducteurs ioniques pour générateurs au lithium

D. Guyomard, F. Leroux, C. Sigala, A. Le Gal La Salle, Y. Piffard

Oxydes mixtes amorphes à base de vanadium comme électrodes négatives de batteries au Li

M. Martin, J.P. Terrat, A. Levasseur, P. Vinatier, G. Meunier

Microaccumulateurs ultraminces au lithium. Performances et applications

R. Naejus, R. Coudert, P. Willmann, D. Lemordant

LiPF_6 , Synthèse et stabilité dans les mélanges EC/DMC et PC/DMC

J. Olivier-Fourcade, C. Branci, J. Sarradin, J.C. Dumas

Une approche fondamentale pour mieux comprendre les mécanismes d'insertion du lithium dans les matériaux d'électrodes

E. Potteau, E. Levillain, J.P. Lelieur

Une nouvelle approche de la compréhension de la réduction du dioxyde de soufre en solvant non aqueux

F. Salver-Disma, J.M. Tarascon

Effet unique du broyage mécanique sur l'intercalation électrochimique du lithium dans des carbones de morphologies différentes

J. Verniolle, C. Fernandez

Résultats de cyclage avec gestion de charge au niveau batterie

INTERCALATION DU LITHIUM DANS LA STRUCTURE PEROVSKITE



C. BOHNKE, O. BOHNKE, J.L. FOURQUET

Laboratoire des Fluorures (URA 449 CNRS)
Université du Maine 72017 - LE MANS Cedex

2/1

Introduction

Les oxydes de type pérovskite, ABO_3 , qui présentent des lacunes dans les sites A de leurs structures, s'avèrent très intéressants d'un point de vue électrochimique. En effet, la présence de ces lacunes peut conduire d'une part à l'existence d'une conductivité ionique et d'autre part à la possibilité d'intercalation chimique ou électrochimique lorsque l'oxyde possède un cation réductible. Si des ions Li^+ sont présents dans les sites A et si leur mobilité est suffisamment élevée, l'utilisation de ces matériaux en tant qu'électrolytes solides peut être envisagée. C'est le cas, par exemple, des composés de la solution solide $[\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}]\text{TiO}_3$ dont la conductivité purement ionique, et assurée par les ions Li^+ , est de $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ à la température ambiante [1-2]. L'intercalation électrochimique est également possible dans ce matériau du fait de la présence de Ti^{4+} mais le faible nombre de lacunes (au maximum 0.33) conduit à un faible taux d'intercalation et donc à une faible capacité de ce type d'électrode [2]. C'est dans cette optique que nous avons étudié le matériau $\text{LiLaNb}_2\text{O}_7$ dont le nombre de lacunes est bien plus élevé.

Nous présentons ici les résultats relatifs à l'intercalation électrochimique du lithium dans cette pérovskite. Nous avons étudié les propriétés thermodynamiques et cinétiques de la réaction d'intercalation du lithium par décharge galvanostatique intermittente et par spectroscopie d'impédance en milieu $\text{LiClO}_4 (\text{M})$ - carbonate de propylène.

Structure cristallographique du matériau

$\text{LiLaNb}_2\text{O}_7$ a été synthétisé par Sato et al. [3] par échange ionique en sel fondu à partir de KLaNb_2O_7 en milieu LiNO_3 . La Fig.1 montre la structure de ce matériau [3]. Il est constitué par des enchaînements d'octaèdres NbO_6 . Les ions La^{3+} se répartissent au centre de groupes de huit octaèdres et les ions Li^+ entre les feuillets formés par ces groupes d'octaèdres. Les sites de Li ne sont occupés que pour moitié par les ions Li^+ , donnant un nombre assez important de lacunes. Pour rendre compte de l'existence de ces lacunes, le composé peut être écrit sous la forme $(\text{Li}_1\Box_1)\text{LaNb}_2\text{O}_7$.

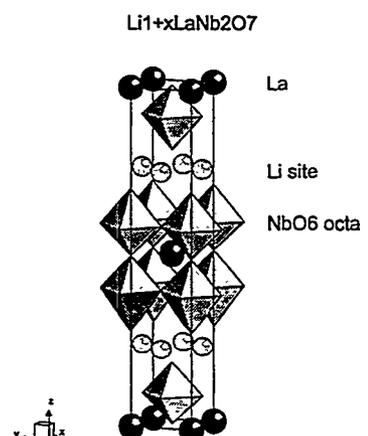


Fig.1

Intercalation du lithium - Etude thermodynamique

Une première courbe de décharge-charge réalisée avec un courant de 20 μA (soit un temps de 90h pour intercaler 1Li) a pu montrer que l'intercalation était quasiment réversible (Figure 2). Il faut noter que lors de la désintercalation du lithium, nous sommes limités à une tension de 4V à cause de l'oxydation du perchlorate de lithium. La courbe de décharge présente trois parties. Pour les faibles taux d'intercalation ($x < 0.05$), la brusque diminution du potentiel peut être attribuée à l'augmentation du niveau de Fermi de l'électrode due à l'intercalation des électrons dans la structure de l'oxyde. La seconde partie, pour $0.05 < x < 0.4$, possède une pente assez faible, pente qui augmente pour $0.4 < x < 0.8$. La tension reste supérieure à 1V/Li, ce qui permet d'assurer que l'intercalation n'intervient pas dans le graphite.

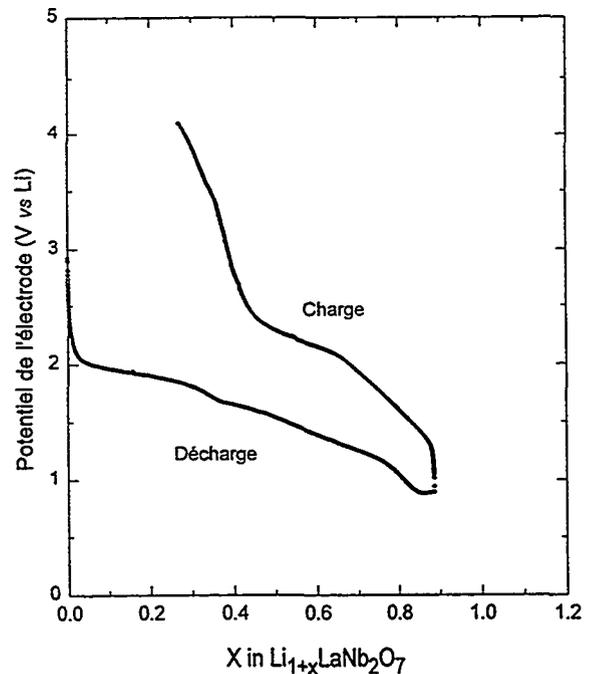


Figure 2

Cependant, un maximum de 0.8 Li/mole est obtenu à cette vitesse d'intercalation. Cette valeur est plus faible que la valeur de 1 obtenue par Sato [4] dans le cas de l'intercalation chimique du lithium à partir de butyllithium. Nous avons donc pensé que cette vitesse d'intercalation était encore trop rapide pour pouvoir considérer cette mesure comme proche de l'équilibre.

Nous avons donc mené une décharge avec un courant de 20 μA ($\Delta x = 0.02$) pendant 2h puis un abandon à l'équilibre de l'électrode pendant 10h. Cette technique galvanostatique intermittente va nous permettre d'approcher au mieux l'équilibre. Elle correspond à un temps de décharge de 540h pour l'intercalation d'un Li. La Figure 3 montre la courbe de décharge obtenue. Comme observé précédemment, la courbe de décharge présente trois parties bien distinctes avec un changement de pente pour $x = 0.45$ et une intercalation maximale de 1 conduisant au matériau $\text{Li}_2\text{LaNb}_2\text{O}_7$, comme observé par Sato [4]. On peut donc penser que, dans ces conditions, l'électrode atteint après chaque intercalation son équilibre. La seconde partie de la courbe, $0.05 < x < 0.45$, semble suggérer, par sa faible pente, que nous sommes en présence d'une région biphasée. Cependant une analyse de diffraction de Rayons X réalisée sur l'électrode après intercalation de 0.6 Li per mole ($V=1.74\text{V/Li}$) ne montre pas de changement de phase du matériau. Le matériau totalement intercalé, ($x = 1$), possède la même structure cristallographique que le matériau de départ. On peut cependant remarquer une certaine amorphisation de l'oxyde révélée par l'élargissement des spectres de diffraction des Rayons X. Les changements de pente observés sur cette courbe de décharge sont donc liés aux interactions qui se créent au sein de l'oxyde entre les lithium intercalés et les ions de la structure hôte. L'énergie d'interaction U , en fonction de x , est obtenue à partir de la relation [5] :

$$E(\text{vsLi}) + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{x}{x_{\text{max}} - x}\right) = -\frac{1}{F} (\mu_{\text{Li}^+}^0 + \mu_{e^-}) + Ux$$

où E est le potentiel de l'électrode, x_{\max} le taux d'intercalation maximal, $\mu_{Li^+}^0$, le potentiel chimique standard de l'ion lithium, μ_e^- , le potentiel chimique des électrons ou niveau de Fermi que l'on considérera comme constant au cours de l'intercalation dès que $x > 0.05$. La Figure 4 montre les variations de U avec x . On peut remarquer quatre régions sur cette courbe. D'abord une première région, pour $x < 0.25$, où l'intercalation s'accompagne d'interaction très faible ($U = 0.03$ eV). La seconde région, $0.25 < x < 0.4$, où l'énergie d'interaction est de l'ordre de 0.19 eV. La troisième région, pour $0.4 < x < 0.5$, présente une augmentation importante de l'énergie d'interaction puisqu'elle atteint 1.15 eV. Enfin, la dernière région pour $x > 0.5$ où l'énergie d'interaction reste constante et de l'ordre de 1 eV. Ces interactions sont répulsives. Elles proviennent très certainement des répulsions coulombiennes entre les ions lithium intercalés et les ions lithium présents dans les feuillets de la structure hôte. Les changements d'énergie d'interaction sont très certainement dus à la formation de sous réseau d'ions lithium et donc à des transitions ordre-désordre de ce sous-réseau. La présence de ces transitions se trouvent confirmée par la courbe $-dx/dV$ en fonction de x , présentée en encart dans la Figure 3 où l'on détecte la présence de minima pour $x = 0.25$, $x = 0.5$ et $x \approx 0.75$. Ce dernier minima est moins distinct que les deux autres. Ce dernier phénomène peut être attribué à la légère amorphisation du matériau pour ces taux d'intercalation élevés. L'ordre des ions lithium observé pour $x = 0.25$ correspond à l'intercalation d'un ion lithium par maille. Entre les couches d'octaèdres, nous avons donc en alternance trois sites de lithium occupés puis deux sites occupés dans le feuillet suivant. Pour $x = 0.5$, toutes les couches entre les octaèdres comporteraient trois lithium. Enfin pour $x = 0.75$ ce taux d'intercalation correspond a une couche à quatre lithium, donc saturée, et la couche suivante avec seulement trois lithium. Ce type de remplissage peut expliquer les différences d'énergie d'interaction observées sur la Figure 4.

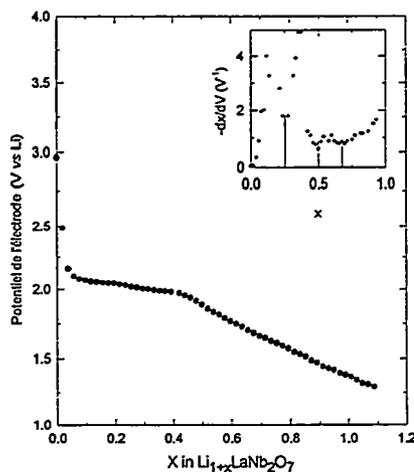


Figure 3

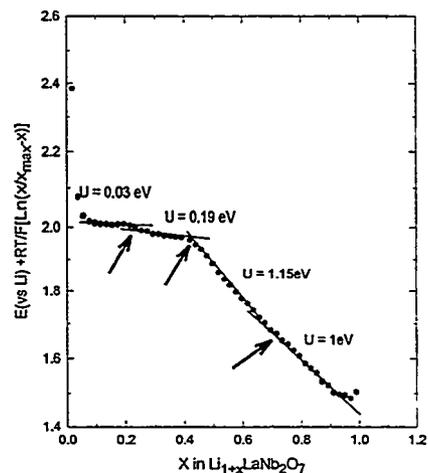


Figure 4

Intercalation du lithium - Etude cinétique

Pour étudier les caractéristiques électriques de l'interface électrode - électrolyte, en fonction de l'avancement de la réaction d'intercalation, nous avons utilisé la spectroscopie d'impédance. La Figure 5 présente quatre spectres d'impédance complexe représentés dans le plan de Nyquist. Ces spectres ont été enregistrés au potentiel d'équilibre de

l'électrode, dans la gamme de fréquences 1KHz - 2mHz, à différents taux d'intercalation, en milieu LiClO_4 (M)-PC. Suivant la valeur de x on peut constater que l'allure des spectres est différente. Pour $x < 0.2$ (Figure 5a), le spectre est formé de deux cercles séparés. Pour $x > 0.5$ (Figures 5c et 5d), le spectre est formé d'un seul cercle à hautes fréquences et d'une droite inclinée à 45° par rapport à l'axe des réels. Enfin, pour $0.2 < x < 0.5$ (Figure 5b), un cercle à hautes fréquences est observable mais il est difficile de dire si la partie basse fréquence est un arc de cercle, comme sur la Figure 5a, ou une droite, comme sur la Figure 5c. Les deux arcs de cercle peuvent être attribués à des réactions à l'interface oxyde - électrolyte alors que la droite inclinée à 45° à basse fréquence peut être attribuée à une impédance de Warburg due à la diffusion des ions lithium au sein de l'électrode. La présence de deux arcs de cercle à hautes et moyennes fréquences est due à une réaction de transfert de charge à l'interface avec adsorption d'une espèce intermédiaire. La réaction de transfert de charge, qui correspond au cercle à hautes fréquences, présente une constante de temps de 10 - 20 ms quelque soit la valeur de x . Par contre, la réaction d'adsorption qui correspond à l'arc de cercle à moyennes fréquences présente une constante de temps plus élevée et qui varie de 40 à 800 s au fur et à mesure que x augmente de 0 à 0.5. A partir de $x = 0.5$, la réaction d'adsorption disparaît.

Le mécanisme qui intervient donc lors de l'intercalation est caractérisé par une séquence réaction de transfert de charge - adsorption - diffusion. Cette séquence peut être représentée par le circuit équivalent de la Figure 6. La réaction faradique est représentée par une résistance de transfert de charges, R_t , rendant compte de la réaction d'intercalation ionique, d'une impédance W pour le transport ionique au sein de l'oxyde et d'une résistance d'adsorption, R_a . Le processus non faradique est représenté par la capacité de double couche, C_d , et par une capacité d'adsorption, C_a . Pour établir ce circuit équivalent, nous nous sommes inspirés de l'étude faite par Franceschetti [6] sur des matériaux électrochromes où l'adsorption d'espèces intermédiaires se produisaient pendant l'intercalation. Pour rendre compte de l'inhomogénéité électrique de l'électrode (ou d'une dispersion des phénomènes de relaxation) nous avons ajouté au circuit de Franceschetti deux CPE pour les réactions de transfert de charge et d'adsorption, respectivement. Les courbes en ligne discontinue de la Figure 5 représente le fittage obtenu avec le modèle de la Figure 6. Nous obtenons un bon accord entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques. Ce modèle nous a permis de déterminer tous les paramètres cinétiques de cette réaction d'intercalation.

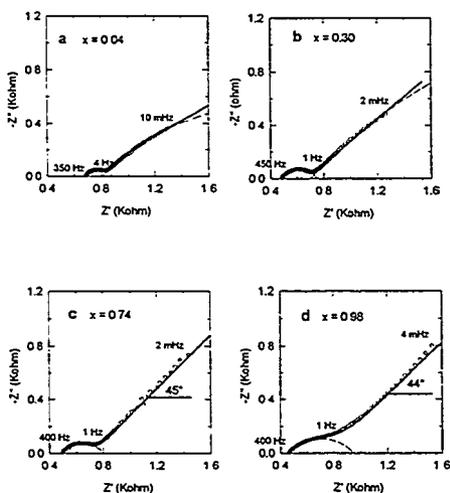


Figure 5

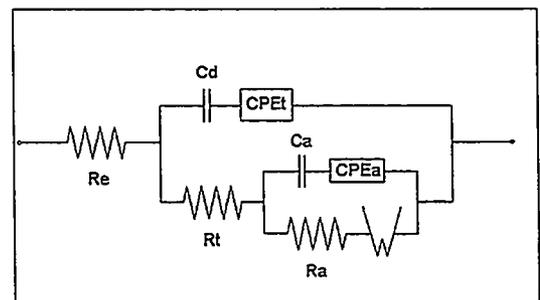


Figure 6

On constate que la résistance et la capacité associées à la réaction d'adsorption augmentent avec l'intercalation pour disparaître pour $x > 0.5$. En ce qui concerne la réaction de transfert de charge, la résistance varie peu avec l'avancement de l'intercalation. Par contre la capacité de double couche, égale à environ $300 - 400 \mu\text{F cm}^{-2}$ augmente considérablement lorsque la réaction d'adsorption disparaît ($x > 0.5$).

Le coefficient de diffusion a pu être déterminé de différentes façons. D'une part à partir des diagrammes d'impédance expérimentaux à partir de la droite de diffusion à basses fréquences lorsque celle-ci est observable, c'est à dire pour des taux d'intercalation $x > 0.5$. On peut calculer \tilde{D} en utilisant la relation liant le préfacteur, σ , de l'impédance de Warburg au coefficient de diffusion :

$$\sigma = \frac{V_m}{nFA(2\tilde{D})^{1/2}} \frac{dE}{dx}$$

D'autre part, à partir du modèle de la Figure 6 qui nous permet d'atteindre les valeurs de l'impédance de Warburg en fonction de x et ceci quelque soit la valeur de x . La formule ci-dessus permet également de calculer \tilde{D} . Enfin, nous avons également déterminé ce coefficient de diffusion à partir des pentes des courbes de chronopotentiométrie, $E = f(\sqrt{t})$, obtenues lors de l'intercalation galvanostatique, en utilisant la formule de Weppner et al. [7] :

$$\tilde{D} = \frac{4}{\pi} \left(\frac{V_m}{AF} I_0 \right)^2 \left(\frac{dE}{dx} / \frac{dE}{d\sqrt{t}} \right)^2$$

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 7 et sont en bon accord les uns par rapport aux autres. On constate une brusque augmentation de \tilde{D} pour $x = 0.5$. Cette variation peut être reliée à la disparition de la réaction d'adsorption ou/et à l'ordonnement des ions lithium dans la matrice hôte.

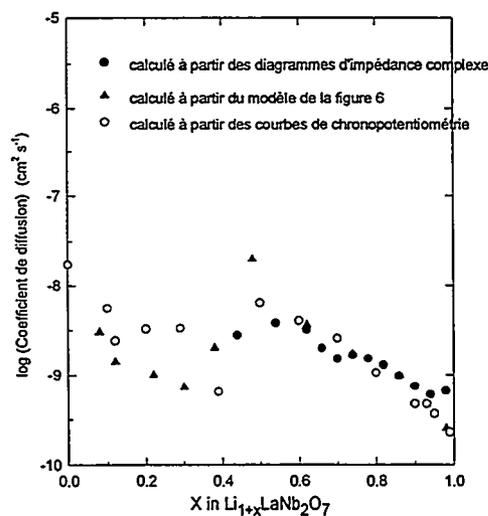


Figure 7

Conclusions

Le lithium peut être intercalé électrochimiquement au sein de l'oxyde $\text{LiLaNb}_2\text{O}_7$ pour conduire à $\text{Li}_2\text{LaNb}_2\text{O}_7$. L'étude thermodynamique a montré qu'au cours de l'intercalation un ordonnancement des ions lithium se produisait pour former des sous réseaux d'ions lithium. Les transitions ordre-désordre sont caractérisées par l'apparition de cassures dans la courbe de décharge du matériau. On constate un tel arrangement des lithium pour $x = 0.25$ et $x = 0.5$. Parallèlement les interactions répulsives qui se créent entre les ions lithium intercalés et les ions lithium déjà présents dans la matrice hôte augmentent brusquement lors d'une transition ordre-désordre. Elles sont de l'ordre de 0.03 eV (presque nulles) pour $x < 0.25$, augmentent à 0.19 eV pour $0.25 < x < 0.50$ et passent à 1.15 eV pour $x > 0.5$. A partir de ce taux d'intercalation on constate également une légère amorphisation du matériau.

L'étude cinétique nous a permis de mettre en évidence, pour $x < 0.5$, une réaction d'adsorption se produisant parallèlement à la réaction de transfert de charges à l'interface électrode - électrolyte. Cette adsorption pourrait s'expliquer par la formation d'une couche mince conductrice à la surface des grains du matériau. La disparition de cette réaction d'adsorption peut être liée à la soudaine augmentation du coefficient de diffusion du lithium au sein de l'oxyde pour $x = 0.5$. Pour $x < 0.5$ la cinétique de l'intercalation serait limitée par la réaction d'adsorption et la présence de ce film à la surface des grains d'oxyde alors que pour $x > 0.5$, la diffusion du lithium au sein de l'oxyde deviendrait l'étape limitante.

Références

- [1] Y. INAGUMA, L. CHEN, M. ITOH, T. NAKAMURA, T. USHIDA, H. IKUTA, M. WAKIHARA, *Solid State Communications* 86, 10 (1993) 689
- [2] O. BOHNKE, C. BOHNKE, J.L. FOURQUET, *Solid State Ionics* (to be published)
- [3] M. SATO, J. ABO, T. JIN, *Solid State Ionics* 57 (1992) 285
- [4] M. SATO, T. JIN, H. UEDA, *Chem. Lett.* (1994) 161
- [5] M. ARMAND, *Matériaux d'électrodes à couple redox interne*, Thesis, Grenoble (1978)
- [6] D.R. FRANCESCHETTI, J.R. MACDONALD, *J. Electrochem. Soc.* 129, 8 (1982) 1754.
- [7] W. WEPPNER, R.A. HUGGINS, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 1569

REALISATION D'ACCUMULATEURS A IONS LITHIUM ENTIEREMENT SOLIDES

g2

T.Brousse, R.Marchand, P.Fragnaud, O.Bohnke*, K.West** and D.M.Schleich

Laboratoire de Génie des Matériaux, ISITEM, rue Christian Pauc, BP90604, F-44306 Nantes Cedex 3.

* Laboratoire des Fluorures, URA-CNRS 449, Université du Maine, Avenue O.Messiaen, BP535, 72017 Le Mans Cedex.

**Department of Chemistry, Technical University of Denmark, DK-2800 Lyngby, DANEMARK.

Introduction :

Les accumulateurs à ions lithium ont été développés depuis une vingtaine d'années. Les premières piles commercialisées utilisaient des anodes en lithium métallique qui présentaient des problèmes de sécurité associés à la forte réactivité de ce métal après cyclage. La fin des années 80 a vu le développement puis la commercialisation d'accumulateurs à ions lithium utilisant des composés d'insertion du lithium comme anode (graphite) et cathode (LiCoO_2 par exemple) dans des piles de type « rocking chair ». Les problèmes de sécurité subsistent du fait de l'inflammabilité des électrolytes organiques employés. Ces électrolytes liquides ou polymères présentent également une instabilité aux interfaces anode/électrolyte et cathode/électrolyte. On observe systématiquement la création de couches dites de passivation à ces interfaces avec pour résultat une perte dans la capacité lors de la charge et de la décharge des accumulateurs. Ces différents inconvénients nous ont incité à envisager la réalisation d'accumulateurs à ions lithium entièrement inorganiques pour des applications dans des systèmes portables [1,2]. Afin de réaliser de tels systèmes, nous avons étudié successivement les composés constituant la cathode, l'anode et l'électrolyte. Le travail présenté ci-après est un exemple de cellule réalisée dans notre laboratoire. Nous avons choisi dans un premier temps de déposer une cathode de LiCoO_2 et une anode de $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ en couche mince sur chacune des faces d'une pastille frittée du composé $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ faisant office d'électrolyte (figure 1).

Les termes anode et cathode font référence à la décharge de l'accumulateur, pendant laquelle le lithium est désintercalé de l'anode (oxydation du titane) et réintercalé à la cathode (réduction du cobalt).

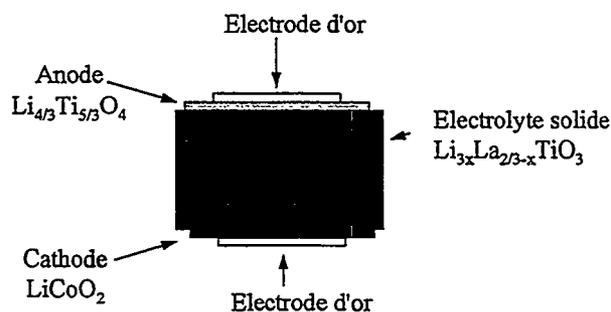


Figure 1 : vue schématique d'un accumulateur à ions lithium entièrement inorganique.

Electrolyte solide : $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$

Cette famille de composés est obtenue en substituant partiellement le lanthane par le lithium dans la pérovskite $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ dans laquelle un tiers des sites A de la pérovskite normale ABO_3 sont inoccupés [3]. Ces composés présentent des valeurs de conductivité ionique intéressantes associées à une très faible conductivité électronique ($<10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$). La valeur de conductivité ionique maximum reportée pour $x=0,11$ est de $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 20°C . Structuralement, la phase observée pour $x<0,11$ est quadratique ($a=a_p$, $c\sim 2a_p$), mais elle présente une surstructure cubique ($a=2a_p$) pour $x>0,11$.

Les pastilles frittées de $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ sont préparées en réalisant tout d'abord un sol à partir de $\text{Li}(\text{NO}_3)$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et TiCl_4 mélangés dans le propylène glycol. La stoechiométrie en titane et lanthane est respectée (avec $x=0,11$), mais un excès de sel lithium a été utilisé. Le solvant est évaporé lentement dans une étuve à 120°C et le composé ainsi obtenu est chauffé à 900°C pendant 12 heures. La poudre récupérée est pressée sous forme de pastilles qui sont frittées à $1275\text{-}1300^\circ\text{C}$. Selon le traitement thermique utilisé et l'excès de lithium introduit, la pastille présente la forme quadratique ou cubique de la pérovskite.

L'exemple reporté ici concerne une poudre présentant la phase quadratique et contenant une fraction de TiO_2 rutile. Cette dernière phase peut-être observée sous forme de gros cristaux ($20\mu\text{m}$) en surface des pastilles par microscopie électronique à balayage (figure 2).

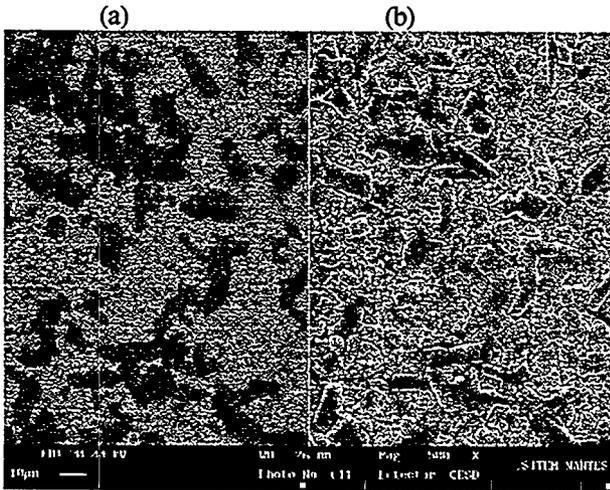


Figure 2 : Observation au microscope électronique à balayage de la surface d'une pastille frittée de $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ($\times 500$); (a) électrons rétrodiffusés, (b) électrons secondaires.

Les mesures effectuées par spectroscopie d'impédance complexe mettent en évidence deux composantes pour la conductivité ionique (figure 3). La première ($5 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$) est observée à haute fréquence et on peut supposer qu'il s'agit de la conductivité ionique intragranulaire intrinsèque de l'électrolyte à 20°C . Cette valeur est du même ordre de grandeur que pour un électrolyte liquide à la même température et paraît intéressante pour l'utilisation de cet électrolyte inorganique. A basse fréquence, une valeur de $2 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ est mesurée à 20°C . En émettant l'hypothèse que cette valeur correspond à la conductivité ionique intergranulaire, la conductivité ionique de notre matériau est significativement diminuée dans une utilisation du type accumulateur qui fonctionne en tension continue.

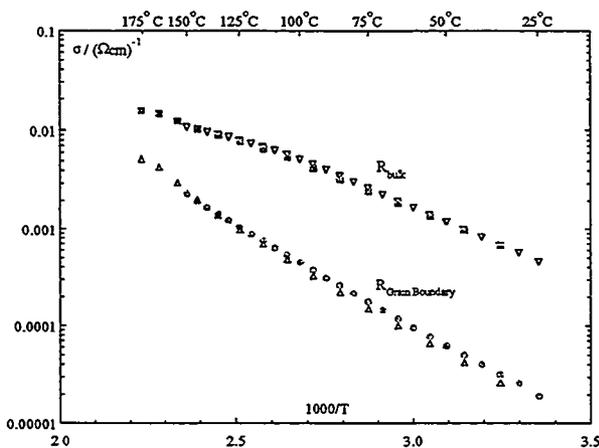


Figure 3 : conductivité en fonction de la température pour une pastille frittée de $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ en fonction de la température.

Une étude est en cours actuellement afin d'optimiser les conditions de frittage des pastilles d'électrolyte, et donc de se rapprocher de la conductivité intrinsèque du matériau. Ces valeurs de conductivité sont en accord avec celles reportées par d'autres équipes pour $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ [3].

La compacité des pastilles de $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ est d'environ 85%. Sur ces pastilles ont été déposées une anode de $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ et une cathode de LiCoO_2 par une technique couche mince.

Cathode : LiCoO_2

Une précédente étude concernant LiCoO_2 a montré qu'il était aisé de déposer ce composé sous forme de couche mince par pulvérisation pyrolytique [4].

Une solution comportant un sel de lithium et un sel de cobalt dans les proportions stoechiométriques est d'abord préparée en mélangeant $\text{Li}(\text{NO}_3)$ et $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans le propylène glycol afin d'obtenir une concentration de 0,05M en lithium et cobalt. La solution est ensuite pulvérisée à l'aide d'air comprimé sur les pastilles chauffées. Les couches déposées sur les pastilles d'électrolyte ne sont pas cristallisées comme le montrent les diagrammes de diffraction X. Les capacités d'intercalation/désintercalation du lithium sont par ailleurs extrêmement limitées. Un recuit supplémentaire de 2 heures à $580\text{-}600^\circ\text{C}$ permet d'une part d'observer la phase hexagonale de LiCoO_2 , d'autre part de désintercaler et ré-intercaler de façon réversible 0,5 mole de lithium par mole de LiCoO_2 avec 20 à 40% de perte en capacité après une centaine de cycles.

Anode : $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$

Ce composé a été choisi d'une part pour sa capacité à intercaler de façon réversible une mole de lithium par mole de $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ à un faible potentiel (1,5V) par rapport à une électrode de lithium métallique, avec une perte très limitée de capacité après une centaine de cycles [5]. D'autre part, le changement de volume associé avec l'intercalation du lithium est négligeable et ne modifie donc pas l'interface anode/électrolyte pendant le cyclage de la pile. Ainsi, en associant une anode de ce matériau avec une cathode de LiCoO_2 , il est possible de réaliser une pile fonctionnant à un potentiel sensiblement inférieur à 3V.

Une solution est préparée en mélangeant TiCl_4 avec du propylène glycol puis en titrant les ions chlorures résiduels par le nitrate d'argent, jusqu'à élimination complète. La solution ainsi obtenue est filtrée. LiNO_3 est ajouté pour obtenir une solution stoechiométrique à une concentration de 0,02M en Ti. La pulvérisation pyrolytique est réalisée de la même façon que pour LiCoO_2 . Un recuit de deux heures à $580^\circ\text{C}\text{-}600^\circ\text{C}$ est nécessaire pour améliorer la cristallinité ainsi que les propriétés d'intercalation de ce composé. Contrairement à LiCoO_2 , les couches minces de

$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ montrent une adhésion médiocre sur les pastilles frittées. Pour remédier à ce problème, nous étudions actuellement des dépôts de $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ par pulvérisation cathodique radiofréquence qui semblent prometteurs, aussi bien au niveau de l'interface anode/électrolyte solide, qu'au niveau de la capacité de cyclage électrochimique. La réalisation d'accumulateurs au lithium entièrement solides utilisant des anodes de $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ élaborées par pulvérisation cathodique RF est en cours.

Cellule complète :

Les performances de nos cellules tout solide ont été comparées à celles de cellules constituées par une cathode de LiCoO_2 en couche mince sur aluminium, cyclée par rapport à une anode de $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ en couche mince sur aluminium avec un électrolyte liquide (LiClO_4 1M dans le carbonate de propylène) (figures 4 et 5).

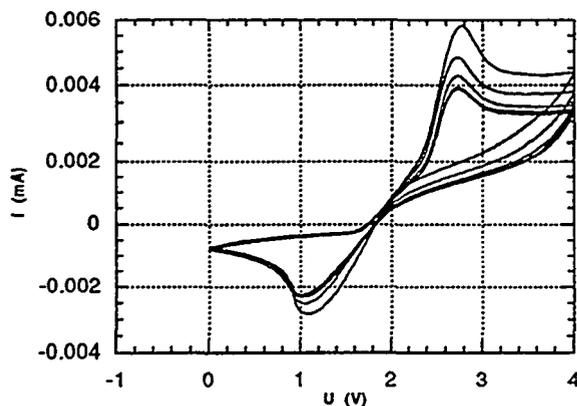


Figure 4 : voltamogramme cyclique (10mV/10s) d'une cellule comportant une pastille frittée de $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$, une cathode de LiCoO_2 (couche mince) et une anode de $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ (couche mince).

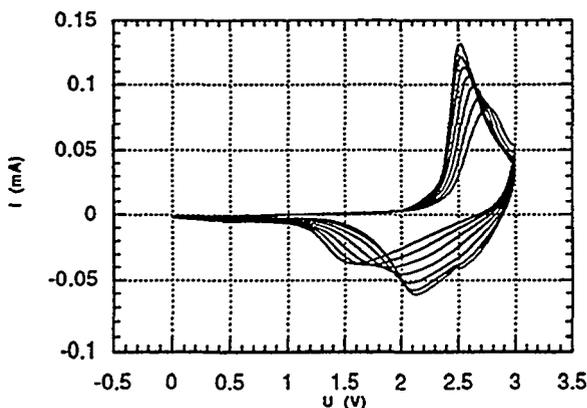


Figure 5 : voltamogramme cyclique (10mV/10s) d'une cellule comportant une cathode de LiCoO_2 (couche mince sur aluminium), une anode de $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ (couche mince sur aluminium), un séparateur imbibé de LiClO_4 1M dans le carbonate de propylène.

Les voltamogrammes cycliques (10mV/10s) montrent un écart très net entre le potentiel du pic correspondant à l'oxydation du cobalt (désintercalation du lithium) et celui du pic correspondant à la réduction du cobalt (réintercalation du lithium) pour la pile tout solide. Cet écart est moindre dans le cas de la pile à électrolyte liquide. Cependant pour cette dernière cellule, on observe au fur et à mesure des cyclages un déplacement important du pic correspondant à la désintercalation du lithium vers les forts potentiels et un déplacement tout aussi important en amplitude du pic lors de la réduction vers les potentiels faibles, creusant ainsi un écart croissant entre le potentiel de désintercalation du lithium et celui d'intercalation. Ces déplacements en fonction du nombre croissant de cycles ne sont pas observés dans le cas de la pile tout solide.

Enfin, on peut noter une perte de seulement 20% dans la capacité relative des accumulateurs à ions lithium entièrement solides après une centaine de cycle (rapportée au deuxième cycle) (figure 5), ce qui semble prometteur pour leur utilisation. Malgré l'adhérence médiocre des anodes de $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ sur les pastilles de $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$, des densités de courant de l'ordre de $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ont été mesurées sur certaines cellules.

Conclusion :

Nous avons montré la faisabilité d'accumulateurs à ions lithium tout solide en déposant une cathode de LiCoO_2 et une anode de $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ en couche mince sur des pastilles frittées d'électrolyte solide $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$. Nos efforts se portent actuellement sur l'optimisation des conditions de frittage des pastilles de $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$, ainsi que sur l'utilisation d'autres électrolytes solides. L'étude de nouveaux matériaux pour les anodes et cathodes ainsi que le choix des méthodes de dépôts de ces composés devraient nous permettre d'optimiser les performances des accumulateurs à ions lithium tout solide.

Bibliographie :

- [1] J.B.Bates, N.J.Dudney, D.C.Lubben, G.R.Gruzalski, B.S.Kwak, X.Yu and R.A.Zuhr, *J.Power Sources* 54, 58 (1995).
- [2] T.Brousse, P.Fragnaud, R.Marchand, D.M.Schleich, O.Bohnke and K.West, to be published in *J.Power Sources*.
- [3] voir par exemple Y.Inaguma, C.Liquan, M.Itoh and T.Nakamura, *Solid State Com.* 86 (10), 689 (1993).
- [4] voir par exemple P.Fragnaud, R.Nagarajan, D.M.Schleich and D.Vujic, *J.Power Sources*, 54, 362 (1995).
- [5] K.M.Colbow, J.R.Dahn and R.R.Haering, *J. Power Sources*, 26, 397 (1989).



**INFLUENCE DU DOPAGE PAR LE VANADIUM
SUR LE COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE
DE MnO₂ RUTILE**

23

**F. CAPITAINE*, C. DELMAS, H. MAJASTRE*
et P. BAUDRY****

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux
ICMCB-CNRS
et Ecole Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux
Château de Brivazac, Av. Dr A. Schweitzer,
33608 Pessac Cedex (France).

* Bolloré technologies, Odet, BP 607, 29551 Quimper Cedex 9

** Electricité de France, DER, Département CIMA, Les
Renardières, BP 1, 77250 Moret sur Loing Cedex.

Du bioxyde de manganèse dopé par du vanadium a été obtenu à partir d'une solution contenant les deux types de cations. Le spectre de diffraction X de ce matériau est caractéristique d'une phase de type rutile ; cependant l'élargissement de certaines raies de diffraction laisse supposer l'existence de nombreux défauts de réseaux. Par ailleurs la taille des particules du matériau dopés est très nettement inférieure à celle du matériau non dopé obtenu dans les mêmes conditions. La présence de vanadium pentavalent au sein de réseau conduit à l'existence d'un faible taux de manganèse trivalent. La microscopie électronique a montré l'existence de défauts qui avaient tendance à s'ordonner jusqu'à stabiliser une surstructure.

Le comportement électrochimique du bioxyde de manganèse dopé est très nettement amélioré à température ambiante par rapport à celui de la phase non dopée. La présence de nombreux défauts de réseau et la plus faible taille des cristallites sont à l'origine de ce comportement. Dans des batteries polymère le comportement est voisin de celui du matériau non dopé qui voit ces performances cinétiques améliorées par le cyclage à 100° C.

EVOLUTION STRUCTURALE DE L'OXYDE LAMELLAIRE LiMnO_2 LORS DU CYCLAGE ELECTROCHIMIQUE

C. DELMAS, F. CAPITAINE*, H. MAJASTRE*
et P. BAUDRY**

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux
ICMCB-CNRS
et Ecole Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux
Château de Brivazac, Av. Dr A. Schweitzer,
33608 Pessac Cedex (France).

* Bolloré technologies, Odet, BP 607, 29551 Quimper Cedex 9

** Electricité de France, DER, Département CIMA, Les
Renardières, BP 1, 77250 Moret sur Loing Cedex.

L'oxyde lamellaire LiMnO_2 , obtenu par réaction d'échange à partir de son homologue au sodium $\alpha\text{-NaMnO}_2$, a été utilisé comme électrode positive de batteries au lithium. Dès le premier cycle électrochimique, la modification de la forme de la courbe potentiel-composition montre que la structure a évolué. Cette modification se poursuit insensiblement à chaque cycle ; au bout de 40 cycles environ un état stationnaire est obtenu. L'affinement par la méthode de Rietveld de leurs spectres de poudres montre une migration des ions manganèse des feuillets vers l'espace interfeuille. Après un seul cycle, 8% des ions manganèse sont déjà présents dans le site du lithium ; ce taux devient égal à 13% après trois cycles. Lors d'un cyclage de longue durée une redistribution des ions et des lacunes au sein de l'empilement oxygéné cfc conduit à une structure très fortement apparentée au spinelle LiMn_2O_4 . Cette évolution structurale est à comparer à celle obtenue à partir de la variété orthorhombique de LiMnO_2 . Il faut toutefois remarquer que la modification structurale est plus progressive à partir de LiMnO_2 lamellaire.

RESUME

Thème: Nouveaux matériaux d'électrode
Titre: Le graphite comme électrode négative dans les accumulateurs Li-Ion
Auteurs: Dr. F. Fischer Dr. A. Monnier
Compagnie: Timcal S.A.

La supériorité des électrodes négatives en carbone typiques des accumulateurs Li-Ion n'est plus à démontrer pour la fabrication d'accumulateurs à base de Li.

Différents types de carbone sont des candidats potentiels.

Les derniers développements ont, cependant, démontré les avantages du graphite: prix très compétitif, courbe de décharge plate, capacité élevée par l'obtention d'un composé final très proche de la composition LiC_6 , bonne cyclabilité; tous concourent à l'obtention d'une énergie massique élevée.

Ces avantages sont légèrement ternis par des réactions secondaires parasites lors de la „formation“ de l'élément.

Bien que ces réactions soient régies par des mécanismes multiples et complexes, on peut distinguer deux cas fondamentalement différents.

1. Formation d'une couche de passivation seulement. Durant la première réduction il y a perte d'ions Li par formation de liaisons irréversibles. Cependant, une fois la couche de passivation formée, on dispose pratiquement de la capacité théorique d'insertion du graphite soit 372 mAh/g.

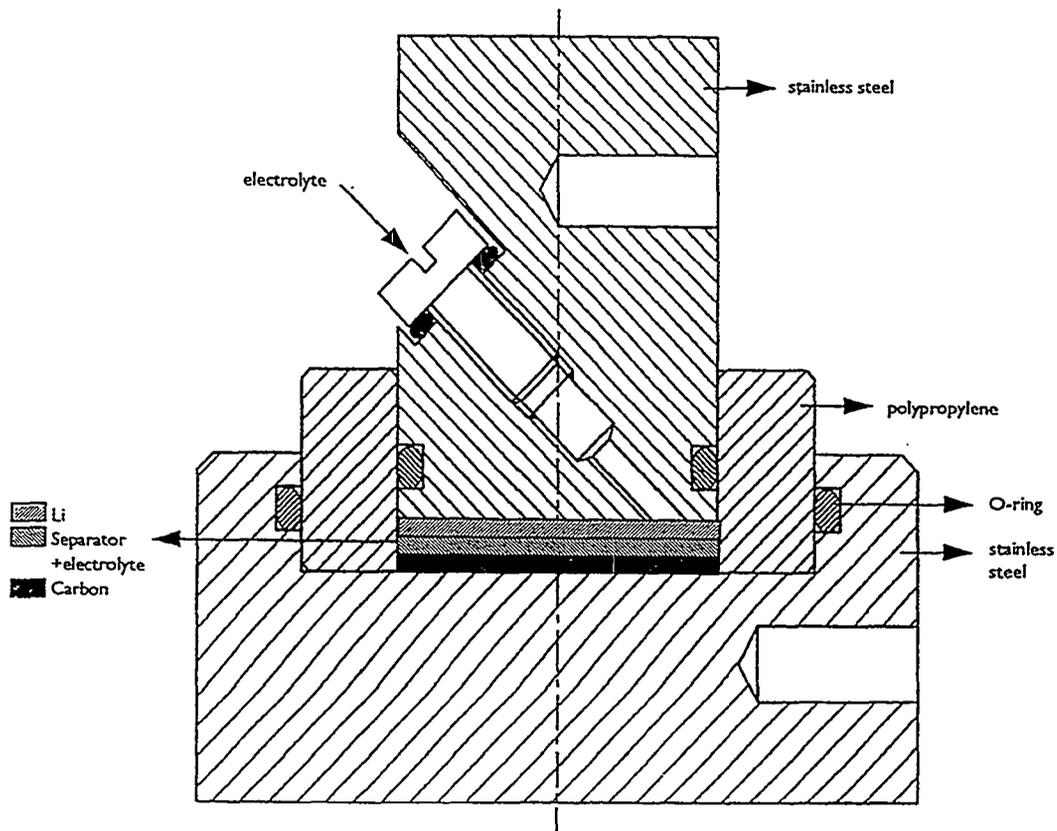
On peut montrer une corrélation entre l'importance de ces pertes et la surface réelle du graphite et ceci même avec des graphites de types très différents.

2. Formation d'une couche de passivation accompagnée d'une réaction entre le graphite et le solvant.

Cette seconde réaction entraîne une destruction partielle du réseau cristallin du graphite avec diminution conséquente de la capacité d'insertion. C'est ce qui se passe en présence, par exemple, de carbonate de propylène dans l'électrolyte.

Les graphites TIMREX comme électrode négative dans les accumulateurs Li-ion.

Configuration de la cellule de test



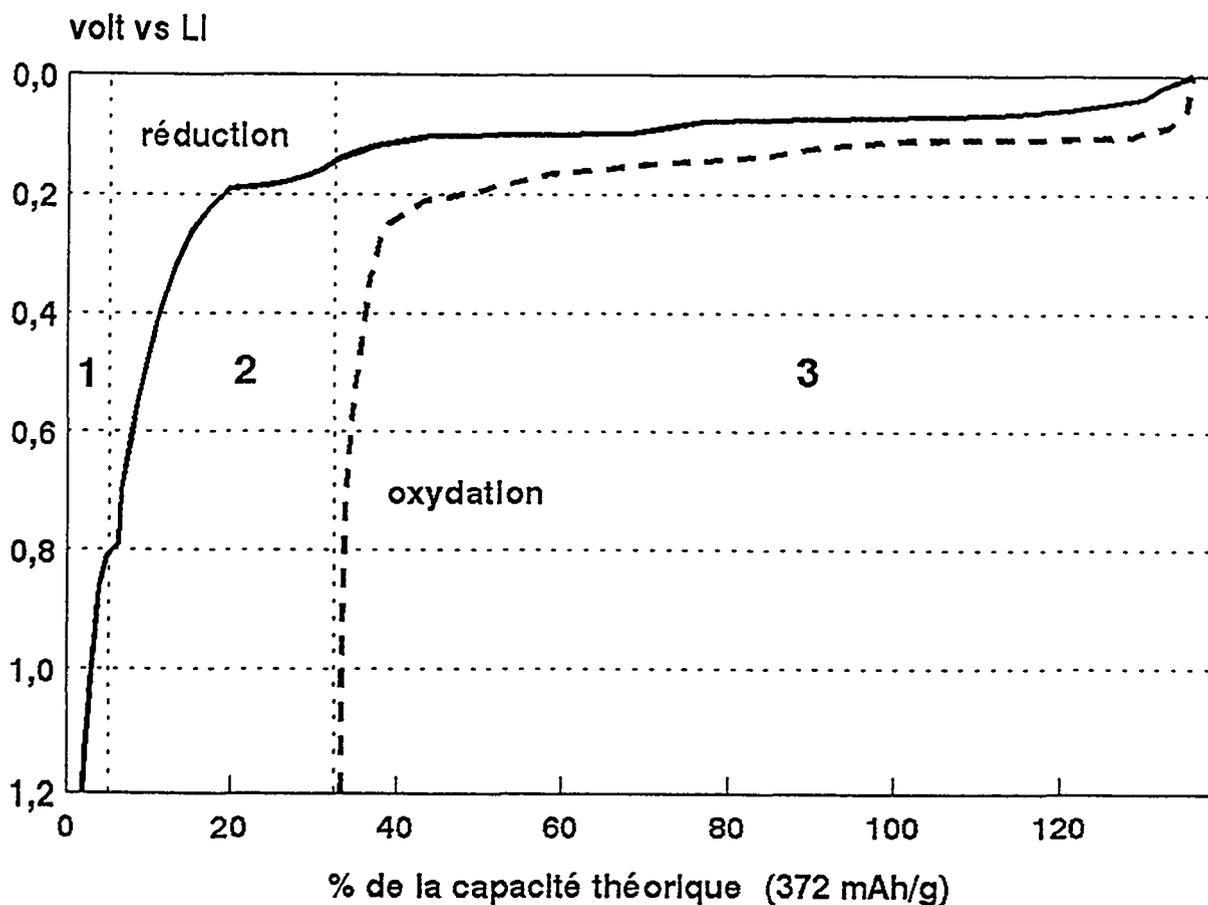
Elément Li-C

Surface de travail: 3,1 cm²

Quantité de carbone: env. 50 mg

Courant de l'ordre de 100 uA

Premier cycle de TIMREX SFG 6 dans EC-DEC 1:1 + LiClO₄ 1M

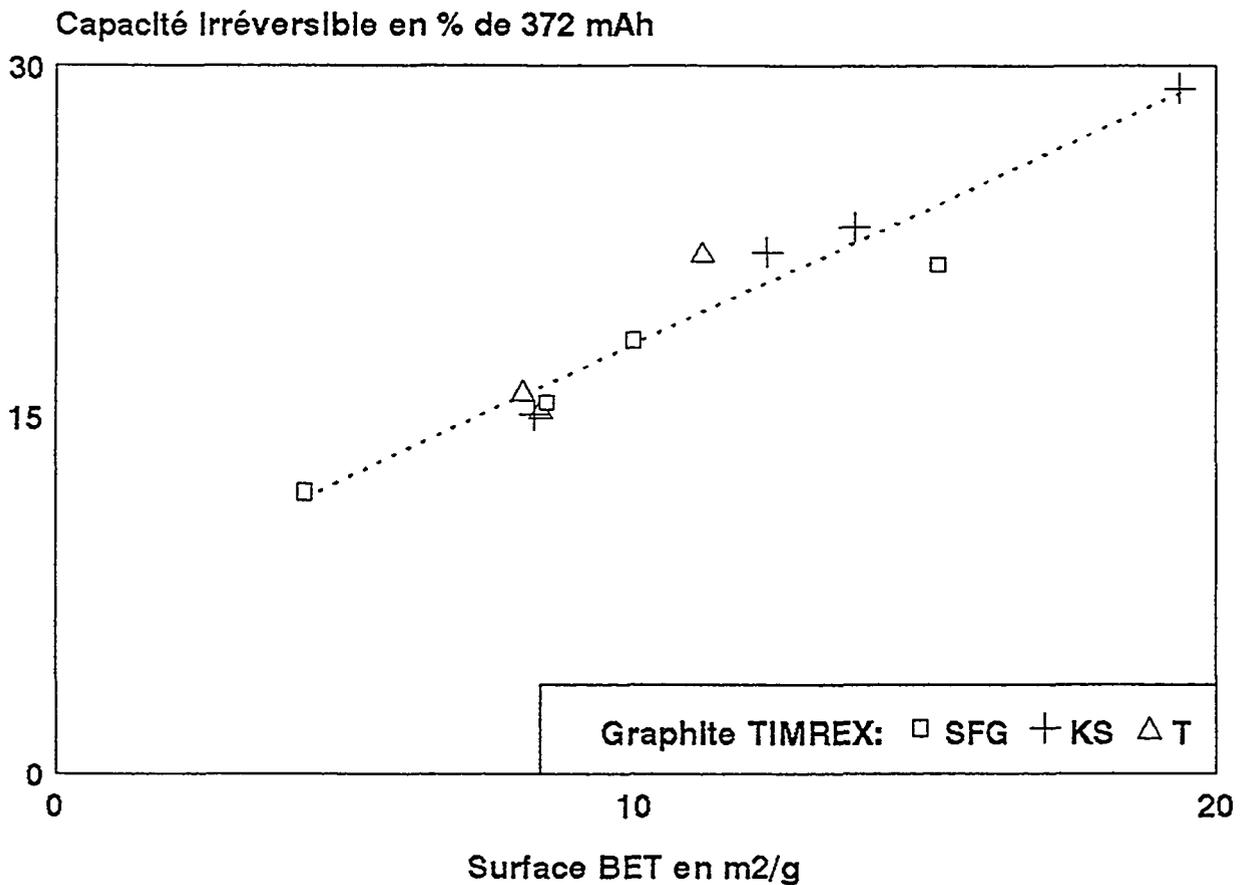


Formation de la couche de passivation dans un électrolyte neutre vis-à-vis du graphite.

- Zone 1: Réduction des groupes de surface
- Zone 2: Formation de la couche de passivation
- Zone 3: intercalation du Li dans le graphite

La capacité obtenue est proche du composé LiC₆ (372 mAh): ici 360 mAh.

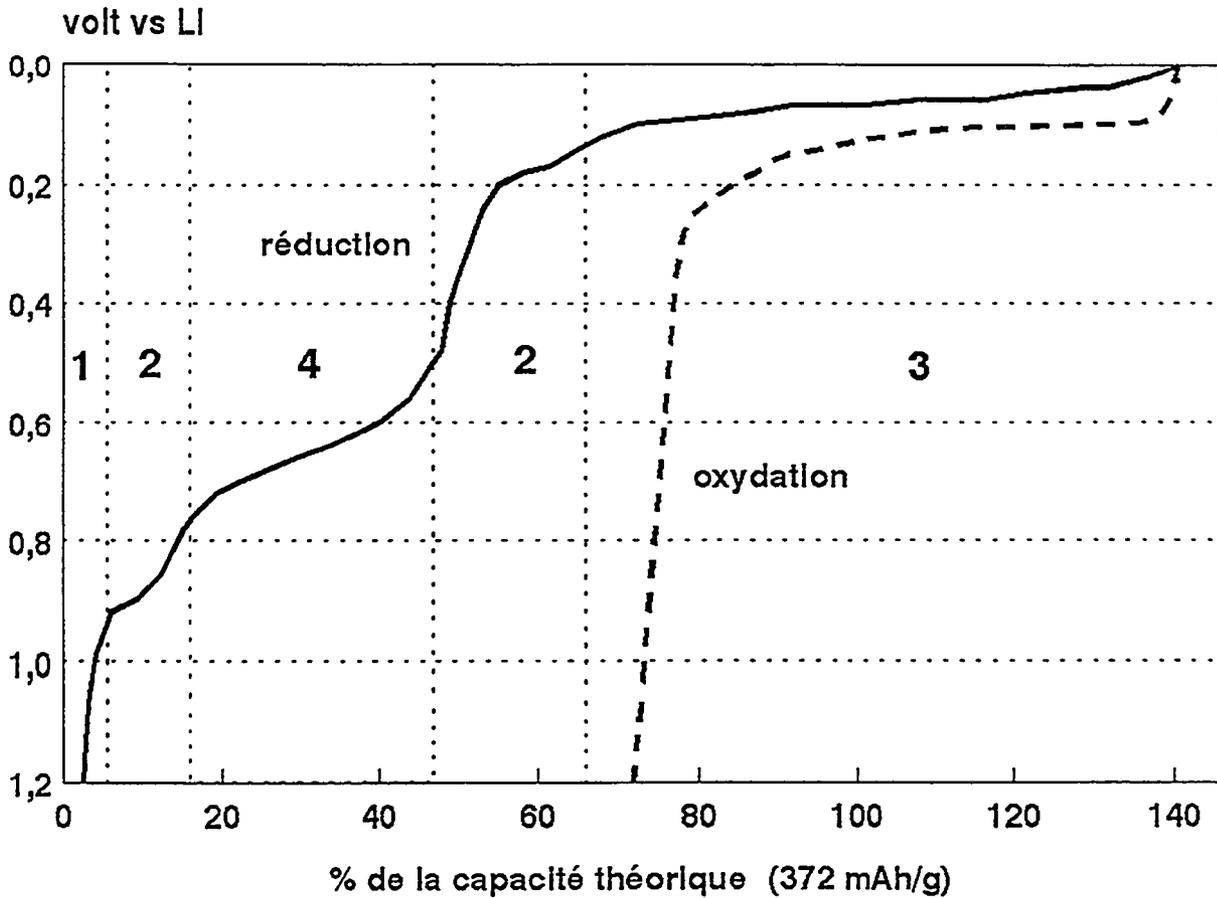
Pertes durant le premier cycle (dans EC-DMC 1:2 + LITFSI 1M)



Graphique des pertes irréversibles (zone 1 + 2 ci-dessus) en fonction de la surface BET de différents types et de différentes granulométries (d_{50} de 3 à 33 μm) de graphite TIMREX.

La droite en pointillé représente la régression linéaire de tous les points.

Premier cycle de TIMREX SFG 6 dans PC-DME 1:1 + LIClO4 1M



Comportement du graphite dans un électrolyte (ici PC) non-neutre vis-à-vis du graphite.

Zone 1, 2 et 3: comme ci-dessus

Zone 4: réaction d'exfoliation qui détruit une partie du réseau cristallin du graphite (ici env. 110 mAh).
La capacité obtenue est diminuée en conséquence.

ÉTUDE DE L'INTERFACE MATÉRIAU CARBONÉ / ÉLECTROLYTE

S. GENIES, R. YAZAMI, J.C. FRISON* et J. LEDRAN**

LEPML, ENSEEG, BP 75, 38402 St Martin d'Hères

* CNET - Centre Lannion B, 2, Route de Trégastel, 22301 Lannion Cédex

** CNET / PAB / STC, 38-40, rue du Général-Leclerc, 92131 Issy-les-Moulineaux Cédex

INTRODUCTION

Les électrodes négatives à base de carbone subissent une passivation de surface à l'interface avec l'électrolyte pendant la première réduction électrochimique (qui correspond à une charge pour la batterie lithium-ion) [1,2]. Lors d'un tel processus, une partie du lithium est consommée pour réduire l'électrolyte (solvants/sel de lithium) et ne peut être récupérée dans le domaine de potentiel de travail de l'électrode carbonée. Cette perte irréversible de lithium implique donc une perte de capacité de la cellule et constitue la principale contribution dans la valeur du rendement faradique γF du premier cycle. Ce rendement faradique correspond, en effet, au rapport de la quantité de lithium récupérée par rapport à celle transférée à l'électrode au cours du premier cyclage décharge/charge. Cependant, cette passivation joue un rôle prépondérant dans la cyclabilité de l'électrode carbonée et par conséquent dans celle de la batterie lithium-ion. Il empêche que le lithium s'insère à l'état solvaté qui conduit à l'exfoliation du carbone. Dans un tel mécanisme, non encore totalement expliqué, le lithium solvaté dans l'électrolyte liquide perd sa sphère de solvation lors de sa migration dans le film de passivation et pénètre dans la structure hôte carboné dans un état « sec ». De plus, le film de passivation empêche que l'électrolyte soit encore davantage réduit par le lithium actif et donc, limite la dégradation de l'électrolyte [3,4].

Le sujet de cette communication est l'étude comparative des propriétés de l'interface graphite naturel / électrolyte organique par spectroscopie d'impédance [5-12] en fonction de la nature de différents sels de lithium LiX. Notre objectif est d'observer l'effet de l'anion X⁻ sur l'allure des spectres d'impédance à différents taux de décharge (x dans Li_xC₆). Bien que le phénomène de passivation ne soit pas complètement élucidé, l'évolution des propriétés interfaciales en milieu liquide suggère des mécanismes de formation du film différents.

CONDITIONS EXPERIMENTALES

Le matériau actif utilisé est un graphite naturel, fourni par Carbone Lorraine (France), il se présente sous la forme d'une poudre très fine (4 μm) avec une dispersion resserrée de la taille des grains.

L'électrolyte est une solution molaire d'un sel de lithium LiX dans un mélange ternaire carbonate d'éthylène - carbonate de propylène - diméthoxyéthane (dans les rapports volumiques respectifs 1/1/2) avec X = ClO₄⁻, BF₄⁻, CF₃SO₃⁻, N(CF₃SO₂)₂⁻, PF₆⁻. Les solutions sont préparées en atmosphère d'argon (moins de 1 ppm en H₂O+O₂).

Les électrodes composites carbonées sont préparées de la manière suivante : les différents constituants, graphite naturel (dégazé 10 heures à 300°C), le noir d'acétylène (également dégazé dans les mêmes conditions) et le fluorure de polyvinylidène (PVDF) sont pesés précisément pour suivre les pourcentages massiques respectifs 75%, 10% et 15%. L'acétone, solvant du PVDF, est ensuite ajouté pour une meilleure homogénéisation. Le mélange s'effectue par agitation mécanique grâce des billes de zircon pendant 60 mn. La suspension-solution est séchée sous air et compressée sous 1 tonne pour former une pastille de 13 mm de diamètre et d'environ 0,2 mm d'épaisseur, les pastilles sont ensuite dégazées à 60°C pendant 10 heures.

Les tests sont réalisés dans des cellules de type pile bouton CR2430 (24 mm de diamètre, 3 mm d'épaisseur). Le pôle négatif est constitué par un disque de lithium métallique de 20 mm de diamètre, le séparateur est un film de polyéthylène microporeux (Celgard 2400), le pôle positif tant occupé par la pastille carbonée.

Les conditions de cyclage sont les suivantes : la température de cyclage est de 25°C \pm 0,2°C, un courant constant en régime C/10 (37,2 mA.g⁻¹) est appliqué, le processus de réduction est régi par le potentiel. Quand le potentiel limite est atteint, la cellule est laissée à l'abandon pendant plusieurs heures jusqu'à ce que la dérive du potentiel soit inférieure à 0,1 mV.mn⁻¹, alors une mesure d'impédance complexe est réalisée. Le domaine de fréquence est compris entre 0,01 Hz et 100 kHz, avec une amplitude du potentiel de 10 mV.

RESULTATS ET DISCUSSION

La figure 1 présente un cyclovoltampérogramme tracé à une vitesse de balayage de 1,25 mV.mn⁻¹ du système graphite / électrolyte / Li. La formation du film de surface se produit à un potentiel de 0,80 V vs Li⁺/Li environ, représentée par le pic irréversible. Cette observation nous a permis de fixer les potentiels au cours de la première décharge pour lesquels un spectre d'impédance sera réalisé c'est-à-dire au potentiel initial, à 800 mV et à 5 mV vs.Li⁺/Li. (Figure 2).

très hétérogène ou soit d'un phénomène qui tend à bloquer la diffusion des espèces chargées à l'interface électrolyte / électrode. Cela pourrait être le cas si des couches de gaz se formaient à la surface du carbone, ce gaz serait formé lors de la réduction de l'électrolyte. Pour LiClO_4 et LiBF_4 , les anions semblent jouer un rôle important dans l'activation d'une telle formation. Un comportement assez frappant est observé avec LiCF_3SO_3 où l'impédance associée au transfert de charge décroît à 0,8 V puis réaugmente au stade final pour lequel le graphite est totalement lithié. Le produit de décomposition de CF_3SO_3^- semble avoir un effet catalytique sur la réaction d'électrode. $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ et LiPF_6 présentent des spectres plus stables en fonction de l'état de lithiation des électrodes en graphite. Les produits de décomposition respectifs des anions semblent former une couche passivante fine, uniforme et stable, dont les propriétés n'évoluent pas de façon significative avec la quantité de lithium inséré. Aucun phénomène d'électrode (comme une formation de gaz) n'est observé aux potentiels intermédiaires comme dans les cas de ClO_4^- et BF_4^- . L'effet de la nature de l'anion du sel de lithium dans le mécanisme de passivation du carbone nécessite une étude spécifique qui est l'un des objectifs de ce travail.

Un autre effet intéressant concerne le coefficient de diffusion chimique du lithium D_{Li} , déterminé après le premier cycle de décharge/charge, à la fin d'une charge ($x = 0$ dans Li_xC_6), dans le but d'éliminer l'effet de la formation du film [13]. Le tableau 1 donne les valeurs de D_{Li} obtenues avec les différents sels. Ce coefficient est calculé suivant les méthodes décrites par Cabanel et coll. [14], Huggins et coll. [15] ou Ho et coll [16]. Bien que l'ordre de grandeur soit le même, la valeur la plus élevée est obtenue avec LiCF_3SO_3 , la plus faible avec LiBF_4 et LiPF_6 ($\cong 2,26 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). L'effet de l'anion sur la diffusion du lithium semble être plus modéré que sur la passivation. L'interaction coulombique entre Li^+ et les anions en bordure des plans carbonés pourrait expliquer cette différence. L'interaction semble être plus forte pour les anions quasiment sphériques (BF_4^- et PF_6^-) que pour ceux plus étirés comme $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ et CF_3SO_3^- .

Table 1 : Coefficients de diffusion chimique du lithium dans le graphite D_{Li} ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Sels de lithium	$D_{\text{Li}} \times 10^{-7} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
LiBF_4	2,28
LiCF_3SO_3	3,42
$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$	2,64
LiPF_6	2,24

CONCLUSION

Une étude comparative de l'interface graphite naturel / électrolyte liquide organique constitué par différentes solutions de sels de lithium LiX avec $X = \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-, \text{CF}_3\text{SO}_3^-, \text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-, \text{PF}_6^-$ a été réalisée par spectroscopie d'impédance. L'évolution de ses propriétés interfaciales lors de la première réduction électrochimique suggère des mécanismes de formation du film différents. Un film plus stable, fin et homogène semble se former lorsque le sel de lithium utilisé est $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ou LiPF_6 . Le coefficients de diffusion chimique du lithium dans le graphite D_{Li} a également été déterminé par spectroscopie d'impédance.

REFERENCES

- (1) R. Fong, U. van Sacken, J.R. Dahn, J. Electrochem. Soc., 137 (1990) 2009-20013.
- (2) J.O. Besenhard, M. Winter, J. Yang, W. Biberacher, J. Power Sources, 54 (1995) 228-231.
- (3) Y. Matsumura, S. Wang, J. Mondori, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 2914-2918.
- (4) K. Takei, N. Terada, K. Kumai, T. Iwahori, T. Uwai, T. Miura, J. Power Sources, 54 (1995) 191-195.
- (5) D. Aurbach, A. Zaban, A. Schechter, Y. Ein-Eli, E. Zinigrad, B. Markovsky, J. Electrochem. Soc., 142 (1995) 2873-2882.
- (6) D. Aurbach, Y. Ein-Eli, B. Markovsky, A. Zaban, S. Luski, Y. Carmeli, H. Yamin, J. Electrochem. Soc., 142 (1995) 2873-2882.
- (7) D. Aurbach, A. Zaban, Y. Gofer, Y. Ein-Eli, I. Weissman, O. Chusid, O. Abramson, J. Power Sources, 54 (1995) 76-84.
- (8) J.O. Besenhard, M.W. Wagner, M. Winter, A.D. Jannakoudakis, P.D. Jannakoudakis, E. Theodoridou, J. Power Sources, 43-44 (1993) 413-420.
- (9) A. Zaban, D. Aurbach, J. Power Sources, 54 (1995) 289-295.
- (10) D. Rahner, S. Machill, G. Ludwig, J. Power Sources, 54 (1995) 378-382.
- (11) J.G. Thevenin, R.H. Muller, J. Electrochem. Soc., 134 (1987) 273-280.
- (12) C. Liebenow, M.W. Wagner, K. Lühder, P. Lobitz, J.O. Besenhard, J. Power Sources, 54 (1995) 369-372.
- (13) N. Takami, A. Satoh, M. Hara, T. Ohsaki, J. Electrochem. Soc., 142 (1995) 371-376.
- (14) C. Ho, D. Raistrick, R.A. Huggins, « Applications of AC Techniques to the Study of Lithium Diffusion in Tungsten Trioxide Films », J. Electrochem. Soc., 127 (1980) 343-350.
- (15) R.A. Huggins, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 139 (1995) 3-16.
- (16) R. Cabanel, G. Barral, J.P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, J. Applied Electrochem., 23 (1993) 93-97.

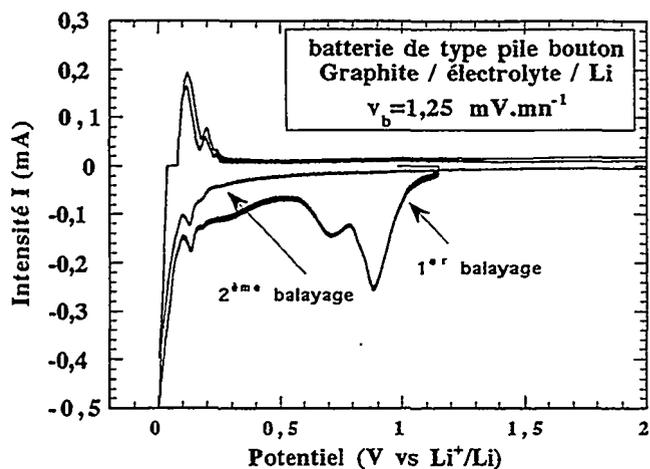


Figure 1 : Cyclovoltampérogramme sous une vitesse de $1,25 \text{ mV.mn}^{-1}$ d'une cellule de type bouton graphite / électrolyte / Li.

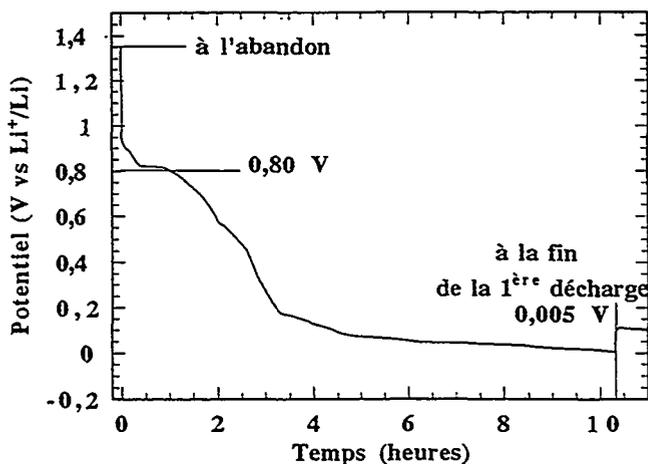


Figure 2 : Potentiels pour lesquels est réalisés un spectre d'impédance pendant la première décharge galvanostatique.

La figure 3 regroupe les diagrammes de Nyquist correspondants obtenus avec les différents sels de lithium : a) LiClO_4 , b) LiBF_4 , c) LiCF_3SO_3 , d) $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, e) LiPF_6 . Les nombres donnés sur les spectres font référence à la fréquence du signal en courant alternatif en logarithme décimal (par exemple : 3 représente une fréquence de 10^3 Hz).

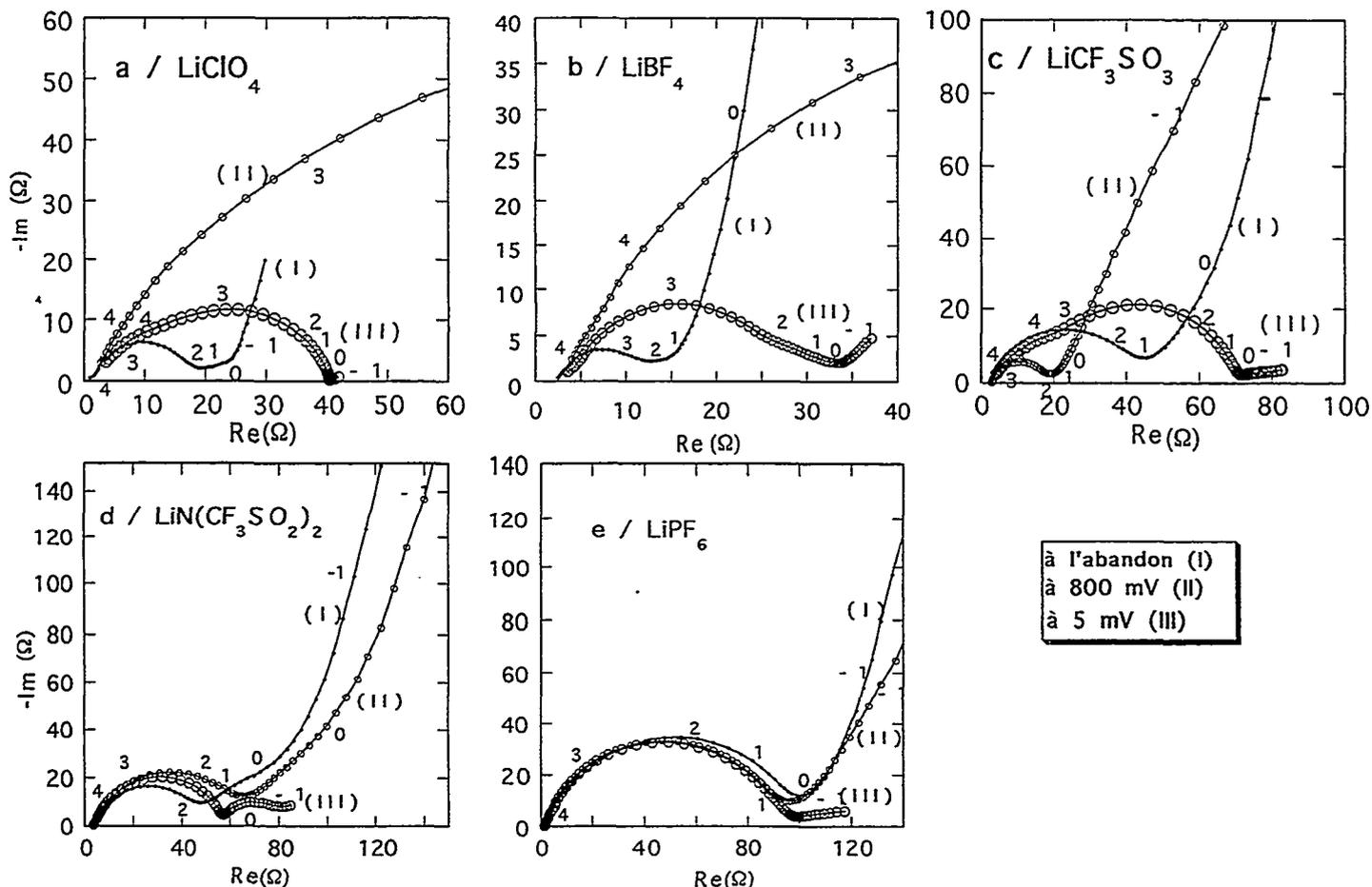


Figure 3 : Spectres d'impédance réalisés à différents potentiels durant la première décharge avec différents sels de lithium.

Les spectres pris à l'état initial montrent deux demi-cercles plus ou moins bien séparés (fonction de la valeur des constantes de temps) et une droite de Warburg, et cela pour les cinq électrolytes (courbe I), un changement important dans l'allure des courbes est visible dans les cas de LiClO_4 et LiBF_4 , quand les cellules sont déchargées à $0,8 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$, en comparaison avec les autres sels. Ces courbes II montrent une augmentation monotone de la partie imaginaire par rapport à la partie réelle. Cela pourrait résulter soit de la diffusion des ions lithium à travers un film

257

**Un électrolyte polymère à cations fixes et bas Tg:
Les poly(4-vinylpyridine) quaternisées par des chaînons
de poly(oxyde d'éthylène). Etude de la conductivité.**

Ph. Gramain* et Y. Frère**

*Laboratoire de Chimie Appliquée - CNRS
ENSCM, 8, rue de l'Ecole Normale, 34053 Montpellier

**Institut Charles Sadron (CNRS-ULP)
6, rue Boussingault, 67083 Strasbourg

Résumé

En utilisant la polymérisation ionique spontanée de la 4-vinylpyridine en présence de dérivés monotosylés ou bromés de courtes chaînes de poly(oxyde d'éthylène)-(PEO), on a préparé des polycations en peigne amorphes et de basses Tg. Les propriétés d'électrolytes polymère de ces nouvelles structures ont été étudiées sans sel ajouté.

En absence de sel ajouté, la conductivité de ces polyélectrolytes à cations fixes dépend de la longueur du greffon POE et varie de 10^{-7} à 10^{-4} S/cm entre 25 et 80°C. Elle est très peu dépendante de la nature du cation, mettant en évidence une conduction contrôlée par les mouvements du cation pyridinium, mouvements facilités par l'effet plastifiant des greffons POE qui ne participent pas directement au transport ionique.

Introduction

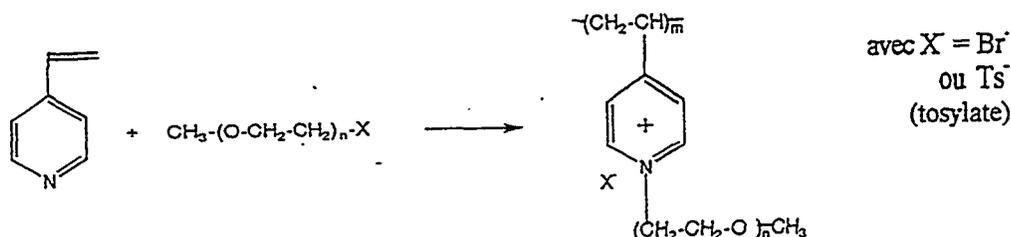
L'obtention d'électrolyte polymère suppose notamment l'utilisation de structure présentant une mobilité segmentaire et ionique importante. La mobilité ionique est toutefois difficile à contrôler car les interactions électrostatiques sont fortes (1,2). L'étude des polyélectrolytes où l'un des ions est fixe est intéressante de ce point de vue bien que les résultats obtenus jusqu'alors soient décevant du point de vue de leurs conductivités en absence d'additifs (3-12). La plupart de ces études concernent les polyanions et peu les polycations (5,11). Pour notre part, nous nous sommes intéressés aux polycations pyridinium qui présentent une structure électronique délocalisée et sont très simples d'accès tout en permettant une grande variété de structure chimique. Notre objectif est de mieux comprendre le rôle de l'ion fixe sur la conduction et l'influence de la nature de la chaîne quaternisante sur le transport ionique.

Dans cette publication, nous présentons les propriétés de conduction de poly(4-vinylpyridines) quaternisées par des chaînons de poly(oxyde d'éthylène) de différentes longueurs et présentant différents types d'anions compensateurs. Contrairement à la plupart des polyélectrolytes précédemment étudiés en conduction, ces structures ont de bas Tg. Les propriétés de conduction des polycations en présence de sels ajoutés et solubilisés par les greffons POE seront présentées dans une seconde publication.

Résultats et Discussions

Synthèse

La méthode de polymérisation anionique dite polymérisation spontanée est très simple et bien que connue (13-15); elle n'a jamais été utilisée pour la synthèse de matériaux sauf dans notre laboratoire (14, 15). Le schéma chimique est le suivant :



La 4-vinylpyridine est à la fois le réactif et le solvant et la réaction se fait en tubes scellés pour éviter tout mécanisme radicalaire. Les polymères obtenus sont caractérisés par analyse élémentaire, RMN du proton et chromatographie sur gel (voir table 1). La nature de l'anion peut être variée soit en choisissant l'agent alkylant soit par échange ionique sur le polymère préparé. Nous avons étudié les anions Br^- , ClO_4^- et Ts^- (tosylate).

Polymères	4VP (ml)	PEO-R mol/l	temps h	rdt %	w% POE dans le monomère	GPC/DDL eau/acetonitrile/sel 75/25/0.2M	
						$M_w \times 10^4$	M_w/M_n
P4VP-164-Br	30	1.15	95	73	47.0	8.6	1.70
P4VP-164- ClO_4^a					44.5	"	"
P4VP-164-Ts	30	0.82	132	82	37.3	4.2	1.67
P4VP-350-Ts	50	0.29	168	91	55.9	4.9	1.10
P4VP-750-Ts	30	0.11	233	91	73.1	4.1	1.53
P4VP-2000-Ts	25	0.06	423	87	87.9	12.8	3.5

^a) préparé par échange d'ion à partir du P4VP-164-Br

Table 1 - Conditions de polymérisation and caractérisation des polymères

Transitions thermiques

Les transitions thermiques de ces polymères ont été étudiées par DSC. Le tableau 2 résume les transitions observées. Comme on pouvait s'y attendre, seul les échantillons comportant des chaînes POE longues ($M_w = 750$ et 2000) présentent une cristallinité. Le plus remarquable est cependant les faibles valeurs des T_g puisque la P4VP non quaternisée à une T_g de 140°C . Cette propriété est dû à l'effet "plastifiant" bien connu des chaînes pendantes (16, 17) qui augmente avec la longueur des chaînons comme on peut le vérifier avec nos polymères. Toutefois, il est remarquable de constater que les interactions ioniques n'interviennent pas ou peu dans nos structures, alors que les polyélectrolytes ont en général de ce fait des T_g élevées. Il est probable que la délocalisation électronique du noyau pyridinium est à l'origine de ces faibles interactions ioniques.

Polymères	T _g (°C)		T _m (°C)	
	début	milieu	début	max
P4VP-164-ClO ₄	-35	8 ± 5	-	-
P4VP-164-Br	-49	18 ± 5	-	-
P4VP-164-Ts	-40	5 ± 5	-	-
P4VP-350-Ts	-58	-36	-	-
P4VP-750-Ts	-63	-55	14.5	23.3
P4VP-2000-Ts	-60	-53	45.5	48.3

Table 2 : Températures de transition vitreuse (T_g) et températures de fusion (T_m) des polysels poly(4-vinylpyridinium). Vitesse de balayage: 20 K/min.

Outre ces propriétés remarquables, il faut aussi noter la bonne stabilité thermique de ces structures puisqu'elles sont stables en présence d'air jusqu'à 190°C.

Propriétés de conduction

Les conductivités ont été mesurées entre deux électrodes en platine à l'aide d'un pont Solartron 1260. Les films (0.2 mm d'épaisseur et 13 mm de diamètre) ont été préparés à partir de solutions dans l'acétonitrile et après un séchage soigné. Les diagrammes Cole-Cole obtenus sont tous exempts de distorsion et bien reproductibles sauf pour les échantillons cristallins pour lesquels on note une forte hystérèse cinétique près de la température de fusion.

Les figures 1 et 2 montrent respectivement les conductivités obtenues à différentes températures en fonction de la nature de l'anion compensateur et en fonction de la longueur des chaînes pendantes. Ces variations sont loin d'être linéaires ce qui démontre que la conductivité de ces systèmes est déterminée par la mobilité des chaînons polymère. Les valeurs de ces conductivités sont comparables à celles obtenues avec d'autres polyélectrolytes anioniques, mais sont plus élevées que celles des quelques polyélectrolytes cationiques étudiés précédemment (5, 11).

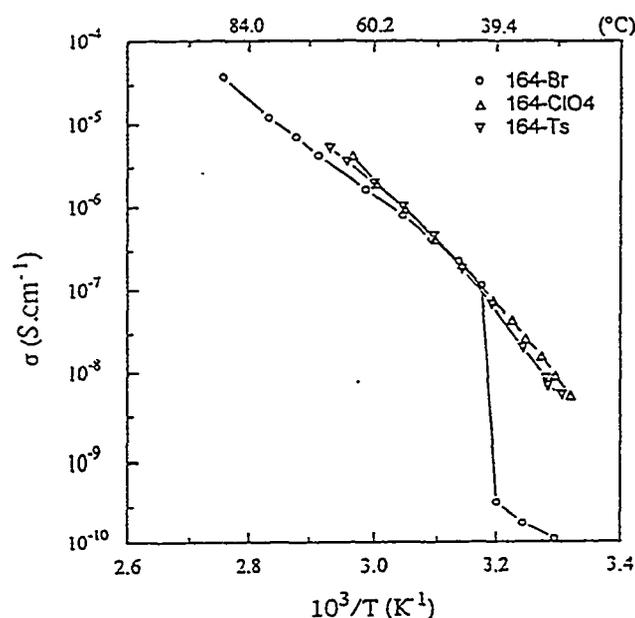


Figure 1 - Conductivités du polymère P4VP-164 comportant différents anions.

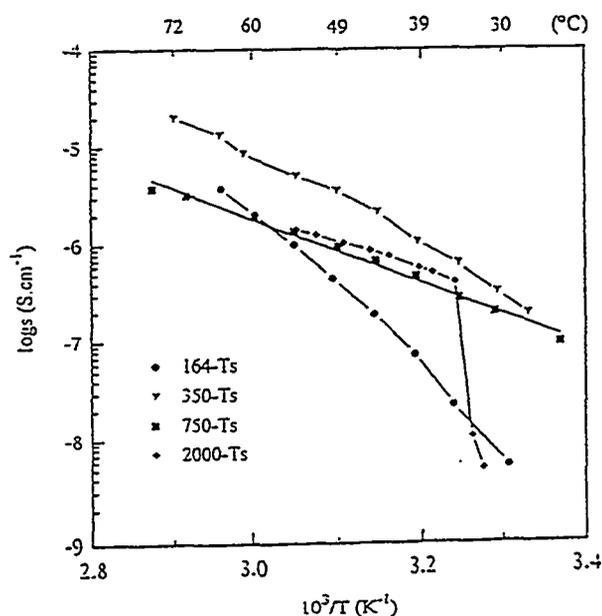


Figure 2 - Conductivités des polymères P4VP-tosylate comportant différentes longueurs de chaînes POE

On note (Figure 1) qu'à structure comparable, les conductivités sont quasiment indépendantes de la nature de l'anion, bien que celle-ci soit très différente. Ce résultat suggère que c'est la mobilité du cation fixé sur la chaîne qui détermine la conduction et que la formation des paires d'ions n'est pas trop influencée par l'encombrement stérique autour du cation pyridinium.

La figure 2 montre l'influence de la longueur des POE pendants pour les polysels tosylate. A basse température, la Tg des polymères a un effet marqué; la mobilité des chaînons et donc la conductivité augmentent quand la Tg diminue. Toutefois, l'effet s'inverse à haute température.

Pour mettre clairement en évidence l'influence de la densité de charge dans ces polymères, la figure 3 montre l'évolution des conductivités réduites (c'est à dire sans contribution des variations de volume libre) avec la teneur pondérale en anion tosylate de nos polymères. On constate, comme on pouvait s'y attendre que plus la densité de charge est élevée, plus la conductivité augmente. Ceci démontre que les pendentifs POE ne jouent que le rôle de plastifiant et n'ont pas interactions notables avec les ions tosylate et pyridinium. Ces chaînons ont pour seul effet apparent de rendre plus mobile le cation fixé.

Conclusion

Ces polyélectrolytes à cations fixes sont intéressants à plusieurs égards. De synthèse très simple, leur structure chimique peut être aisément variée pour contrôler leurs propriétés telles que leurs transitions thermiques. Ils sont très stables thermiquement et leur stabilité dimensionnelle peut être facilement contrôlée par l'introduction d'agent alkylant fonctionnel lors du procédé de synthèse.

En l'absence de sel ajouté, la mobilité ionique est contrôlée par la mobilité du cation fixé; cette mobilité étant facilitée par l'effet plastifiant des chaînes pendantes de POE qui ne participent pas directement à la conduction. Nous verrons que sous l'effet d'ajout de sel, solubilisé par les chaînons POE, les conductivités deviennent comparables à celles du POE pur à haute température et supérieures à basse température du fait de l'absence de cristallinité.

Remerciement

Les auteurs remercient tout particulièrement M. C. Blanck (I.C.S.-Strasbourg) pour son assistance technique.

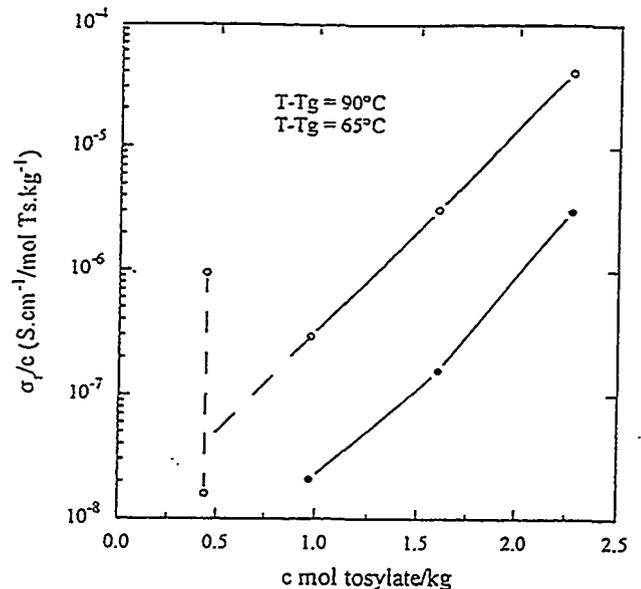


Figure 3 - Influence du contenu en anion tosylate sur la conductivité réduite à T-Tg fixe pour les P4VP-tosylate avec différents POE.

References

- 1 - C.A. Vincent, *Electrochimica Acta*, 40, 2035 (1995)
- 2 - M.C. Lonergan, D.F. Shriver and M.A. Ratner, *Electrochimica Acta*, 40, 2041 (1995)
- 3 - F.M. Gray, in "Solid Polymer Electrolytes", F. Gray Ed. VCH Publishers, Inc., New York, 1991
- 4 - D.J. Bannister, G.R. Davies, I.M. Ward and J.E. MacIntyre, *Polymer*, 25, 1291 (1984)
- 5 - L.C. Hardy and D.F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 3823 (1985)
- 6 - J.F. Lenest, A. Gandini, H. Cheradame and J.P. Cohen-Addad, *Polym. Commun.*, 28, 302 (1987)
- 7 - D.F. Shriver, *Macromolecules*, 21, 2299 (1988)
- 8 - E. Tsuchida, N. Kobayashi and H. Ohno, *Macromolecules*, 21, 96 (1988)
- 9 - E.A. Rietman and M.L. Kaplan, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 28, 187 (1990)
- 10 - S.S. Zhang and G.X. Wan, *J. Applied Polym. Sci.*, 48, 405 (1993)
- 11 - W.H. Meyer and L. Dominguez, in "Polymer Electrolyte Reviews-2", J.R. MacCallum and C.A. Vincent, Eds., Elsevier, London (1987), p. 191
- 12 - D. Benrabah, S. Sylla, F. Alloin, J-Y. Sanchez and M. Armand, *Electrochimica Acta*, 40, 2259 (1995)
- 13 - J.C. Salamone, B. Snider and W.L. Fitch, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, 9, 13 (1971)
- 14 - D. Navarro-Rodríguez, Y. Frère and Ph. Gramain, *Makromol. Chem.*, 192, 2975 (1991)
- 15 - C. Chovino, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg-France
- 16 - F. Yan, Ph. Dejardin, Y. Frère and Ph. Gramain, *Makromol. Chem.*, 191, 1209 (1990)
- 17 - F. Yan, Ph. Dejardin, Y. Frère and Ph. Gramain, *Makromol. Chem.*, 191, 1197 (1990)

INSERTION DU LITHIUM DANS LES OXYDES MIXTES DE V_2O_5 , $M_xV_2O_5$ (M=Fe, Cr, Al, La)

G. Grégoire*, **P. Soudan****, **B. Pecquenard***, **N. Baffier***, **J. Farcy****
et **J.P. Pereira-Ramos****

* *Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide (CNRS URA 1466), ENSCP
11, rue Pierre et Marie Curie - 75231 PARIS Cedex 05*

** *Laboratoire d'Electrochimie Catalyse et Synthèse Organique (CNRS UM 28)
2 rue Henri Dunant - 94320 THIAIS*

22

Dans l'optique de la mise au point de nouveaux matériaux susceptibles de jouer le rôle de cathodes rechargeables dans les générateurs électrochimiques au lithium, les recherches s'orientent vers l'amélioration des propriétés électrochimiques de matériaux à bas potentiel (≈ 3 volts) à base de MnO_2 ou de V_2O_5 . Parmi ces composés, V_2O_5 présente des potentialités intéressantes, mais une transformation structurale importante corrélée à une diminution notable de la conductivité intervient au-delà de l'insertion de 1 mole de lithium par V_2O_5 et limite la réversibilité du cyclage électrochimique. Ce travail montre qu'en dopant le pentoxyde de vanadium par un élément de transition trivalent M^{3+} (M=Fe, Al, Cr ou La), il est possible d'intercaler électrochimiquement une teneur en lithium plus importante, tout en améliorant la tenue en cyclage du matériau par rapport à celle de V_2O_5 pur.

Ces matériaux de formule $M_{0.11}V_2O_{5.16}$ sont obtenus par synthèse sol-gel. Les ions H_3O^+ contenus dans le xérogel de $V_2O_5 - V_2O_5, 1.6 H_2O$ – sont facilement échangeables par des ions M^{3+} en solution aqueuse. L'oxyde mixte final qui résulte d'un traitement thermique à $520^\circ C$ pendant 1 heure du xérogel échangé $M_{0.11}V_2O_5, n H_2O$, ne contient que des ions vanadium au degré d'oxydation +5 [1]. Sous forme de films, ces matériaux sont très fortement orientés (seules les raies de type 00l apparaissent sur le diagramme X) tandis que sous forme de poudres l'orientation préférentielle disparaît presque totalement (symétrie orthorhombique analogue à celle de l'oxyde V_2O_5). L'affinement de la structure par la méthode de Rietveld a été réalisée dans le cas du composé au fer $Fe_{0.11}V_2O_{5.16}$: il montre que le fer ne se situe pas entre les feuillets de V_2O_5 (comme dans la plupart des cations dans les composés monoinsérés $M_xV_2O_5$) mais dans le plan des feuillets, localisé entre 4 atomes d'oxygène [2].

L'étude électrochimique du composé au fer a montré qu'il s'agit bien d'un oxyde mixte dont le comportement est voisin de celui de V_2O_5 . Ses propriétés électrochimiques (bilans faradiques, potentiels de décharge, transport d'ions Li^+ dans l'oxyde) rendent bien compte de cette nouvelle structure.

La capacité faradique maximale est de l'ordre de 2 F/mole dans le cas des composés contenant du fer, du chrome et de l'aluminium, tandis que le composé au lanthane se distingue par une capacité faradique plus faible de l'ordre de 1.7 F/mole.

L'évolution structurale du composé au fer a pu être suivie au cours de l'insertion chimique du lithium grâce à la synthèse par réduction par le butyllithium des composés $Li_xFe_{0.11}V_2O_{5.16}$ ($0 < x < 2$) [3]. Globalement, il apparaît la même succession des phases α , ϵ , δ et γ que pour les composés $Li_xV_2O_5$ mais avec un retard à l'apparition de celles-ci. La phase γ , notamment, impliquée dans les problèmes de rechargeabilité pour $x > 1$ qui apparaît aux environs de 1 mole de lithium pour V_2O_5 , n'apparaît que vers 1.6 mole de lithium pour le composé au fer. On montre que c'est l'existence de chaînes $(Fe-O)_n$ orientées perpendiculairement aux feuillets $(V_2O_5)_n$ de la structure qui, en rigidifiant celle-ci, retarde l'apparition de la phase γ .

Références :

[1] S. Maingot et al., *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993) L58.

[2] S. Maingot et al., *J. of Power Sources*, **54**, 342 (1995).

[3] B. Pecquenard, Thèse de doctorat, Université Paris VI (1995).

RESEAUX INTERPENETRES CONDUCTEURS IONIQUES POUR GENERATEURS AU LITHIUM

M. Grosz¹, S. Boileau¹, P. Guégan², H. Cheradame², et A. Deshayes³.

¹Collège de France*, 11 place M. Berthelot, 75231 Paris Cédex 05

²L.P.C.B. CNRS, 2 rue H. Dunant, BP 28, 94320 Thiais

³F.T. CNET, 38 av. du Général Leclerc, 91131 Issy-les-Moulineaux Cédex

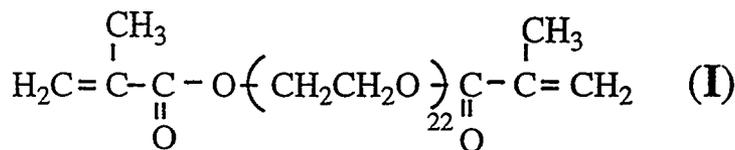
20

INTRODUCTION

Les complexes du polyoxyde d'éthylène, POE, avec les sels alcalins inorganiques ont été largement étudiés en vue de leur application potentielle en tant qu'électrolytes pour batteries à l'état solide^{1,2}. Afin d'augmenter la conductivité, des structures moins cristallines que celle du POE linéaire, et caractérisées par des mouvements de chaînes plus importants, ce qui favorise le transport ionique à travers la matrice polymère ont été envisagées³⁻⁹. Plusieurs réseaux de POE à motifs siloxane ont été préparés car les polysiloxanes ont des températures de transition vitreuse, T_v , très basses, caractéristique connue pour favoriser la conductivité ionique. Cependant, certains de ces réseaux contiennent des liaisons Si-O-C entre les segments polysiloxane et polyéther¹⁰⁻¹², qui sont sensibles à l'hydrolyse. Afin de résoudre ce problème, des réseaux de POE à liaisons Si-C ont été préparés par un procédé sol-gel qui met en jeu l'hydrolyse de fonctions $\text{Si}(\text{OR})_n$ ¹³⁻¹⁵. Des réseaux bien définis ont été obtenus par hydrosilylation de POE α,ω -diallyliques avec des agents de réticulation tétra ou trifonctionnels tels que D_4H , $\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{H})_4$ ou $\text{MeSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})_3$ ^{7-9,16}. Les valeurs de T_v de ces réseaux sont proches de celle du POE linéaire, ou même inférieures, ce qui indique que les noeuds siloxane, très souples et apolaires, ne modifient pas de façon notable la dynamique locale du POE. Ce fait a été confirmé par des études de RMN ¹³C faites à des températures bien supérieures à T_v sur des réseaux de POE à noeuds cyclosiloxane¹⁷. De plus, les conductivités maximales de ces réseaux chargés avec LiClO_4 sont parmi les valeurs les plus élevées mesurées jusqu'ici ($\sigma=4.10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C pour $23 < O/\text{Li} < 27$). Ceci nous a conduit à préparer de nouveaux systèmes polymères sous forme de réseaux interpénétrés, RIP, à base de POE et de polysiloxane porteur de greffons de POE.

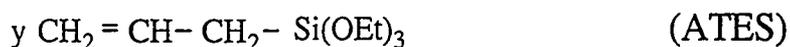
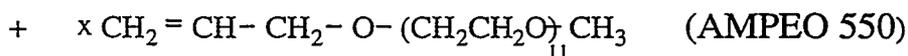
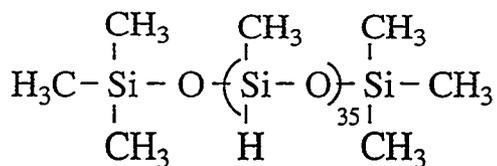
Les RIP sont une combinaison de polymères réticulés liés entre eux par des enchevêtrements permanents¹⁸. Grâce à leur configuration entrelacée, l'état de séparation de phase obtenu à la fin de leur synthèse est figé de telle façon que leurs propriétés ne sont pas modifiées par le vieillissement. Cette structure est bien adaptée pour combiner des paires de polymères fortement incompatibles. Seuls quelques exemples de RIP contenant des polymères à base de polysiloxanes sont mentionnés dans la littérature¹⁹. Aucun exemple de RIP à base de polydiméthylsiloxane, PDMS, et de POE n'a été examiné, à notre connaissance. La méthode séquentielle in-situ qui a été appliquée avec succès à la synthèse de RIP à base de polysiloxane et de polycarbonate de bis allyléthylène glycol²⁰ a été étendue à des RIP POE/polysiloxanes. Les polysiloxanes porteurs de greffons POE qui jouent le rôle d'agents compatibilisants et de greffons $-\text{Si}(\text{OEt})_3$ réticulables à la température ordinaire ont été mélangés avec du bis méthacrylate de polyéthylène glycol, BMPEG, et de l'AIBN. Après formation du premier réseau à la température ordinaire avec le dilaurate de dibutylétain, DBTDL, comme catalyseur, la réticulation du BMPEG a été obtenue en élevant la température du mélange jusqu'à 60°C. Les semi-RIP ont été préparés en formant les réseaux de POE en présence de polysiloxanes porteurs de greffons de POE seulement. Les résultats concernant la préparation de tels réseaux et leur comportement comme électrolytes polymères solides sont présentés dans cet article.

PARTIE EXPERIMENTALE

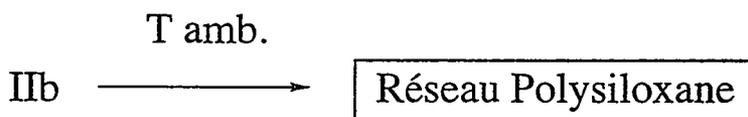
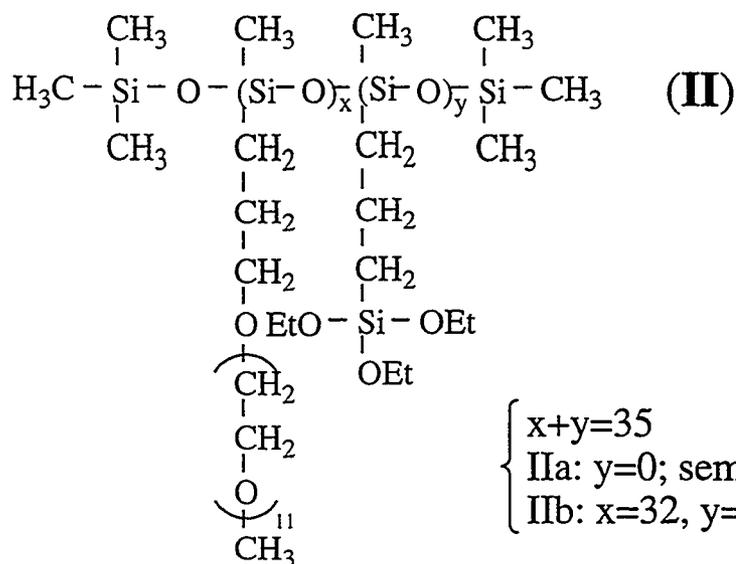


AIBN 60°C

réseau POE



Pt₀ cat. 60°C
toluène sec N₂



DBTDL

Schéma 1: Synthèse des RIP POE/Polysiloxanes

Le bis méthacrylate de polyéthylène glycol 1000, BMPEG, (Polyscience), le polyméthylhydrogénosiloxane, PMHS:DPn=35, (Merck), l' α -hydroxy, ω -méthoxy POE 550 (Janssen), l'allyltriéthoxysilane, ATEs, (ABCR), l'AIBN, (Fluka), le dilaurate de dibutylétain, DBTDL, (Merck), le complexe: divinyltétraméthylidisiloxane / platine, PCO72, (ABCR), et le bistrifluorométhanesulfonimide de lithium (CF₃SO₂)₂NLi, LiTFSI, (3M), ont été utilisés sans purification particulière. Le bromure d'allyle (Aldrich), a été distillé avant d'être mis en présence de l' α -hydroxy, ω -méthoxy POE 550 et de la soude en pastilles, dans des conditions de catalyse par transfert de phase, afin de former l' α -allyloxy, ω -méthoxy POE 550²¹.

Les précurseurs IIa et IIb (schéma 1) ont été préparés par hydrosilylation de l'AMPOE 550 et de l'ATEs (dans le cas de IIb, avec un rapport massique $m_{\text{ATEs}} / (m_{\text{ATEs}} + m_{\text{AMPOE}}) = 0.08$), avec le PMHS, à 60°C dans du toluène sec, avec le catalyseur au platine ($[\text{CH}=\text{CH}_2]/[\text{SiH}] = 1.2$; $[\text{Pt}]/[\text{SiH}] = 5.10^{-4}$). Après disparition de la bande IR de la liaison Si-H à 2160 cm⁻¹, les polymères ont été récupérés par précipitation dans un mélange THF-hexane puis séchés sous vide (rendement=80%). La caractérisation de Ia par RMN ¹H a montré que 85% des liaisons SiH ont été modifiées par les greffons POE. Dans le cas de IIb, 92% des liaisons Si-H ont été modifiées par l'AMPOE et l'ATEs.

Les semi-IPN ont été synthétisés en chauffant des mélanges de différentes compositions de I et IIa dans du toluène sec ($(m_I + m_{\text{IIa}}) / (m_I + m_{\text{IIa}} + m_{\text{toluène}}) = 0.78$), à 60°C pendant 15 h., en présence d'une quantité catalytique d'AIBN ($m_{\text{AIBN}} / m_I = 2\%$). Les semi-IPN ont été récupérés par simple évaporation du solvant sous vide. Un mélange 50/50 (en poids) de I et IIb avec du DBTDL ($m_{\text{DBTDL}} / m_{\text{IIb}} = 2\%$), et de l'AIBN ($m_{\text{AIBN}} / m_I = 2\%$) dans du toluène sec ($(m_I + m_{\text{IIb}}) / (m_I + m_{\text{IIb}} + m_{\text{toluène}}) = 0.78$) a d'abord été laissé à la température ordinaire pendant 16 h. afin d'obtenir la formation du réseau polysiloxane par réaction des groupements -Si(OEt)₃. Le réseau POE a été formé dans une seconde étape en chauffant le mélange à 60°C pendant 24 h. Le RIP a été récupéré par évaporation du solvant. L'extraction du RIP par CH₂Cl₂ dans un Soxhlet pendant 24 h. et l'analyse par RMN ¹H des extractibles ont montré que ceux-ci représentent 25% en poids du RIP et qu'ils sont principalement constitués de IIb (le temps de réaction doit être optimisé). Les mesures de DSC et de conductivité ionique ont été réalisées sur le matériau non extrait.

Tous les réseaux ont été préparés sous la forme de membranes de 2 mm d'épaisseur qui ont été chargées avec du LiTFSI. Plusieurs gouttes d'une solution d'acétonitrile saturée en sel ont été déposées sur les membranes et la concentration en sel a été mesurée par pesée après séchage. Les mesures de DSC ont été faites sur un appareil d'analyse thermique de type Setaram DSC92 dans un domaine de températures allant de -130 à 100°C (vitesse de chauffage: 20°C/mn) selon une technique déjà décrite²². Les mesures de conductivité ont été effectuées sur un Analyseur de Réponse en Fréquence de type Solartron Schlumberger 1255 HF équipé d'une Interface Electrochimique 1286, sur une gamme de fréquences de 1MHz à 1Hz, dans un domaine de températures comprises entre 25 à 120°C, sous vide, en utilisant la méthode de l'impédance complexe. Les détails expérimentaux ont déjà été publiés^{22,23}.

RESULTATS ET DISCUSSION

Propriétés thermiques

Les variations de la température de transition vitreuse, T_v, des différents réseaux de POE contenant des unités siloxane en fonction du pourcentage massique de siloxane sont représentées sur la figure 1. R1, R2 et R3 sont des réseaux de POE préparés à partir de l' α,ω -diallyl POE 1000 réticulé par D4H, Si(OSiMe₂H)₄ et MeSi(OSiMe₂H)₃ respectivement^{9,21}. La T_v décroît linéairement lorsque le pourcentage massique de siloxane dans les semi-IPN augmente. L'intersection de cette droite avec l'axe des y correspond à la valeur de T_v obtenue pour le réseau POE1000 simple formé à partir de I²⁴. Pour le même pourcentage en siloxane, le RIP a une T_v supérieure à celle du semi-RIP correspondant car les mouvements des chaînes souples de polysiloxane sont limités par la réticulation. Les semi-RIP sont des matériaux semi-cristallins qui deviennent amorphes une fois chargés avec un sel de lithium tandis que le RIP est amorphe même non chargé.

Une augmentation de T_v est observée lorsque la concentration en sel croît dans ces réseaux selon la relation suivante: $1/T_v = 1/T_{v0} - a [\text{LiTFSI}]$. Les valeurs des pentes, a , sont égales à 0.2 pour le RIP 50/50; 0.25 et 0.29 $\text{l.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour les semi-RIP 50/50 et 70/30 (POE/Polysiloxane) respectivement. Elles sont plus proches des valeurs obtenues pour les réseaux de POE 1000 contenant des noeuds uréthane polaires¹⁶ ($a = 0.27 \text{ l.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) que de celles déterminées dans le cas de noeuds siloxane apolaires⁹ ($a = 0.4 \text{ l.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Ce comportement pourrait s'expliquer par des interactions du sel de lithium non seulement avec les unités oxyéthylène mais également avec les fonctions ester des noeuds du POE.

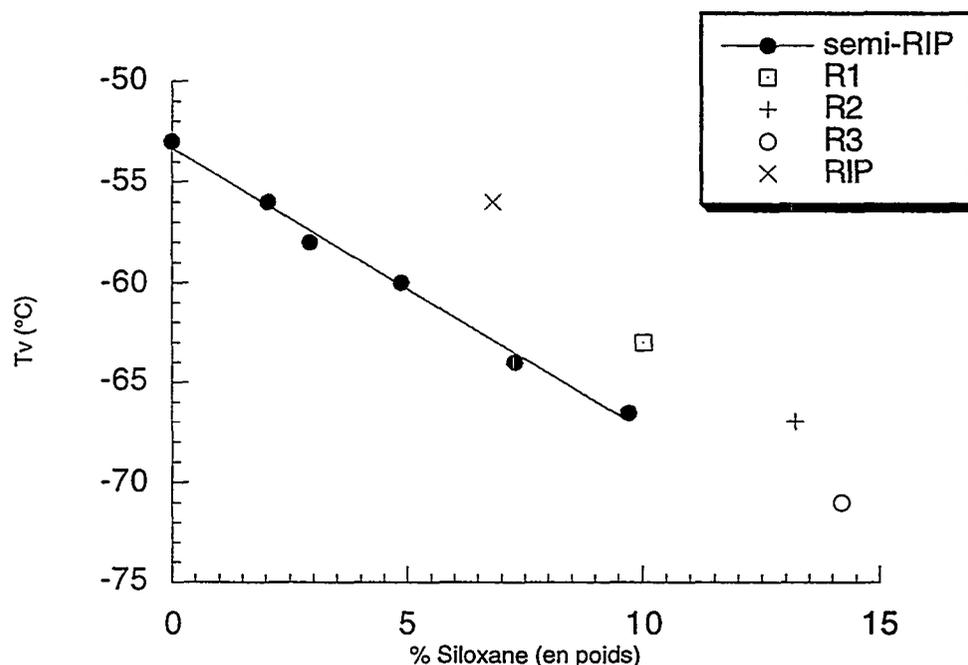


Figure 1: Variations de T_v des différents réseaux à base de POE et d'unités siloxane en fonction du pourcentage massique de siloxane

Mesures de conductivité

Les conductivités maximales sont observées en traçant $\log \sigma = f([\text{LiTFSI}])$ pour une température donnée. Les valeurs de σ_{\max} à 25°C sont regroupées dans le tableau 1. Elle sont presque les mêmes pour tous les réseaux contenant des unités siloxy et sont parmi les valeurs les plus élevées observées jusqu'à présent. Il est important de remarquer qu'elles sont supérieures à celles mesurées pour le réseau de POE à base de I²⁴ ainsi que pour le réseau de POE à noeuds uréthane¹⁶. Quelle que soit la concentration en sel (0.2 à 1 mol.l^{-1}) et quelle que soit la température (25 à 120°C) on observe:

$$\sigma_{\text{semi-RIP 50/50}} > \sigma_{\text{semi-RIP 70/30}} = \sigma_{\text{RIP 50/50}}$$

Les tracés de $\log \sigma$ en fonction de $\log([\text{LiTFSI}])$ à $T - T_v = \text{cte}$ sont des droites dont la pente dépend de la nature et du nombre de porteurs de charges. Elle est proche de 0.5 pour le semi-RIP 50/50 comme pour R1, R2 et R3⁹. Dans ces réseaux le sel se comporte comme un électrolyte faible tandis qu'une pente proche de 1 est observée pour les autres RIP, comme dans le cas des réseaux de POE à noeuds polaires, ce qui indique que le sel est principalement sous la forme de quadrupôles¹⁵. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le semi-RIP 70/30 ne contient pas autant d'unités siloxane que le semi-RIP 50/50 et que la mobilité des chaînes de polysiloxane est plus faible dans le RIP 50/50 que dans le semi-RIP correspondant.

Tableau 1: Conductivités maximales des réseaux de POE 1000 à 25°C.

Réseau	Sel	σ_{\max} à 25°C (S.cm ⁻¹)	O/Li
PEO ^a	LiClO ₄	2.10 ⁻⁶	20 à 40
semi-RIP (70/30)	LiTFSI	1.10 ⁻⁵	37
semi-RIP (50/50)	LiTFSI	2.5.10 ⁻⁵	25 à 50
RIP (50/50)	LiTFSI	1.10 ⁻⁵	38
R1 ^b	LiClO ₄	2.10 ⁻⁵	53
R2 ^b	LiClO ₄	4.10 ⁻⁵	23
R3 ^b	LiClO ₄	4.10 ⁻⁵	27

^a Réseau à base de PEGDM²⁴; ^b agents réticulants: D₄H (R1), Si(OSiMe₂H)₄ (R2), MeSi(OSiMe₂H)₃⁹.

En conclusion, des membranes ont été préparées en chargeant de nouveaux RIP et semi-RIP à base de POE et de polysiloxane avec un sel de lithium (LiTFSI). Les conductivités ioniques de ces systèmes ($\sigma = 2.10^{-5}$ S.cm⁻¹) sont parmi les valeurs les plus élevées observées jusqu'ici. Les meilleurs candidats pour des applications d'électrolytes polymères semblent être les semi-RIP.

Références

* Laboratoire de Chimie Macromoléculaire associé au CNRS: URA 24.

1. P. V. Wright, *Br. Polym. J.*, **7**, 319, 1975.
2. M. B. Armand; J. M. Chabagno; N. J. Duclot, *Fast Ion Transport in Solids*; P. Vashishta; J. N. Mundy; G. K. Shenoy, Eds.; North Holland, 1979; pp.131-136.
3. J.-F. Le Nest; A. Gandini; C. Schoenenberger, *Trends Polym. Sci.*, **2**, 432, 1994 et réf. incluses.
4. Z. Florjanczyk; W. Krawiec; M. Siekierski, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **33**, 629, 1995.
5. D. W. Kim; J. K. Park; H. W. Rhee; H. D. Kim, *Polym. J.*, **26**, 993, 1994.
6. F. Alloin; J.-Y. Sanchez; M. Armand, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 7, 1994.
7. L. Lestel; S. Boileau; H. Cheradame, dans *Second International Symposium on Polymer Electrolytes*; Scrosati, B. Ed., Elsevier, 1990, pp.143-151.
8. L. Lestel; H. Cheradame; S. Boileau, *Polymer*, **31**, 1154, 1990
9. P. Guégan; L. Lestel; D. Teyssié; S. Boileau; H. Cheradame; *Polym. Prep.*, **34** (1), 209, 1993.
10. D. Fish; I. M. Khan; J. Smid, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 115, 1986.
11. R. Spindler; D. F. Shriver; *Macromolecules*, **21**, 648, 1988.
12. C. Johnstone; A. Hooper; R. A. Pethrick, *Eur. Polym. J.*, **26**, 987, 1990.
13. K. J. Adamic; S. G. Greenbaum; M. C. Wintergill; J. F. Fontanella, *J. Appl. Phys.*, **60**, 1342, 1986.
14. M. Fujita; K. Honda, *Polym. Commun.*, **30**, 200, 1989.
15. H. Cheradame; F. Desbat; P. Mercier-Niddam; S. Boileau, dans *Solid State Ionics III*; G.-A. Nazri; J.-M. Tarascon; M. Armand, Eds; M.R.S., vol. 293, 1992; pp. 123-134.
16. J.-F. Le Nest; A. Gandini, *Polym. Bull.*, **21**, 347, 1989.
17. L. Lestel; P. Guégan; S. Boileau; H. Cheradame; F. Lauprêtre, *Macromolecules*, **25**, 6024, 1992.
18. L. H. Sperling, *Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials*; 1981, New-York, Plenum Press.
19. X. W. He; J. M. Widmaier; J. E. Herz; G. C. Meyer, dans *Advances in Interpenetrating Polymer Networks*; D. Klempner; K. C. Frisch Eds.; Technomic, vol. IV, 1994, pp. 321-356.
20. R. Ben Khalifa; Thèse de Doctorat, Univ. P. et M. Curie, Paris 6, 1994.
21. P. Guégan; Thèse de Doctorat, Univ. P. et M. Curie, Paris 6, 1992.

22. J.-F. Le Nest; A. Gandini; H. Cheradame; J.-P. Cohen-Addad, Macromolecules, 21, 1117, 1988.
23. A. Killis; J.-F. Le Nest; H. Cheradame; A. Gandini, Makromol. Chem., 183, 2835, 1982.
24. E. Gournay; Thèse de Docteur-Ingénieur, Univ. Grenoble, 1984

OXYDES MIXTES AMORPHES A BASE DE VANADIUM COMME ELECTRODES NEGATIVES DE BATTERIES AU LITHIUM

D. Guyomard, F. Leroux, C. Sigala, A. Le Gal La Salle et Y. Piffard

Laboratoire de Chimie des solides, Institut des Matériaux de Nantes
2, rue de la Houssinière, 44072 Nantes Cedex 03, FRANCE

90

INTRODUCTION

L'annonce récente (avril 96), par la société japonaise Fuji Photo Film Co., du développement et de la production de nouvelles batteries ion-Li plus performantes et moins dangereuses, utilisant une électrode négative à base d'oxyde d'étain, suscite un regain d'intérêt pour de nouveaux oxydes "insérant" le lithium à bas potentiel.

Un matériau de négative doit présenter une grande capacité réversible à bas potentiel, une faible perte de capacité au premier cycle et une bonne cyclabilité sur plusieurs centaines de cycles. Il est difficile de trouver des composés réunissant ces trois qualités. Certains matériaux carbonés (1) et des alliages multimétalliques (2), présentent de très grandes capacités (600 à 900Ah/kg) à bas potentiel ($\leq 0,5V$ vs Li), mais les premiers subissent généralement une importante perte de capacité au premier cycle tandis que les seconds ont une cyclabilité médiocre. Des composés lithiés, tels que les nitrures $Li_{3-x}M_xN$ (avec $M = Co, Ni$ et Cu) ont de bonnes performances mais présentent l'inconvénient d'être sensibles à l'air (3). Le meilleur compromis se rencontre dans les graphites dont la capacité réversible est d'environ 400Ah/kg à 0,15V vs Li, et la perte de capacité au premier cycle de l'ordre de 7% (4).

Des oxydes tels que WO_2 (5-7), MoO_2 (7), TiO_2 (8), $Li_4Ti_5O_{12}$ (9), Nb_2O_5 (10) et $Li_6Fe_2O_3$ (11-13) ont généralement des capacités assez faibles (< 200 Ah/kg) et des potentiels moyens compris entre 1,0 et 1,6V (vs Li) pour les oxydes de départ (W, Mo, Ti et Nb), ou proche de 0,1V (vs Li) pour les composés réduits ($Li_6Fe_2O_3$).

Dans ce qui suit sont présentés nos résultats récents sur deux nouvelles familles d'oxydes amorphes de formulation Li_xMVO_4 ($1 < x < 8$; $M = Ni, Co, Zn, Cd$) et $M'V_2O_{6+\delta}$ ($0,5 < \delta < 1$; $M' = Mn, Co$).

SYNTHESE DES MATERIAUX

Les oxydes amorphes Li_xMVO_4 (14-15) sont synthétisés en deux étapes: l'une chimique par voie sèche à 500°C à l'air conduisant aux précurseurs cristallisés $LiMVO_4$, l'autre électrochimique correspondant à l'insertion de lithium dans ces matériaux pour donner les composés amorphes Li_xMVO_4 ($6 < x < 8$). La synthèse des composés $M'V_2O_{6+\delta}$ (16) a lieu en trois étapes: précipitation en solution à température ambiante d'un précurseur cristallisé de formulation: $M'V_2O_6 \cdot 4H_2O$, ozonolyse de ce précurseur à température inférieure à 100°C, pour obtenir un matériau amorphe de formulation $M'V_2O_{6+\delta} \cdot nH_2O$ ($0,5 < \delta < 1$, δ dépend de la température d'ozonolyse), et déshydratation irréversible de ce matériau à 200°C pendant 5 heures.

ETUDES ELECTROCHIMIQUES

Les études électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un équipement de type "Mac-Pile" (Biologic, Claix, France).

L'insertion de Li dans les précurseurs cristallisés LiMVO_4 est effectuée en mode potentiodynamique à faible vitesse de balayage. Les caractéristiques courant-potential observées au cours des cycles décharge-charge successifs, pour $M=\text{Co}$, sont représentées sur la figure 1. La première décharge est différente des suivantes qui sont, elles, identiques. Elle correspond à la transformation irréversible du précurseur en un matériau lithié amorphe contenant près de 8 Li par groupement formulaire. Tous les matériaux conduisent à des formulations proches de Li_8MVO_4 en fin de décharge, et 5 à 6 Li (par groupement formulaire) sont réversiblement extraits au cours de la charge.

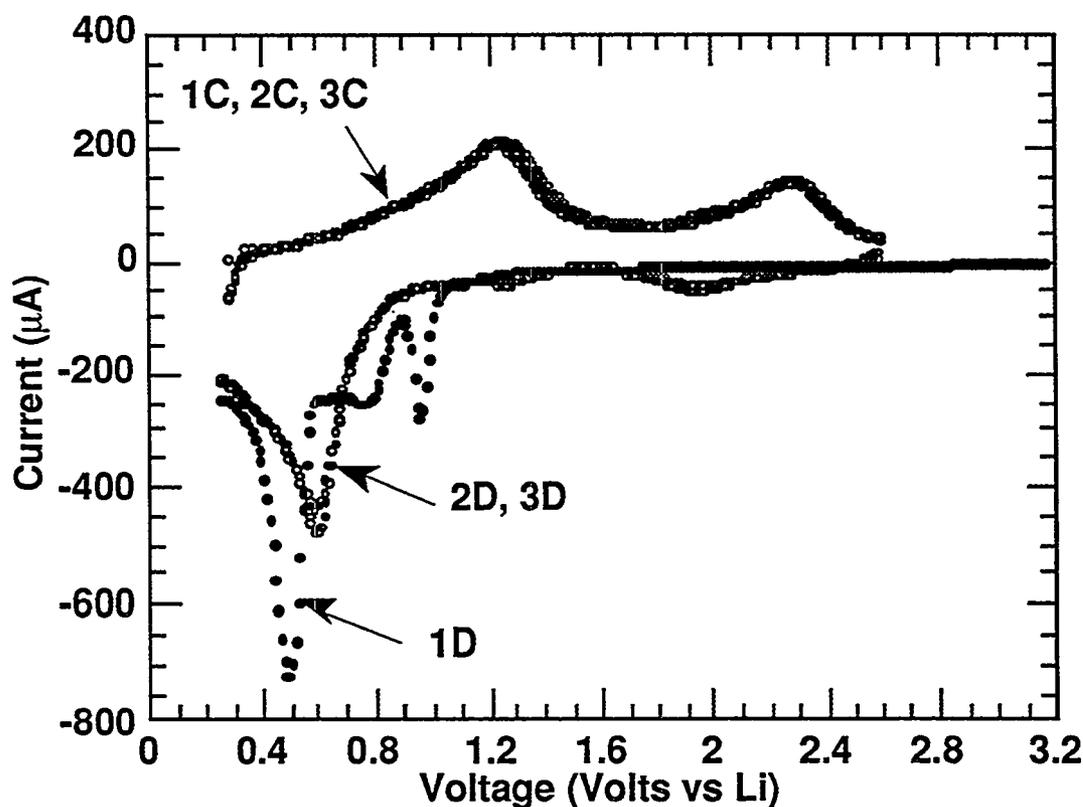


Figure 1. Courbes I-V obtenues pour des électrodes composites ($\text{LiCoVO}_4 + 10\%$ de noir de carbone) aux 3 premiers cycles entre 0,25V et 2,6V à 50mV/h.

Contre toute attente, la première insertion de Li dans les composés $\text{M}'\text{V}_2\text{O}_{6+8}$ n'intervient pas avant 1,7V (vs Li), comme le montre la courbe chronopotentiométrique relative au composé $\text{MnV}_2\text{O}_{6,96}$ (figure 2). Les courbes de première et seconde décharges jusqu'à 10mV présentent des formes similaires, suggérant l'existence d'une transformation pratiquement réversible au cours de la première décharge. La capacité réversible du composé $\text{MnV}_2\text{O}_{6,96}$ correspond à environ 10 Li par groupement formulaire.

Les composés amorphes Li_xMVO_4 et $\text{M}'\text{V}_2\text{O}_{6+8}$ présentent des capacités initiales supérieures à 800Ah/kg ou 3500Ah/l (soit 4,7 fois celle du graphite) à des potentiels moyens de l'ordre de 1V vs Li. La

cyclabilité de ces matériaux a été étudiée sur plus de 100 cycles en mode galvanostatique entre 10mV et 3,9V, à des vitesses de cyclages compatibles avec l'application ($>C/10$). L'étude indique que la capacité réversible décroît au cours des premières dizaines de cycles, augmente ensuite pour se stabiliser, après environ 100 cycles, à des valeurs comprises entre 400 et 800 Ah/kg selon les matériaux. Un tel comportement n'est pas clairement compris; il pourrait résulter d'une sorte de broyage électrochimique des particules des matériaux étudiés, conduisant à des grains de plus en plus fins, et en conséquence favorable à la cinétique d'ensemble des processus électrochimiques (17).

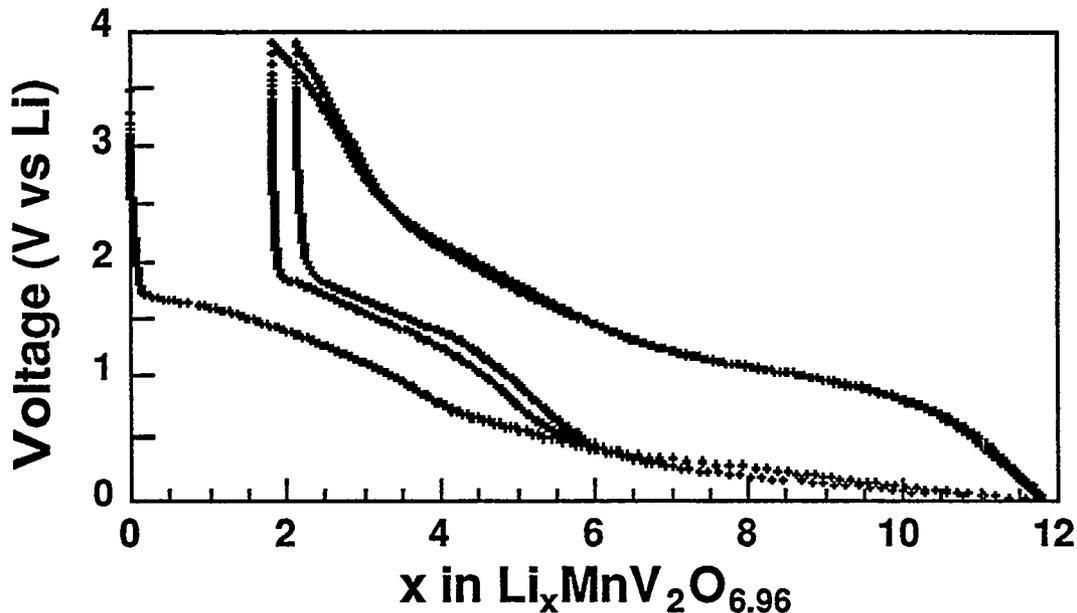


Figure 2. Courbes V-x intrinsèques (contribution du noir de carbone déduite) pour le composé $MnV_2O_{6.96}$

CARACTERISATION DES MATERIAUX LITHIÉS

En fin de décharge, les matériaux présentent des compositions proches de Li_8MVO_4 et $Li_{12}M'V_2O_{6+8}$. Le nombre d'atomes de lithium insérés dans ces composés implique la réduction des éléments de transition à des degrés d'oxydation formels proches de zéro; la réversibilité du processus pose donc d'intéressantes questions d'ordre fondamental quant à la structure locale des matériaux lithiés et au degré d'oxydation des éléments de transition, auxquelles des techniques comme l'EXAFS, le XANES et l'EELS sont susceptibles d'apporter des éléments de réponse.

Le degré d'oxydation et l'environnement local du Ni, dans des échantillons Li_xNiVO_4 correspondant à diverses valeurs de x ($1 \leq x \leq 8$), ont été étudiés par XANES (seuil K) et EELS (raies $L_{2,3}$). Les spectres présentent de telles similitudes qu'il semble, qualitativement, que le Ni n'est pratiquement pas affecté par le processus électrochimique. Concernant le V, des études analogues mettent en évidence d'importantes évolutions de l'environnement et du degré d'oxydation en fonction de la teneur en Li. Sur le spectre XANES, l'intensité du pic de préseuil diminue considérablement dès l'insertion du premier Li

(par groupement formulaire) traduisant un changement de la coordinence du V qui de tétraédrique devient vraisemblablement octaédrique, en raison de la réduction de ce cation. Cette réduction se poursuit quand x augmente comme le montre le déplacement du seuil d'absorption vers les basses énergies. Les mesures d'EELS mettent en évidence une évolution sensible de la position en énergie du seuil L_3 du V en fonction de x. Cette position a été comparée à celle observée pour des composés standards (18) afin de déterminer le degré d'oxydation moyen du V dans les divers échantillons. Ce dernier diminue quand x augmente pour atteindre 2,8 quand $x=8$.

Pour les composés $Li_xMnV_2O_{6,96}$, les spectres XANES au seuil K du Mn montrent que l'intensité du pic de préseuil ne varie pratiquement pas et demeure faible, indiquant ainsi que le polyèdre de coordination autour du Mn reste vraisemblablement octaédrique. L'analyse des spectres EXAFS révèle quant à elle une augmentation des distances Mn-O dès le début de l'insertion de Li, en accord avec une réduction du Mn^{4+} que confirme l'étude par EELS montrant que le Mn devient essentiellement Mn^{2+} au cours de la première décharge. Cette réduction n'est pas réversible et au terme du premier cycle décharge-charge le matériau contient des quantités pratiquement comparables de Mn^{2+} et Mn^{3+} .

L'analyse du spectre EXAFS du composé amorphe $MnV_2O_{6,96}$ a permis de mettre en évidence la coordinence 5 du V avec 3 types de distances V-O, coordinence analogue à celle rencontrée dans le précurseur cristallisé $MnV_2O_6 \cdot 4H_2O$. Dans les composés lithiés $Li_xMnV_2O_{6,96}$, on n'observe plus qu'un seul type de distance V-O; dès le début de l'insertion de Li la coordinence du V passe de 5 à 6 et la distance V-O augmente avec x. Ces évolutions sont en accord avec une réduction du V^{5+} . Corrélativement, les spectres XANES montrent que l'intensité du pic de préseuil diminue fortement, traduisant ainsi l'occupation d'un site plus symétrique, vraisemblablement octaédrique. Lors de la charge, l'analyse des spectres EXAFS traduit une diminution des distances V-O consécutive à une réoxydation du V; au terme du premier cycle décharge-charge le V retrouve le degré d'oxydation +5 et adopte alors une coordinence tétraédrique. Ces résultats sont confirmés par l'EELS pour le degré d'oxydation et par les spectres XANES sur lesquels on observe un pic de préseuil très intense dans le cas du V tétraédrique.

APPROCHE DU TRANSFERT DE CHARGE DU Li VERS LA MATRICE HOTE DANS LES MATERIAUX LITHIES

Soit α un coefficient dont la détermination permettra d'apprécier l'évolution du transfert de charge du lithium vers la matrice hôte dans les différents composés Li_xMVO_4 et $Li_xMnV_2O_{6,96}$.

Pour chaque teneur en lithium, x, le coefficient α a été déterminé de deux manières différentes :

- la première s'appuie sur l'écriture d'une équation d'électroneutralité dans laquelle la charge du lithium est $(1-\alpha)$, celle de l'oxygène -2 et celle des cations de transition assimilée à leurs degrés d'oxydation obtenus par les mesures EELS,

- la seconde s'appuie sur une étude du seuil K du lithium par EELS. Des travaux antérieurs ont montré que la corrélation du déplacement chimique mesuré par perte d'énergie, avec le degré d'oxydation de l'élément sondé, pouvait être étendue au cas du lithium (19). En conséquence, α a été déterminé à

partir d'une mesure directe de l'énergie du seuil K du lithium en considérant arbitrairement que cette énergie correspondait à $\alpha=0$ pour le lithium métallique et à $\alpha=1$ pour Li_2S .

Cette étude a été réalisée pour les deux familles de composés, dans le domaine de composition où le processus d'insertion est réversible. Elle fait apparaître une évolution du coefficient α traduisant une nette diminution du transfert électronique du lithium vers la matrice hôte quand x augmente.

Références

- 1 - J.R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu and J.S. Xue, *Science*, 270, 1995, 570.
- 2 - J. Yang, M. Winter, and J.O. Besenhard, 10th International Conference on Solid State Ionics, Singapore, Dec 3-8, 1995, Abstract p. 288. To be published in *J. Power Sources*, 1996.
- 3 - T. Shodai, S. Okada, S.I. Tobishima and J.I. Yamaki, 10th International Conference on Solid State Ionics, Singapore, Dec 3-8, 1995, Abstract p. 193. To be published in *J. Power Sources*, 1996.
- 4 - D. Guyomard and J.M. Tarascon, *Solid State Ionics*, 69, 1994, 222
- 5 - B. Di Pietro, M. Patriarca, B. Scrosati, *Synthetic Metals*, 5, 1982, 1.
- 6 - J.J. Auborn, Y.L. Barberio, *J. Electrochem. Soc.*, 134, 1987, 638.
- 7 - K.M. Abraham, D.M. Pasquariello, E.B. Willstaed, G.F. McAndrews, *Proceedings Symposium: "Primary and Secondary Ambient Temperature Lithium Batteries"*, J.P. Gabano, Z. Takehara, B. Bro, Eds, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, Vol. 88-6, 1988, p. 668.
- 8 - S.Y. Huang, L. Kavan, I. Exnar and M.Gratzel, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1995, L142.
- 9 - T. Ohzuku and A. Ueda, *Solid State Ionics*, 69, 1994, 201.
- 10 - N. Kumagai, I. Ishiyama and K. Tanno, *J. Power Sources*, 20, 1987, 193.
- 11 - S. Morzilli, B. Scrosati, F. Sgarlata, *Electrochim. Acta*, 30, 1985, 1271.
- 12 - M.M. Thackeray, W.L.F. David and J.B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, 17, 1982, 785.
- 13 - K. M. Abraham, D.M. Pasquariello and E.B. Willstaedt, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 1990, 743.
- 14 - C. Sigala, D. Guyomard, Y. Piffard et M. Tournoux, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 320, série IIb, 523-529, 1995.
- 15 - D. Guyomard, C. Sigala, A. Le Gal La Salle and Y. Piffard, *J. Power Sources* (acceptée).
- 16 - Y. Piffard, F. Leroux, D. Guyomard, J. -L. Mansot and M. Tournoux, *J. Power Sources* (acceptée).
- 17 - J.M. Tarascon, communication privée.
- 18 - W.G. Waddington, P. Rez, J.P. Grant and C.J. Humphreys, *Phys. Rev. B*, 34, 1986, 1467.
- 19 - J.L. Mansot, C. Auriel, J. Wery and A. Meershaut, *Proceedings of SFME conference*, Lyon, France, 1993.

MICROACCUMULATEURS ULTRA MINCES AU LITHIUM PERFORMANCES ET APPLICATIONS

M. Martin et J.P. Terrat
Hydromécanique et frottement (HEF)
ZI Sud
Rue Benoît Fourneyron
42166 ANDREZIEUX BOUTHEON CEDEX FRANCE

A. Levasseur, P. Vinatier and G. Meunier
Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux
(ICMCB - UPR 9048 du CNRS)
Ecole Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux
BP 108 33402 TALENCE CEDEX

La miniaturisation des systèmes s'accompagne nécessairement de celle des sources d'énergie servant à les alimenter.

Les cartes à puces ou à piste magnétique, les marqueurs (tags), les étiquettes électroniques sont en plein développement. Des microaccumulateurs ultraminces (épaisseur inférieure à 0.2 mm) intégrés à ces objets pourraient permettre une alimentation électrique efficace de ces objets.

Une cellule élémentaire (épaisseur 10 μm) se compose :

- d'un collecteur de courant,
- d'une oxysulfure de titane comme électrode positive,
- d'un verre à base de borate de lithium comme électrolyte,
- du lithium comme électrode négative.

Une encapsulation efficace est bien sûr nécessaire.

Les performances d'une cellule élémentaire sont :

- 100 à 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ en continu,
- 0,5 à 1 mA/cm^2 (possible en régime pulsé),
- plus de 1000 cycles,
- OCV : 2,6 V,
- tension moyenne de décharge : 2,3 V

Des prototypes de microaccumulateurs sont actuellement fabriqués par la société HEF.

LiPF₆. SYNTHÈSE ET STABILITÉ DANS LES MÉLANGES EC/DMC ET PC/DMC.

Régine NAEJUS (*), Robert COUDERT (*), Patrick WILLMANN (+) et Daniel LEMORDANT (*).

(*) *Laboratoire P.I.M.I.R. EA 1711 .UFR Sciences et Techniques. Avenue Monge. 37200-TOURS.*

(+) *C.N.E.S. 18 Avenue E.Belin.31055- TOULOUSE Cédex.*

I. Introduction

La technologie des générateurs électrochimiques rechargeables au lithium a été récemment résumée par S.MEGAHED et B.SCROSATI (¹). Elle repose sur l'existence de lithium métal ou d'une source d'ion lithium à l'anode, d'un électrolyte conducteur à base d'un sel de lithium, d'un matériau cathodique accepteur d'ions lithium.

La solution électrolytique peut être un solvant aprotique liquide associé à divers sels de lithium comme dans le cas des piles (²), des électrolytes solides (³), ou le compromis entre les deux, qui sont des gels ou des membranes polymériques (⁴). Dans ce cas les sels de lithium sont piégés dans des hauts polymères de type polyéthylèneoxyde (PEO) (⁵), polyacrylonitrile (PAN) (^{6,7}), polyméthacrylate de méthyle (PMMA) (⁸) ou fluorure de polyvinylidène (PVDF) (⁹).

L'inconvénient majeur de ces électrolytes est leur faible conductivité à température ambiante, en particulier pour les systèmes à base de PEO. Récemment D.PERAMUNAGE et coll (⁷) y ont remédié en introduisant des mélanges ternaires de solvants aprotiques comme plastifiants du polyacrylonitrile, à base de [propylène carbonate (PC), éthylène carbonate (EC), butylène carbonate (BC)] ou [PC, EC, 3-méthyl 2-oxazolidinone (MEOX)].

Les solutés sont des sels de lithium tels que LiClO₄, LiCF₃SO₃, LiCF₃SO₂, LiN(CF₃SO₂)₂, mais surtout LiAsF₆ qui conduit au meilleur rendement en cyclage du lithium lorsqu'il est utilisé à 1,5 mol.L⁻¹ dans les carbonates d'éthylène ou de propylène (⁹). Le caractère très toxique de ce sel et l'instabilité de AsF₆⁻ face au PC, au THF et au méthyl 2-THF (^{10,11}) interdisent de l'utiliser à grande échelle.

L'hexafluorophosphate de lithium a donc été préconisé et utilisé (^{12,13}) comme sel de remplacement de LiAsF₆ toxique et des perchlorates (dont LiClO₄) explosifs. LiPF₆ commercial est un produit coûteux car il fait intervenir PF₅ dans sa synthèse, et de pureté inégale, ce qui nécessite de le purifier avant utilisation par le procédé de WIESBOECK et coll (^{14,15}), qui fait intervenir un solvate d'acétonitrile. L'objectif de ce travail a donc été de mettre au point une nouvelle méthode de synthèse de ce sel et de vérifier sa stabilité vis-à-vis des solvants carbonatés: carbonate d'éthylène (EC), carbonate de propylène (PC), diméthylcarbonate (DMC), sous forme de mélanges binaires EC/DMC et PC/DMC dont les proportions ont été préalablement optimisées (¹⁶).

II. Techniques expérimentales.

1) Produits.

L'acide hexafluorophosphorique (HPF₆ ≈ 65%) utilisé est un produit Fluka. La pyridine (99+%), le lithium en cylindres (99,9 %), le butyllithium (1,6 mol.L⁻¹ dans l'hexane), le tert-butyllithium (1,7 mol.L⁻¹ dans le pentane) et l'hydroxyde de lithium ont pour origine Aldrich.

2) Appareillage.

Le contrôle analytique de LiPF₆ et des intermédiaires de synthèse:

C₅H₅NHPF₆ et Li(C₅H₅N)PF₆ a été effectué par:

- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier avec l'appareil NICOLET IRFT 205. Les spectres sont effectués dans le domaine 4000-400 cm^{-1} avec des pastilles de KBr;
- Spectroscopie RAMAN à Transformée de Fourier. Les analyses sont effectuées directement sur les poudres avec le spectromètre RAMAN, TF BRUKER dans le domaine 3500-50 cm^{-1} ;
- Spectroscopie UV-VISIBLE. Elle a été réalisée sur le spectromètre PERKIN-ELMER. Lambda 2S;
- Résonance Magnétique Nucléaire : RMN du proton (^1H). Les spectres sont enregistrés sur BRUKER AC 200 (200 MHz) sur des échantillons en solution dans l'acétone deutérée avec CDCl_3 en référence interne;
- Analyses centésimales. Les analyses ont été effectuées par le Service Central d'Analyses du CNRS (VERNAISON).

III. Résultats et discussion

1) Synthèse de LiPF_6

1-1) Introduction

Historiquement W.LANGE et E.MULLER (¹⁷) ont effectué les premiers la synthèse en milieu aqueux d'une série de sels alcalins contenant l'ion PF_6^- à partir de HPF_6 , à l'exception de LiPF_6 . Dans ce cas les auteurs constatent qu'un excès de lithine et de produits secondaires empêchent d'isoler LiPF_6 . Récemment SYED MOHAMED et coll (¹⁸) indiquent qu'ils n'ont pas réussi à isoler LiPF_6 en traitant en milieu aqueux $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHPF}_6$ par LiOH .

En milieu non aqueux la synthèse de LiPF_6 fait intervenir PF_5 et LiF en présence de HF anhydre (¹⁹). Le produit isolé présente un excès de LiF et de LiHF_2 . Actuellement la meilleure méthode consiste à faire réagir PF_5 et LiF entre -40 et -80°C dans l'acétonitrile. LiPF_6 est alors régénéré sous vide via le complexe d'hexafluorophosphate de tétraacétonitrilolithium formé : $\text{Li}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ (^{14,15}). Ce procédé permet également de purifier LiPF_6 obtenu par d'autres voies de synthèse. En partant des résultats de DAVIDSON ET GARG (²⁰) qui ont établi la composition de HPF_6 commercial : HPF_6 65%, H_2O 21%, HF 6%, $(\text{HPO}_2\text{F}_2 + \text{H}_2\text{PO}_3\text{F} + \text{H}_3\text{PO}_4)$ 8%, nous avons réexaminé la synthèse de LiPF_6 en milieu aqueux, afin de comprendre l'origine de l'excès de Li^+ et des sous produits.

1-2) Résultats

La courbe du dosage conductimétrique de HPF_6 par LiOH (figure 1) met en évidence deux équivalences V_1 et V_2 . Le domaine où la pente est négative, limité par V_1 , correspond à l'acide fort HPF_6 . Les acides faibles cités précédemment sont dosés à l'équivalence V_2 . La différence $V_2 - V_1$ correspond à l'excès de LiOH nécessaire pour la neutralisation totale du produit commercial. Ce résultat, qui explique l'excès de Li^+ et la présence de sous produits de synthèse, a été vérifié quantitativement par dosage du lithium sur le résidu d'évaporation. L'ion Li^+ , très solvaté dans l'eau, a d'autre part une taille très petite par rapport à PF_6^- , ce qui explique qu'il ne cristallise pas dans ce milieu, contrairement aux autres sels alcalins de PF_6^- (¹⁷).

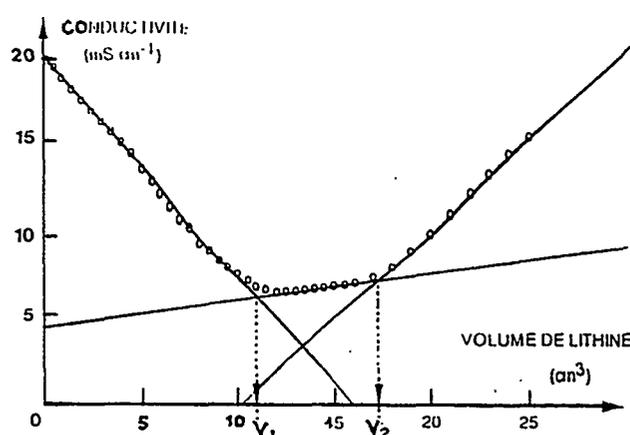


Figure 1. Dosage conductimétrique de HPF_6 par LiOH .

1-2-1) LiPF₆ à partir de HPF₆ et de LiOH

La neutralisation de HPF₆ par LiOH a été effectuée de façon optimisée à l'équivalence V₁ dans trois milieux différents : eau (a), éthanol absolu (b), acétonitrile (c). Les solvants et les acides faibles volatils sont éliminés par évaporation dans les deux premiers cas. L'existence d'un composé sublimé, sous forme de poudre blanche (F = 30°C), à forte odeur d'acide, est mis en évidence lors de l'évaporation de l'eau. Il pourrait s'agir de [H₃O⁺, PF₆⁻ HF 4H₂O] cité dans la littérature, produit qui fond à 31°C et qui se sublime. La concentration de la solution précipite Li(CH₃CN)₄PF₆ dans la méthode à l'acétonitrile, il suffit d'enlever CH₃CN sous vide.

L'analyse de LiPF₆ ainsi obtenu montre, qu'il ne présente plus d'excès de lithine, que dans (a) il y a environ 3% d'eau résiduelle, que la purification par CH₃CN est nécessaire pour (a) et (b). Les rendements sont respectivement de 64% (a), 54% (b) et 90% (c). Le spectre IR présente les deux bandes de vibration actives : ν (P-F) = 785 épaulée à 830 cm⁻¹ et 478 cm⁻¹, de même que la bande de combinaison de ν (P-F) à 1643 cm⁻¹. Le spectre Raman présente trois bandes de vibration actives à 409 ; 491 et 672 cm⁻¹. Ces résultats sont comparables à ceux de SHURVELL⁽²¹⁾ obtenus pour NaPF₆ et KPF₆.

1-2-2) LiPF₆ à partir de C₅H₅NHPF₆

SYED MOHAMED et coll⁽¹⁸⁾ ont montré que C₅H₅NHPF₆ échange facilement son cation en solution aqueuse avec Na⁺, NH₄⁺ et K⁺. Par action de la base correspondante sur ce sel, ils isolent une série d'hexafluorophosphates métalliques, à l'exception de LiPF₆. D'où l'idée de faire l'échange de C₅H₅NH⁺ par Li⁺ en milieu non aqueux. Ces auteurs font la synthèse de C₅H₅NHPF₆ en faisant réagir PX₅ (X = Cl, Br) sur C₅H₅NHF(HF)₅, lui même obtenu par action de HF anhydre sur la pyridine à -80°C. Nous avons effectué la synthèse de ce sel par neutralisation de HPF₆ commercial avec la pyridine dans les conditions fixées par le dosage conductimétrique. Il est isolé du milieu par filtration. Le rendement global après trois recristallisations dans EtOH absolu et séchage à l'étuve à 110°C a été de 67%. L'analyse en IR est en parfait accord avec celle de SYED MOHAMED et coll⁽¹⁸⁾. Les bandes à 3334, 3207, 3152, 3120 sont attribuées aux fréquences ν (N-H) et δ (N-H), celles à 1642, 1613, 1545, 1492,9 sont relatives au cycle pyridinium et celles à 830 et 558 correspondent à ν et δ (P-F). L'analyse centésimale (tableau I) confirme la structure, de même que le spectre de RMN (¹H) qui présente un singulet élargi à δ = 11,7 ppm, qui correspond à 1H attribué à NH. La bande d'absorption Raman à 1008,6 cm⁻¹ est aussi caractéristique de NH. La réaction d'échange de C₅H₅NH⁺ par Li⁺ a été effectuée par différentes méthodes représentées à la figure 2.

Tableau I. Analyse centésimale de C₅H₅NHPF₆ (M = 225,07 g/mol).

	C %	N %	F %	P %
valeurs obtenues	26,67	6,11	45,90	13,50
valeurs calculées	26,68	6,22	50,64	13,76

Tableau II. Analyses centésimales du complexe Li(C₅H₅N)PF₆. ([1] est relatif à CH₃OLi et [2] à C₂H₅OLi dans la synthèse).

	C %	F %	P %	Li %
[1]	22,61	49,41	12,70	3,90
[2]	22,00	49,37	12,85	3,50
calculé	26,00	49,34	13,41	3,00

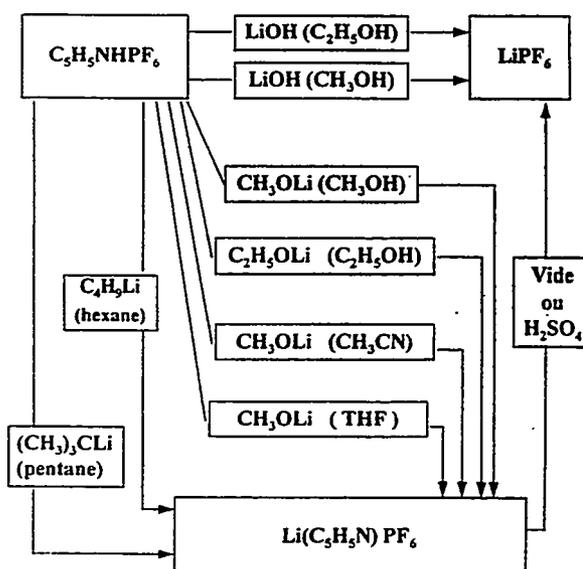


Figure 2. Echange de C₅H₅NH⁺ par Li⁺.

Dans ce schéma on constate que LiPF_6 a pu être obtenu soit directement par neutralisation en milieu alcoolique de $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHPF}_6$ par LiOH ou soit par l'intermédiaire du solvate $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{PF}_6$. Ce solvate est obtenu par action d'un alcoolate de lithium dans l'alcool correspondant, en milieu CH_3CN ou THF, ou en traitant $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHPF}_6$ par le butyl ou le tert-butyllithium.

Sa structure a été confirmée par RMN (^1H), où l'on constate la disparition du singulet à 11,7 ppm (NH), par analyse centésimale et absorption atomique (tableau II). LiPF_6 est obtenu par décomposition sous vide du solvate ou par précipitation de sulfate de pyridinium en milieu aprotique. Les rendements obtenus sont de l'ordre de 90% sauf dans le dernier cas où il y a une coprécipitation de sulfate de lithium. Le spectre IR de LiPF_6 ainsi obtenu (figure 3) présente les deux bandes actives de PF_6^- : $\nu(\text{P-F}) = 833 \text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{P-F}) = 559 \text{ cm}^{-1}$, très proches d'un LiPF_6 commercial purifié (831 et 561 cm^{-1}) et des résultats de SHURVELL ⁽²¹⁾ pour NaPF_6 (830 et 552 cm^{-1}), et la bande de combinaison à 1633 cm^{-1} .

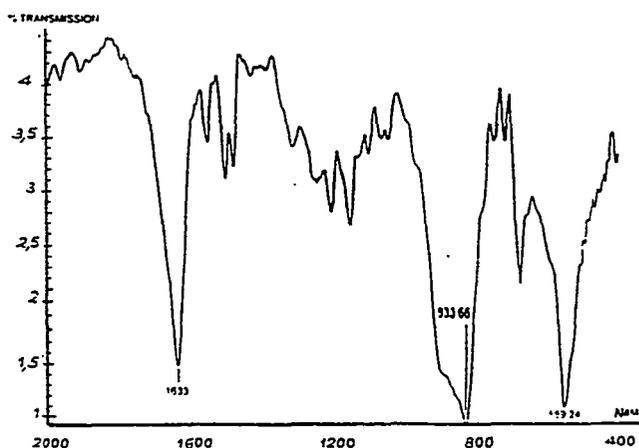


Figure 3. Spectre IR de LiPF_6

2) Stabilité de LiPF_6 dans les mélanges EC/DMC et PC/DMC.

2-1) Introduction

La réalisation d'un accumulateur au lithium suppose que les différents composants de la solution électrolytique soient chimiquement inertes entre eux. Or récemment M.ABRAHAM ⁽²²⁾ a montré que LiAsF_6 pouvait réagir sur l'éther en raison de la présence de AsF_5 , jusqu'à la formation d'éthylène, de HASF_6 et de $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OAsF}_4$. On a pensé que par analogie, LiPF_6 étant en équilibre dès la température ambiante avec PF_5 et LiF , ce sel pourrait engendrer le même type de réactions que LiAsF_6 . Nous avons donc vérifié la stabilité des mélanges EC/DMC (60/40) et PC/DMC (60/40) en présence de LiPF_6 .

2-2) Résultats

L'étude a été conduite par spectroscopie UV-Visible et IR sur des solutions de LiPF_6 10^{-2} , 5×10^{-2} , $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ dans EC/DMC et PC/DMC, les solvants purs et leurs mélanges servant de témoins, conservés à l'abri de la lumière pendant trois mois en tubes scellés. Au bout de ce temps, on a constaté que la solution avec PC/DMC et LiPF_6 $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ était devenue jaune, et présentait un maximum d'absorption à 444 nm ($\text{DO} = 1,7$). Cette coloration deviendra progressivement brune, de plus en plus foncée, tandis qu'un dépôt blanc était apparu dans le culot des tubes. Le même phénomène apparaîtra beaucoup plus tard pour la solution $5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et dans le mélange EC/DMC et LiPF_6 $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

L'analyse des bandes d'absorption IR montre que les solvants PC, EC, DMC se comportent comme s'ils étaient purs dans les mélanges PC/DMC et EC/DMC. En effet chaque spectre est sensiblement la somme de ceux des solvants purs. L'analyse du culot dans le cas de PC/DMC + LiPF_6 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, révèle que celui-ci ne contient que des bandes du PC à l'exception de celle à 1824 cm^{-1} , donnée à 1820 cm^{-1} dans la littérature ⁽²³⁾ pour les carbonates cycliques à cinq liaisons. Ceci laisse à penser que la molécule de PC a été rompue pour

conduire à une forme polymérisée dont le DMC est exclu. Les bandes observées dans le culot de la solution EC/DMC + LiPF₆ 0,1 mol.L⁻¹ sont attribuées de la même façon à l'EC, mais cette fois avec des traces de DMC. La nature de ces deux dépôts est qualitativement différente puisque le premier est soluble dans l'acétone et le second dans l'eau, l'inverse n'étant pas vrai.

L'addition de LiPF₆ dans les mélanges de solvants PC/DMC et EC/DMC entraîne donc la dégradation des deux carbonates cycliques. La coupure du PC s'opère rapidement, elle intervient en moins de huit heures à une température 75 ≤ t °C ≤ 100 en présence de LiPF₆ 0,25 mol.L⁻¹. Cette réaction chimique non photochimique est attribuée à PF₆⁻, puisqu'elle a lieu mais de façon beaucoup plus lente avec NaPF₆.

III. Conclusion

Deux méthodes de synthèse de LiPF₆ faisant appel à HPF₆ ont été proposées dans ce travail. La première fait intervenir la neutralisation directe de cet acide commercial dans des proportions optimisées, par LiOH, en milieu aqueux, alcoolique ou acétonitrile. Dans la seconde, LiPF₆ est obtenu à partir d'hexafluorophosphate de pyridinium fabriqué à partir de HPF₆ par un protocole opératoire nouveau et très simple. Ce dernier associé à la réaction d'échange de C₅H₅NH⁺ par Li⁺ en milieu non aqueux constituent des procédés innovants de synthèse (²⁴). Il a été également établi que LiPF₆ dégrade les solvants carbonatés cycliques. Ce phénomène est accentué à la fois par l'augmentation de sa concentration et de la température.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) S.MEGAHED et B.SCROSATI
The Electrochemical Society Interface, p.34 (1995).
- 2) C.A.VINCENT, F.BONIMO, M.LAZZARI et B.SCROSATI
Dans *Modern Batteries*. E.ARNOLD Ed.London (1984).
- 3) K.SHAHI, J.B.WAGNER et B.B.OWENS
Dans *Lithium Batteries*, J.P.GABANO Ed., Acad.Press, N.Y.London, p.75 (1983).
- 4) M.B.ARMAND et J.M.CHABAGNO
Elsevier North Holland, Amsterdam Ed., p.131 (1979).
- 5) C.A.VINCENT
Prog. Solid State Chem., 17, 145 (1987).
- 6) K.M.ABRAHAM
Dans *Applications of Electroactive Polymers*, B.SCROSATI Editeur, Chapman et Hall, London, p.75 (1993).
- 7) D.PERAMUNAGE, D.M.PASQUARIELLO et K.M.ABRAHAM
J.Electrochem.Soc., 142, 1789 (1995).
- 8) G.B.APPETECCHI, F.CROCE et B.SCROSATI
Electrochimica Acta, 40, 991 (1995).

- 9) C.SCHMUTZ, J.M.TARASCON, A.S.GOZDZ, P.C.WARREN et F.K.SHOKOOHI
Dans *Rechargeable Lithium and Lithium-Ion Batteries*.
S.MEGAHED, B.M.BARNETT et L.XIE Ed., PV 94-28, p.330 (1994).
- 10) M.ODZIEMKOWSKI et D.E.IRISH
J.Electrochem.Soc., 139, 3063 (1992).
- 11) V.R.KOCH
J.Electrochem.Soc., 126, 181 (1979).
- 12) N.TAKAMI et T.OHSAKI
J.Electrochem. Soc., 139, 1849 (1992).
- 13) C.FRINGANT, A.TRANCHANT et R.MESSINA
Electrochimica Acta, 40(4), 513 (1995).
- 14) R.A.WIESBOECK
U.S.Patent n°3654330 (1972).
- 15) R.A.WIESBOECK
U.S.Patent n°3907977 (1975).
- 16) R.NAEJUS
Thèse de doctorat de l'université de Tours, Tours, 25/10/1996.
- 17) W.LANGE et E.MULLER
Ber., 63B, 1058 (1930).
- 18) K.SYED MOHAMED, D.K.PADMA, R.G.KALBANDKERI et A.R.VASUDEVA MURTHY
J.Fluorine Chem., 23, 509 (1983).
- 19) R.D.KEMMIT, D.R.RUSSEL et D.W.A.SHARP
J.Chem.Soc., 4408 (1963).
- 20) D.W.DAVIDSON et S.K.GARG
Can.J.Chem., 50, 3515 (1972).
- 21) H.F.SHURVELL
Can.Spectrosc., 12, 156 (1967).
- 22) K.M.ABRAHAM
J.Power Sources, 14, 179 (1985).
- 23) H.WILLIAMS et I.FLEMING
Spectroscopic Methods in Organic Chemistry. Mc.Graw Hill Ed., p 51 (1989).
- 24) P.WILLMANN, R.NAEJUS, R.COUDERT et D.LEMORDANT
brevet Français n° 9607623 (19/06/1996)
« Solvate d'hexafluorophosphate de lithium et de pyridine, sa préparation et procédé de préparation d'hexafluorophosphate de lithium utilisant ce solvate ».

UNE APPROCHE FONDAMENTALE POUR MIEUX COMPRENDRE LES MECANISMES D'INSERTION DU LITHIUM DANS LES MATERIAUX D'ELECTRODES

Josette Olivier-Fourcade, Cyril Branci, Joël Sarradin et Jean-Claude Jumas

*Laboratoire de Physicochimie de la Matière Condensée (UMR 5617 CNRS)
Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc
Case Courrier 003, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5*

03

Résumé

L'obtention de batteries à base de matériaux de faible coût, ne contenant pas d'éléments toxiques, rechargeables et présentant une capacité massique élevée constitue toujours un objectif d'actualité lié au développement des piles au lithium. Les modifications morphologiques et structurales intervenant dans les matériaux d'électrodes lors des cycles charge/décharge ne doivent pas entraîner une décroissance des caractéristiques électrochimiques affectant la cyclabilité de la batterie. Aussi, les structures hôtes choisies constituant les électrodes doivent être suffisamment déformables mais néanmoins rester suffisamment stables pour accepter les contraintes liées à l'intercalation et à la désintercalation du lithium (absorption/extraction d'ions et d'électrons).

L'originalité de notre démarche consiste à essayer de relier les mécanismes d'insertion du lithium (occupation des sites, modes de réduction du réseau) à la nature des atomes et de la liaison chimique (covalence et ionicité) pour expliquer certaines caractéristiques (capacité massique, mobilité des ions et des électrons, cyclabilité). Cette approche est développée sur des composés modèles sulfurés bidimensionnels cristallisés (type CdI_2) et vitreux à large distance interfeuillet et tridimensionnels spinelles à grand nombre de sites vacants. La méthode s'appuie d'une part sur une corrélation étude expérimentale (XAFS, DX, Mössbauer, XPS)/étude théorique (calculs des structures électroniques en Liaisons Fortes et LDA) et d'autre part sur les caractéristiques électroniques et électrochimiques. Le modèle proposé doit permettre d'améliorer les matériaux de façon prédictive (type de substitution par exemple) ou encore d'imaginer de nouveaux matériaux.

Introduction

Le matériau d'électrodes à ions lithium doit successivement insérer et désinsérer des ions Li^+ et leurs électrons et constitue ainsi un système Redox uniphasé. Pour caractériser ce matériau il est donc nécessaire:

- de déterminer la structure du composé hôte avant insertion, puis établir la relation avec son potentiel, sa capacité d'insertion et sa conductivité;
- d'analyser les modifications entraînées par l'insertion de $n \text{Li}^+ + n e$ au niveau de la structure atomique et de la structure électronique;
- d'établir les conséquences au niveau de l'échange électronique et de la réversibilité.

Les matériaux hôtes étudiés peuvent être divisés en deux grandes familles: les "ioniques" plus généralement cathodiques et les "covalents" plus généralement anodiques. On peut les définir par un certain nombre de caractéristiques atomiques et électroniques qui sont rassemblées dans le Tableau I.

Pour établir le lien structure \Leftrightarrow propriété il est important de représenter l'arrangement structural par sa structure électronique (schématiquement Bande de Valence/Gap/Bande de Conduction pour les covalents, Etats Pleins/Etats Vides pour les ioniques) afin d'analyser les conséquences des perturbations. Pour les quantifier il est nécessaire d'établir une bonne correspondance expériences \Leftrightarrow calculs. C'est ici que commence la difficulté car les matériaux sont complexes. Cette complexité, située à plusieurs niveaux, est définie schématiquement dans le Tableau II.

SYSTEMES COVALENTS	SYSTEMES IONIQUES
Arrangement de molécules	Empilement compact d'ions
Covalence des liaisons	Charge des atomes
Unité de valence	Valences mixtes
Modification de réseau	Conservation du réseau
Coordinations complexes	Coordinations simples
Caractère ionique des perturbations	Caractère covalent des perturbations
Modulation du gap	Etats dans le gap
Migrations de sites	Changement d'état d'oxydation
PHOTOCONDUCTIVITE TRANSPARENCE	SYSTEMES ELECTROCHROMES
MATERIAUX D'ELECTRODES	MATERIAUX D'ELECTRODES

Tableau I

COMPLEXITE	
ATOMIQUE	ELECTRONIQUE
Symétrie	Etats de valence
Nombre d'atomes/maille	Etats de spin
Désordre - local (distribution de sites) ou - global (réseau-amorphisation)	Covalence Localisation
Instabilités Transition ordre-désordre Transition vitreuse	Instabilités Transition de spin Transitions magnétiques Valences mixtes

Tableau II

Objectifs

Il est donc essentiel de mettre au point une "méthode d'étude" des matériaux complexes [1] très schématique dont l'objectif consiste à établir la relation structure \Leftrightarrow propriété à partir d'une corrélation structure locale \Leftrightarrow structure globale, atomique (sites et réseau) et électronique (densités d'états partielles et

totales). Il s'agira ensuite de traduire cette relation en terme de concepts chimiques représentatifs de la nature des liaisons afin de maîtriser la synthèse.

Démarche

Les matériaux sont constitués par une association d'atomes chacun ayant un noyau et des électrons de coeur qui leur sont spécifiques et des électrons de valence qui assurent la cohésion du réseau. Ce sont les modifications de ces derniers qui auront des conséquences sur les propriétés. Mais ces modifications affecteront aussi les niveaux de coeur (électroniques ou nucléaires). Les méthodes expérimentales choisies vont permettre d'étudier les modifications de la structure électronique du matériau soit directement soit indirectement par analyse des perturbations créées sur les niveaux de coeur. Les techniques choisies et leurs spécificités sont résumées dans le Tableau III.

STRUCTURE ELECTRONIQUE	STRUCTURE ATOMIQUE
<p align="center">Densité d'états totale</p> <ul style="list-style-type: none"> - états pleins (BV): XPS-calculs - états vides (BC): calculs 	<p align="center">Structure globale: réseau</p> <p align="center">Diffractions X et N</p>
<p align="center">Densités d'états partielles</p> <ul style="list-style-type: none"> - états pleins: XES-calculs - états vides: XANES-calculs - gaps: absorption IR-calculs 	<p align="center">Structure locale: motif</p> <ul style="list-style-type: none"> - coordination: DX et N, EXAFS, Mössbauer, RMN - charge: XPS - états d'oxydation: Mössbauer, XANES, RMN

Tableau III

Moyens

L'originalité de la méthode consiste à étudier le même phénomène à l'aide de plusieurs techniques afin de rendre la méthode applicable au plus grand nombre de matériaux complexes. En effet l'établissement de relations quantifiées entre techniques permet de sélectionner les techniques les mieux adaptées au matériau étudié. Par exemple la spectrométrie Mössbauer est une technique puissante mais limitée par le nombre de noyaux susceptibles d'être étudiés. Les corrélations Mössbauer-absorption X-calculs [2], Mössbauer-photoémission-calculs [3] permettent d'identifier certains phénomènes comme l'activité de paire, les états d'oxydation en l'absence de spectrométrie Mössbauer très performante dans ce domaine.

L'étude de la liaison chimique passe aussi par le calcul de la structure électronique des matériaux. On distingue deux types de méthodes: i) ab-initio où aucun paramètre n'est introduit selon le composé étudié; ii) empirique ou semi-empirique où il y a possibilité d'ajuster les paramètres (énergies atomiques, interactions, etc...) suivant le cas étudié. Les méthodes ab-initio ont l'inconvénient d'être rapidement quasi impossible à mettre en oeuvre. L'idée générale est d'allier ces deux types de méthodes pour l'étude d'une même gamme de matériaux. Les paramètres de la méthode semi-empirique (méthode des liaisons fortes en ce qui nous concerne) sont ajustés ou testés sur un matériau "simple" dont la structure électronique est accessible en LDA (approximation de la Densité Locale-méthode ab-initio) [4,5]. Ces paramètres sont ensuite utilisés pour les calculs en liaisons fortes sur l'ensemble des matériaux. La méthode des liaisons fortes présente plusieurs avantages. Elle permet le calcul pour des matériaux ayant une structure atomique complexe (tels les spinelles [4,6], les oxydes [7] ou les sulfures de fer [8]). Les liaisons fortes permettent aussi une compréhension électronique des liaisons chimiques, que ce soit par la

construction de modèles moléculaires (activité de la paire libre de Sb [9]) ou par l'analyse des densités et populations partielles (degré d'oxydation de Sn [6]). De plus il est possible d'introduire des effets supplémentaires comme la présence de défauts ponctuels (étude de la réduction de Sn par insertion de Li [4]).

Résultats

A partir de cette démarche plusieurs types de corrélations ont été établies en relation avec un type de propriété: variation d'états d'oxydation (Mössbauer-Absorption X-Calculs) [6], migration de site (Mössbauer-diffraction X-calculs) [10], modification d'états de spin (Mössbauer-absorption X) [11], reconstruction d'une structure électronique (XPS-Absorption X-calculs) [8], mécanisme d'insertion dans un covalent [12] et mécanisme d'insertion dans un ionique [13].

Les résultats présentés au cours de cette journée pour illustrer notre approche concernent l'application de cette démarche fondamentale à des systèmes quaternaires de type $\text{Cu}_2\text{MSn}_3\text{S}_8$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}$) intéressants en tant que matériaux d'électrodes [14, 15] pour l'étude des mécanismes d'insertion/désinsertion dans les batteries "lithium ions".

Remerciements:

Les auteurs remercient le CNRS (Groupement de Recherche Européen GdRE1013) et la Communauté Européenne (Contrat JOULE II - CT93 0326) pour leurs soutiens financiers.

Références:

- [1] "Mieux Connaître les Matériaux Complexes", Ecole Thématique Interdisciplinaire CNRS, Montpellier (1994-96).
- [2] J. Olivier-Fourcade, P.E. Lippens, J.C. Jumas, M. Womes, I. Lefebvre, M. Lannoo, J.M. Esteva et R.C. Karnatak
Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 30 (1993) 139.
- [3] P.E. Lippens, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, A. Gheorghiu, S. Dupont et C. Sénémaud
Phys. Rev. B (soumis, 1996)
- [4] I. Lefebvre, M. Lannoo, M.L. Elidrissi Moubtassim, J. Olivier-Fourcade et J.C. Jumas
Phys. Rev. Letters (soumis, 1996)
- [5] I. Lefebvre et M. Lannoo
Phys. Rev. B (soumis, 1996)
- [6] I. Lefebvre, M. Lannoo, J. Olivier-Fourcade et J. C. Jumas
Phys. Rev. B, 44 (1991) 1004.
- [7] E.A. Albanesi, S.J. Sferco, I. Lefebvre, G. Allan et G. Hollinger
Phys. Rev. B, 46 (1992) 13260.
- [8] M. Womes, R.C. Karnatak, J.M. Esteva, I. Lefebvre, G. Allan, J. Olivier-Fourcade et J.C. Jumas
J. Phys. Chem. Sol., (sous presse, 1996)
- [9] I. Lefebvre, M. Lannoo, G. Allan, A. Ibanez, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas et E. Beaurepaire
Phys. Rev. Letters, 59 (1987) 2471.
- [10] J. Morales, J.L. Tirado, M.L. Elidrissi Moubtassim, J. Olivier-Fourcade et J.C. Jumas
Journal of Alloys and Compounds, 217 (1995) 176.
- [11] M. Womes, J.C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, F. Aubertin et U. Gonser
Chem. Phys. Letters, 201 (1993) 555.
- [12] C. Bousquet, A. Krämer, J.L. Tirado, J. Olivier-Fourcade et J.C. Jumas
J. Solid State Chem., (soumis, 1996).

- [13] M.L. Elidrissi Moubtassim, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas et J. Sénégas
J. Solid State Chem., 87 (1990) 1.
- [14] P. Lavela, J.L. Tirado, J. Morales, J. Olivier-Fourcade et J.C. Jumas
J. Mater. Chem., 6(1) (1996) 41.
- [15] M.A. Cochez, J.C. Jumas, P. Lavela, J. Morales, J. Olivier-Fourcade et J.L. Tirado
J. Power Source, 62(1) (1996) 101.

Une nouvelle approche de la compréhension de la réduction du dioxyde de soufre en solvant non aqueux

g h

E. POTTEAU, E. LEVILLAIN, J.P. LELIEUR

Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR, UPR 2631 CNRS)

Hautes Etudes Industrielles (HEI), 13 rue de Toul, 59046 LILLE Cedex

INTRODUCTION

L'étude de la réduction de SO_2 en solvant non aqueux peut présenter un double intérêt : comprendre le fonctionnement des batteries Li/SO_2 [1,2], et trouver une voie plus simple de synthèse du dithionite $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$, qui possède de nombreuses applications, notamment en biochimie [3]. D'une manière plus générale, elle peut permettre de mieux comprendre la réactivité de SO_2 en solution.

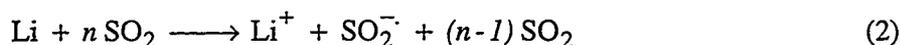
La réduction de SO_2 a fait l'objet de nombreuses études, par des techniques électrochimiques [4-10], spectroscopiques (UV/visible, Raman, RPE) [11-13] et spectroélectrochimiques [14,15]. Il est admis par tous les auteurs que la première étape est la réduction de SO_2 à un électron :



SO_2^- formé se dimérise ou forme des complexes avec SO_2 . Cette réduction reste mal comprise au niveau des espèces mises en jeu et des équilibres où elles sont impliquées ; les auteurs ne s'accordent pas tous sur ces points. Le mécanisme semble dépendre beaucoup du solvant et de l'électrolyte support utilisés [9].

On rencontre dans la littérature deux types de démarches expérimentales. La plupart des travaux [5-10,13,15] portent sur des études par voltampérométrie cyclique, couplée parfois à des techniques spectroscopiques. L'interprétation des résultats est difficile, car on obtient peu d'informations expérimentales par rapport au nombre de paramètres qui entrent en jeu. D'autres auteurs [11,12,14] ont choisi d'étudier, par des techniques spectroscopiques, des solutions de SO_2 réduites par électrolyse. Ces solutions sont difficiles à stabiliser et l'équilibre n'est pas toujours atteint. Quelques travaux [16,17] ont porté sur l'étude de solutions réduites chimiquement, mais leur objectif n'était pas d'étudier la réduction de SO_2 .

Nous avons choisi une approche un peu différente : les solutions de SO_2 sont réduites chimiquement par le lithium et non par électrolyse. La réaction globale est alors :



L'ajustement du rapport Li/SO_2 (c'est-à-dire de n) permet de modifier la répartition des espèces en solution, et donc de les étudier de manière relativement sélective, à l'équilibre. Il est également possible d'étudier des solutions sans électrolyte support. Le solvant choisi pour cette étude est l'hexaméthylphosphoramide (HMPA), parce que contrairement à beaucoup de solvants classiques il n'est pas réduit par le lithium, et qu'il stabilise bien les espèces radicalaires.

Nous présentons ici les résultats d'études électrochimiques (voltampérométrie cyclique en conditions de diffusion semi-infinie et de couche mince, spectroélectrochimie visible) et spectroscopiques (UV/visible et RPE) réalisées sur ces solutions. Un mécanisme de réduction de SO_2 est ensuite proposé et discuté.

PARTIE EXPERIMENTALE

Toutes les préparations se font en boîte à gants, sous atmosphère d'argon. Le HMPA (*Aldrich, 99%*) est séché sur NaH pendant au moins 24 h, puis distillé deux fois à 100°C. L'électrolyte support utilisé est le perchlorate de tétraéthylammonium (TEAP, *Fluka, >99%*). Il est séché sous vide à 150°C pendant 24h. SO₂ (*L'Air Liquide, >99,7%*) est purifié par passage sur H₂SO₄ puis P₂O₅. Le lithium (*Fluka, 99%*) est utilisé tel quel.

Une solution SO₂-HMPA concentrée est préparée par condensation de SO₂ sur HMPA à 77 K, et sa concentration est déterminée par volumétrie de SO₂ en phase gaz. A partir de cette solution et des autres réactifs, on prépare alors les solutions Li(SO₂)_n-TEAP-HMPA. Elles sont laissées au repos pendant une semaine avant d'être étudiées pour s'assurer de leur mise à l'équilibre, qui est très lente.

Les expériences de voltampérométrie cyclique sont réalisées à l'aide d'un potentiostat BAS 300 B et d'une cellule à trois électrodes. L'électrode de travail est un disque de platine de diamètre 5mm, la contre-électrode est une tige de tungstène, et l'électrode de quasi-référence, un fil de platine. Les expériences de RPE sont réalisées sur un spectromètre Bruker ESP 300, qui travaille en bande X ; les solutions sont contenues dans des tubes de diamètre intérieur calibré proche de 1mm. Le spectrophotomètre UV/visible est un CARY 2200 (Varian). Pour les expériences de spectroélectrochimie visible résolue dans le temps, le potentiostat utilisé est un EG&G PAR 273, et la cellule est similaire à celle utilisée en voltampérométrie cyclique. Il est possible de réaliser des expériences en conditions de diffusion semi-infinie ou de couche mince. Un spectrophotomètre OMA IV EG&G travaillant dans le visible (lampe au Xénon) permet d'enregistrer jusqu'à 2044 spectres d'absorption à intervalles réguliers au cours du balayage en potentiel, à une cadence maximale de 100 spectres par seconde.

ETUDE ELECTROCHIMIQUE

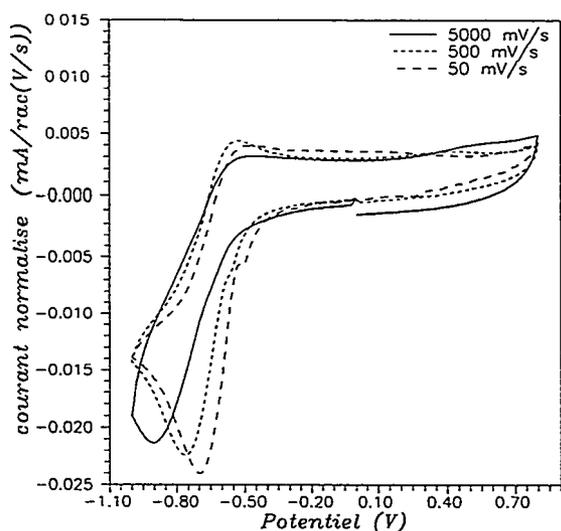


Figure 1 : Voltammogrammes d'une solution SO₂ 2mM-TEAP 0,1M-HMPA en conditions de diffusion semi-infinie

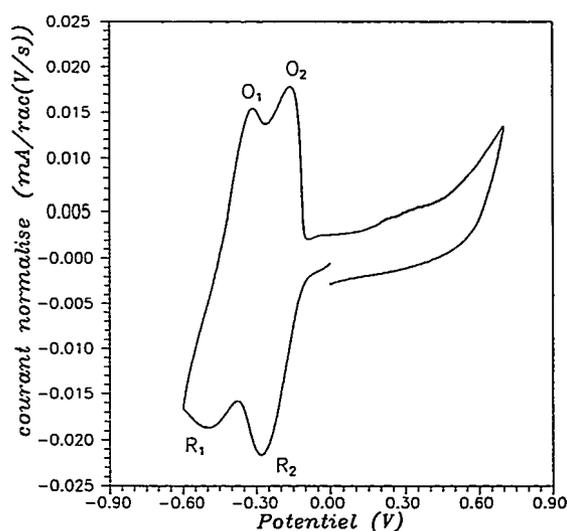


Figure 2 : Voltammogramme d'une solution Li(SO₂)_{1,25} [Li⁺]=10mM-TEAP 0,1M-HMPA en conditions de couche mince (1 mV/s, d=200µm).

La figure 1 présente des voltammogrammes obtenus dans des conditions de diffusion semi-infinie pour une solution SO_2 -TEAP-HMPA. On observe une vague de réduction intense, qui est attribuée à la réduction de SO_2 selon la réaction (1), ainsi qu'une pré vague. En oxydation, on note au moins deux vagues, très peu intenses. Ce phénomène avait déjà été observé par plusieurs auteurs [6,7,14,15]. Il y a donc disparition partielle de SO_2^- par des réactions chimiques couplées au transfert électronique.

Pour une solution totalement réduite ($n=1$), aucune vague d'oxydoréduction n'est observée. Les seules espèces présentes dans une telle solution sont SO_2^- et son dimère $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$. La non-observation de l'oxydation de SO_2^- montre que l'équilibre :



est fortement déplacé vers $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, et que celui-ci n'est pas électroactif.

Les expériences réalisées dans des conditions de couche mince sur une solution $n=1,25$ (figure 2) montrent un dédoublement de la vague de réduction et de la vague d'oxydation. Il y a donc deux espèces réductibles en solution. L'une est SO_2 , l'autre ne peut être que son dimère S_2O_4 :



Quand on augmente la valeur de n , l'intensité de O_2 augmente par rapport à celle de O_1 , ce qui permet d'attribuer les vagues O_2/R_2 au couple $\text{S}_2\text{O}_4/\text{S}_2\text{O}_4^-$ et O_1/R_1 au couple $\text{SO}_2/\text{SO}_2^-$.

L'étude spectroélectrochimique (figure 3) permet d'observer les signatures de deux espèces. Une espèce absorbant à 315 nm apparaît sur R_2 et disparaît sur O_2 , il s'agit donc de S_2O_4^- . L'autre espèce absorbe à 345 nm, elle apparaît sur R_1 et disparaît sur O_1 , il s'agit donc de SO_2^- .

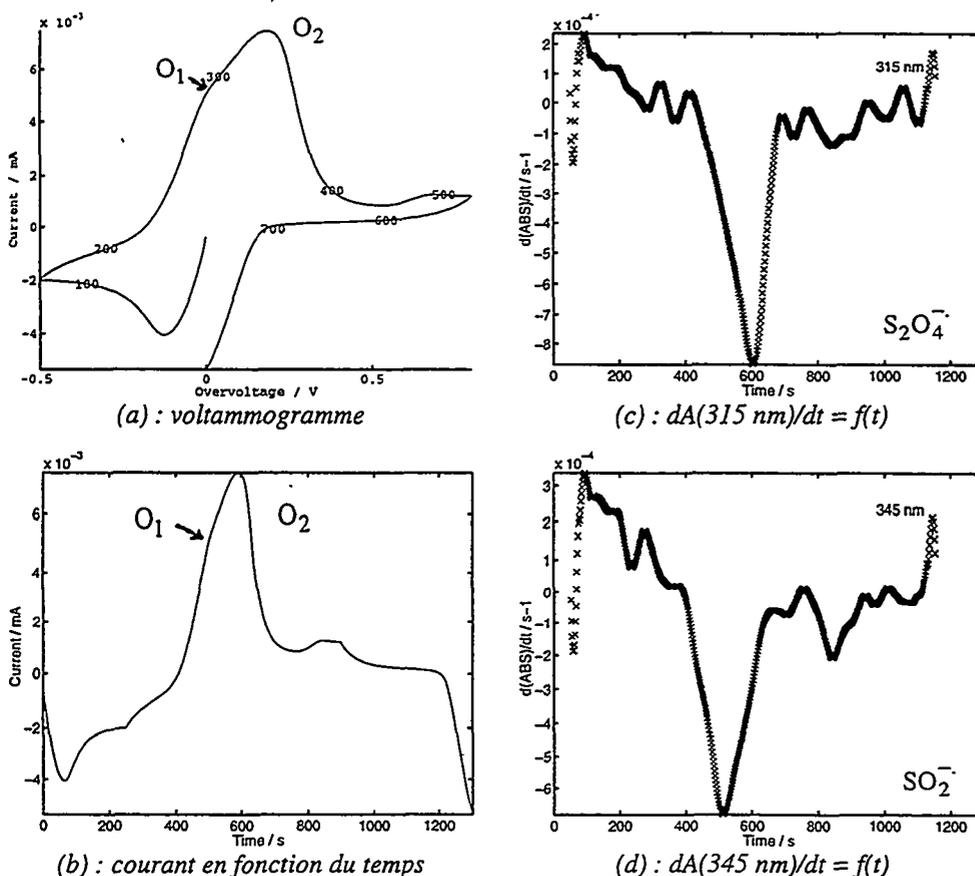


Figure 3 :
Etude spectroélectrochimique d'une solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_{1,4}$ [Li^+]=10mM-TEAP 0,1M-HMPA, conditions de couche mince (1 mV/s, $d=200\mu\text{m}$).

ETUDE SPECTROSCOPIQUE

Cette étude a pour l'instant été réalisée à 20°C, en l'absence d'électrolyte support.

Résultats

L'étude RPE montre, pour n proche de 1 (figure 4a), la présence de deux radicaux : SO_2^- , caractérisé par $g=2,0044$ et $\Delta H_{pp}=3,3$ G, et S_2O_4^- , caractérisé par $g=2,0055$ et $\Delta H_{pp}=0,38$ G. Des caractéristiques similaires avaient déjà été obtenues lors d'études sur des solutions électrolysées [11-13]. Pour $n>1,5$, seul le radical S_2O_4^- est observé (figure 4b). Le tracé de l'aire du signal de S_2O_4^- (figure 5) en fonction de n montre que pour $n>2,5$ on atteint un palier, ce qui confirme la stoechiométrie du radical et permet d'affirmer que c'est l'espèce radicalaire la moins réduite (il n'existe donc pas de radical $\text{S}_x\text{O}_{2x}^-$ avec $x>2$, sinon la concentration de S_2O_4^- diminuerait pour $n>2$).

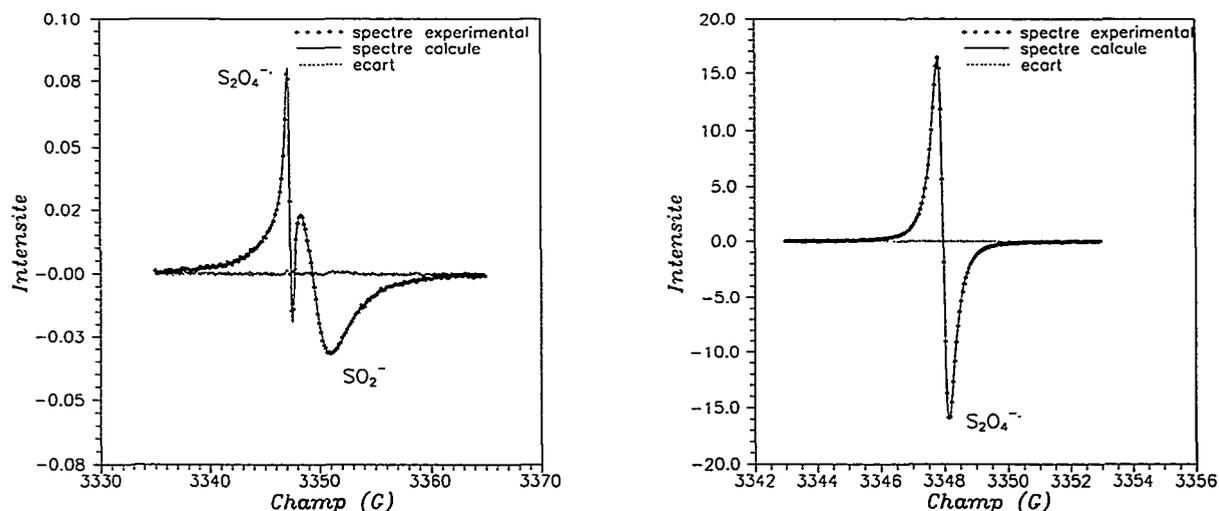


Figure 4 : Spectres RPE de solutions $\text{Li}(\text{SO}_2)_n\text{-HMPA}$

(a) : Solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_n\text{-HMPA}$, $n=1\pm 0,04$ [Li^+]=50mM (b) : Solution $\text{Li}(\text{SO}_2)_n\text{-HMPA}$, $n=3\pm 0,01$ [Li^+]=50mM

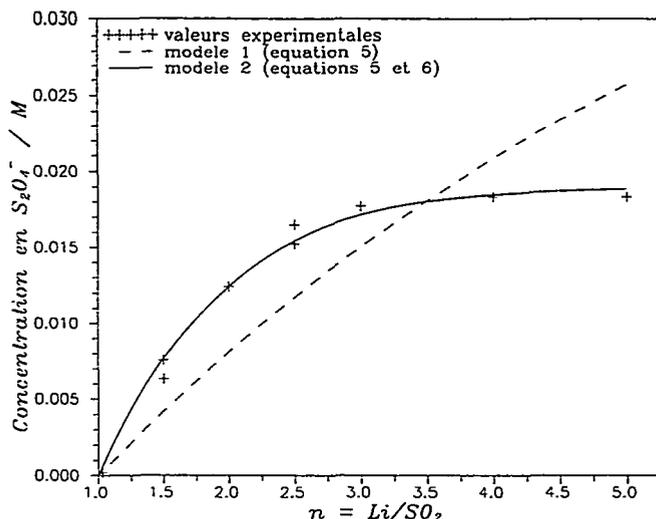


Figure 5 : Concentration en S_2O_4^- en fonction de n
Valeurs expérimentales déduites de l'aire RPE
et ajustement par les différents modèles

Les spectres UV/visible enregistrés pour différentes valeurs de n (figure 6) permettent d'attribuer les bandes d'absorption aux différentes espèces, suivant leur variation avec n (tableau 1). En particulier, l'absorbance à 590 nm, 405 nm et 395 nm varie de la même façon que l'aire du signal RPE de $S_2O_4^{\cdot-}$.

λ (nm)	Espèce	Justification
270	SO_2	solution SO_2 -HMPA
300	$S_2O_4^{2-}$	solution $Na_2S_2O_4$ -HMPA
300	$S_2O_4^{\cdot-}$	\nearrow avec n
345	$SO_2^{\cdot-}$	\searrow quand $n \nearrow$
395		
405	$S_2O_4^{\cdot-}$	\nearrow avec n
590		
615	$SO_2^{\cdot-}$	\searrow quand $n \nearrow$

Tableau 1

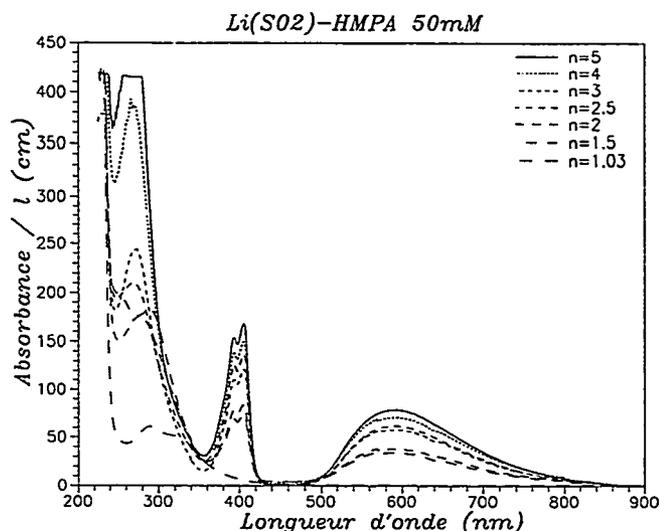


Figure 6 : Spectres UV/visible de solutions $Li(SO_2)_n$ -HMPA

(littérature : $SO_2^{\cdot-} = 326nm$ et $S_2O_4^{\cdot-} = 400/590nm$, $350nm = S_2O_4^{2-}$, résultats obtenus dans le DMSO [15])

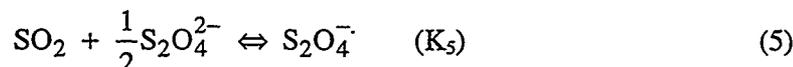
Discussion

La mesure de l'aire RPE permet de calculer la concentration de $S_2O_4^{\cdot-}$ pour chaque valeur de n (le spectromètre RPE a été calibré en utilisant comme standard le radical $S_3^{\cdot-}$ [18]). La mesure de l'absorbance à 590 nm permet alors de déterminer la valeur du coefficient d'extinction molaire de $S_2O_4^{\cdot-}$. On obtient :

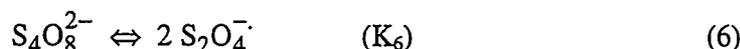
$$\epsilon(590 \text{ nm}) = 4300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

D'autre part, un ajustement par une méthode de moindres carrés non linéaires du profil de concentration de $S_2O_4^{\cdot-}$ en fonction de n à la courbe expérimentale (figure 5) permet alors de déterminer les valeurs des constantes d'équilibre associées aux réactions en phase homogène. Cette méthode nécessite au préalable d'émettre des hypothèses quant à ces réactions.

Nous avons considéré que $SO_2^{\cdot-}$ est totalement dimérisé, car l'électrochimie a permis de montrer que l'équilibre (3) est très déplacé vers $S_2O_4^{2-}$. L'ajustement par un modèle ne tenant compte que de la réaction :



ne donne pas de bons résultats (figure 5), et il est nécessaire de tenir compte de l'existence d'un dimère de $S_2O_4^{\cdot-}$, qui serait $S_4O_8^{2-}$:

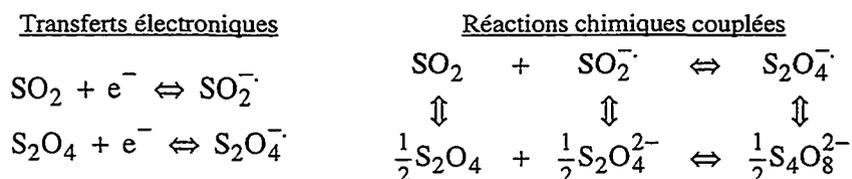


La prise en compte des équilibres (5) et (6) permet d'obtenir un bon ajustement des courbes expérimentales. On peut alors déterminer les constantes d'équilibre pour les réactions (5) et (6), et on obtient :

$$K_5 = 1,33 \text{ M}^{-1/2} \text{ et } K_6 = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

CONCLUSION

Les observations spectroscopiques et électrochimiques montrent pour l'instant que la réduction électrochimique de SO_2 peut être décrite selon le mécanisme :



Il pourra maintenant être simulé et ajusté aux voltammogrammes expérimentaux, quand l'influence de l'ajout d'électrolyte support aura été quantifiée. D'autre part, dans le modèle proposé, deux espèces n'ont aucune signature spectroscopique : S_2O_4 et $\text{S}_4\text{O}_8^{2-}$. L'utilisation de la spectroscopie Raman est envisagée et pourrait permettre de caractériser ces deux espèces.

REFERENCES

- [1] R.L. Ake, D.M. Oglesby, W.P. Kilroy, *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984), 968-974
- [2] J.F. Fauvarque, *L'actualité chimique*, Janv-Fév. 1992, 87-113
- [3] C.E. McKenna, W.H. Gutheil, W. Song, *Biochim. et Biophys. Acta*, 1075(1991), 109-117
- [4] R. Bonnaterre, G. Cauquis, *J. Electroanal. Chem.*, 32 (1971), 215-223
- [5] R.P. Martin, D.T. Sawyer, *Inorg. Chem.*, 11 (1972), 2644-2647
- [6] F. Magno, G.A. Mazzocchin, G. Bontempelli, *J. Electroanal. Chem.*, 57 (1974), 89-96
- [7] P. Bruno, M. Caselli, A. Traini, *J. Electroanal. Chem.*, 113 (1980), 99-111
- [8] Y. Geronov, R.V. Moshtev, B. Puresheva, *J. Electroanal. Chem.*, 108 (1980), 335-346
- [9] C.L. Gardner, D.T. Fouchard, W.R. Fawcett, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981), 2337-2350
- [10] V.D. Parker, *Acta Chem. Scand.*, A37 (1983), 423-430
- [11] B. Kastening, B. Gotiša-Mihelcic, *J. Electroanal. Chem.*, 100 (1979), 801-808
- [12] A. Anantaraman, P. Archambault, R. Day, C. Gardner, *Proc.-Electrochem. Soc.*, 1984, 84-1, 231-243
- [13] D. Knittel, *J. Electroanal. Chem.*, 195 (1985), 345-356
- [14] F.C. Laman, C.L. Gardner, D.T. Fouchard, *J. Phys. Chem.*, 86 (1982), 3130-3134
- [15] B.S. Kim, S.M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, 142(1) (1995), 26-33
- [16] R.G. Rinker, S. Lynn, *Ind. Eng. Chem.*, 8(4) (1969), 338-347
- [17] D. Rehorek, M. Wondra, H. Hennig, D.C. Goodall, *Inorg. Chimica Acta*, 102 (1995), L19-L20
- [18] V. Pinon, E. Levillain, J.P. Lelieur, *J. Magn. Res.*, 96 (1992), 31-39

Effet unique du broyage mécanique sur l'intercalation électrochimique du lithium dans des carbones de morphologies différentes

F. Salver-Disma et J-M. Tarascon.

*Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides ,
URA CNRS 1211, Université de Picardie Jules Verne,
33 rue Saint-Leu , 80039 Amiens. Cedex*

05

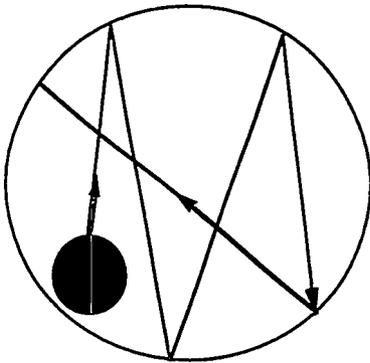
Introduction

Les batteries à ions lithium utilisent comme électrode positive un oxyde et comme électrode négative un matériau carboné. Ces nouvelles batteries ont encore des progrès à accomplir pour répondre au marché en pleine explosion des appareils portables. La course à la "meilleure batterie" se traduit par la recherche de batteries de plus en plus petites avec de plus en plus d'autonomie. Les performances de l'électrode de carbone ont rapidement évolué ces cinq dernières années grâce à la substitution des "soft" carbones type Conoco ou MCMB-2510 par des graphites (F-399, MCMB-2528) aux capacités supérieures (300-340 mA-h/g contre 200-240 mA-h/g). Ces derniers devraient à leur tour être remplacés par des carbones désordonnés appelés "hard" carbones pour lesquels on mesure des capacités doubles de celles des graphites (700 mA-h/g). Ces carbones à haute capacité sont convoités pour l'utilisation de cellules commerciales pour différentes raisons (longues durées de vie , capacité volumique plus importante...) même si leur perte irréversible est très supérieure à celle du graphite (>20%). Ces matériaux carbonés sont tous obtenus par voie chimique (i.e. par pyrolyse de diverses substances organiques). Dans ce travail, on montre que des matériaux de performances électrochimiques similaires peuvent être préparés par voie physique ou plus précisément par broyage mécanique.

Broyage Mécanique

2 Types

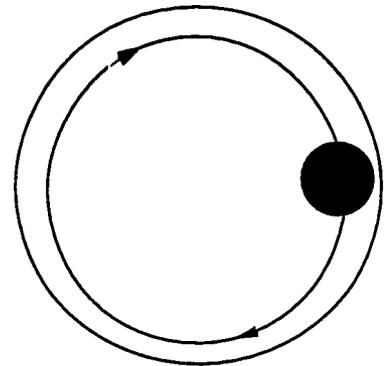
Choc



Contrôle:

- morphologie
- surfaces spécifiques
- Taux de désordre

Roulement



Il existe deux types de broyage mécanique: le broyage par choc et par roulement. Deux appareils permettent d'obtenir ces deux interactions: le Spex 8000 et le Fritsch P7. Le Spex 8000 génère des interactions par chocs (chocs de la bille contre les parois du cylindre), c'est à dire des contraintes mécaniques normales alors que le Fritsch P7 génère des interactions par roulement (des contraintes mécaniques tangentielles). Le broyage mécanique permet de contrôler la morphologie, la surface spécifique et le taux de désordre des différents matériaux.

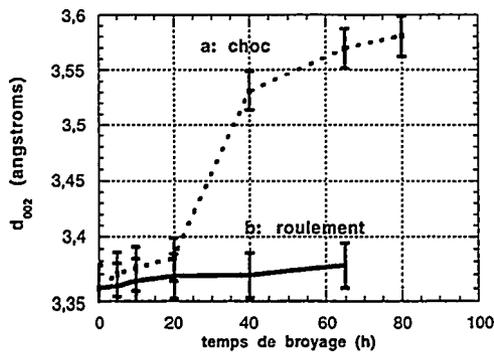
Différents types de carbones ont été étudiés: des graphites à structure ordonnée et un "soft" carbone à structure désordonnée. Trois graphites de morphologies différentes (en feuillet, sous forme de billes et en fibre) et un coke ont été broyés selon les deux types d'interaction. Ces matériaux ont été caractérisés par diffraction des rayons X, par microscopie électronique à balayage, par BET et ont été testés électrochimiquement. Quelle que soit la morphologie des graphites, les résultats sont tout à fait similaires. Par conséquent, nous ne distinguerons dans la suite que le comportement du coke et celui du graphite.

Résultats:

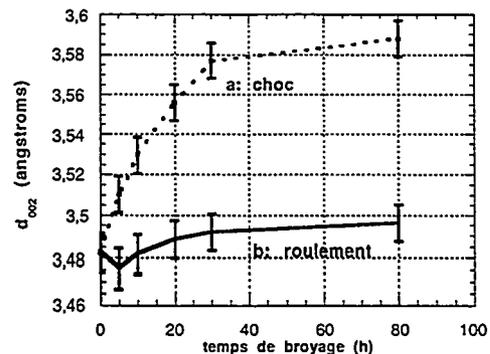
1) Diffraction des rayons X

Effet du broyage mécanique sur les carbones

Graphite



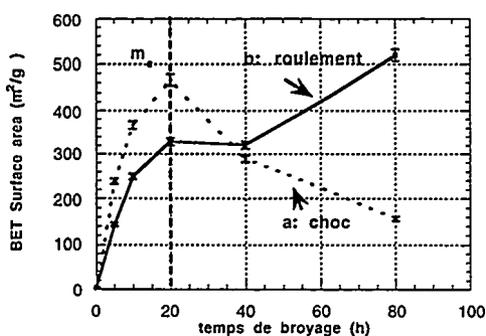
Coke



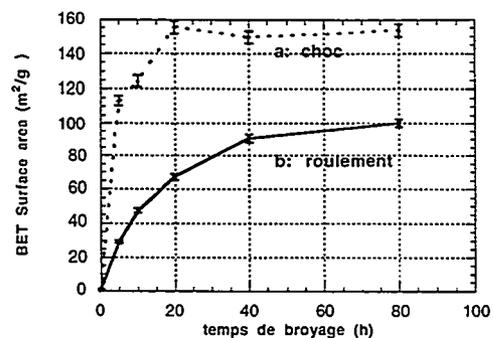
Dans le cas du broyage par choc, on observe une augmentation importante de d_{002} pour les carbones ordonnés (indépendamment de la morphologie de départ). Cette variation est moins marquée pour le carbone désordonné mais pour de longs temps de broyage, les valeurs de d_{002} deviennent identiques pour les deux types de carbones. Sur la base des travaux de J. Dahn, on peut conclure qu'une telle évolution traduit une désorganisation de la structure au fur et à mesure du broyage, qui s'accompagne également d'une diminution de l'intensité et d'un élargissement des raies de diffraction X. Contrairement au choc, le broyage par roulement n'induit qu'une très faible variation de d_{002} .

2) Surface spécifique BET

Graphite



Coke



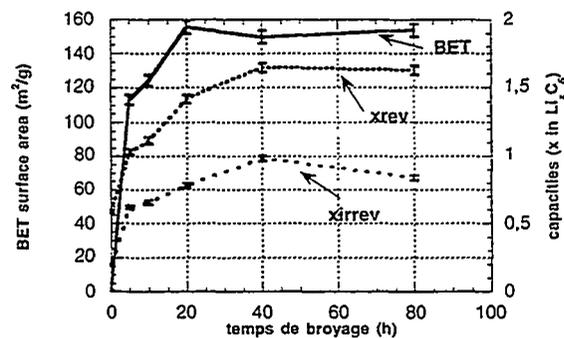
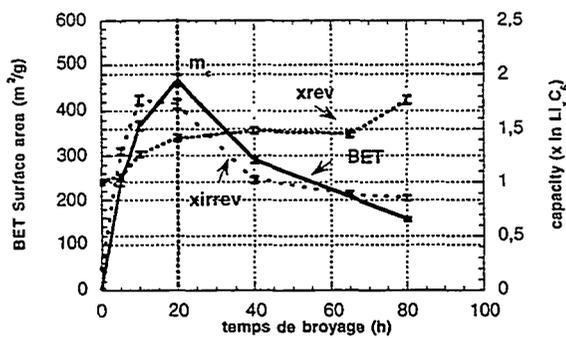
Dans le cas du broyage par choc, on constate au cours des premières heures de broyage une augmentation de la surface spécifique BET qui traduit une cassure des feuillets jusqu'à une valeur critique. On observe ensuite une diminution de cette surface en raison d'une réagglomération des particules (vérifié en MEB). La surface spécifique BET passe donc par un maximum, toutefois beaucoup moins prononcé pour le carbone désordonné que pour les graphites. Pour une interaction de type roulement, la surface spécifique ne cesse d'augmenter: on n'atteint jamais la phase de réagglomération.

3) Electrochimie

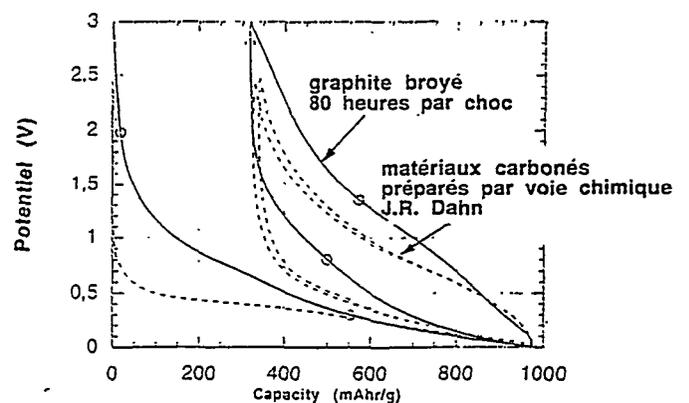
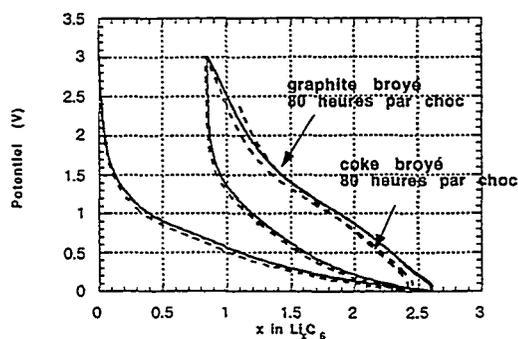
Choc

Graphite

Coke

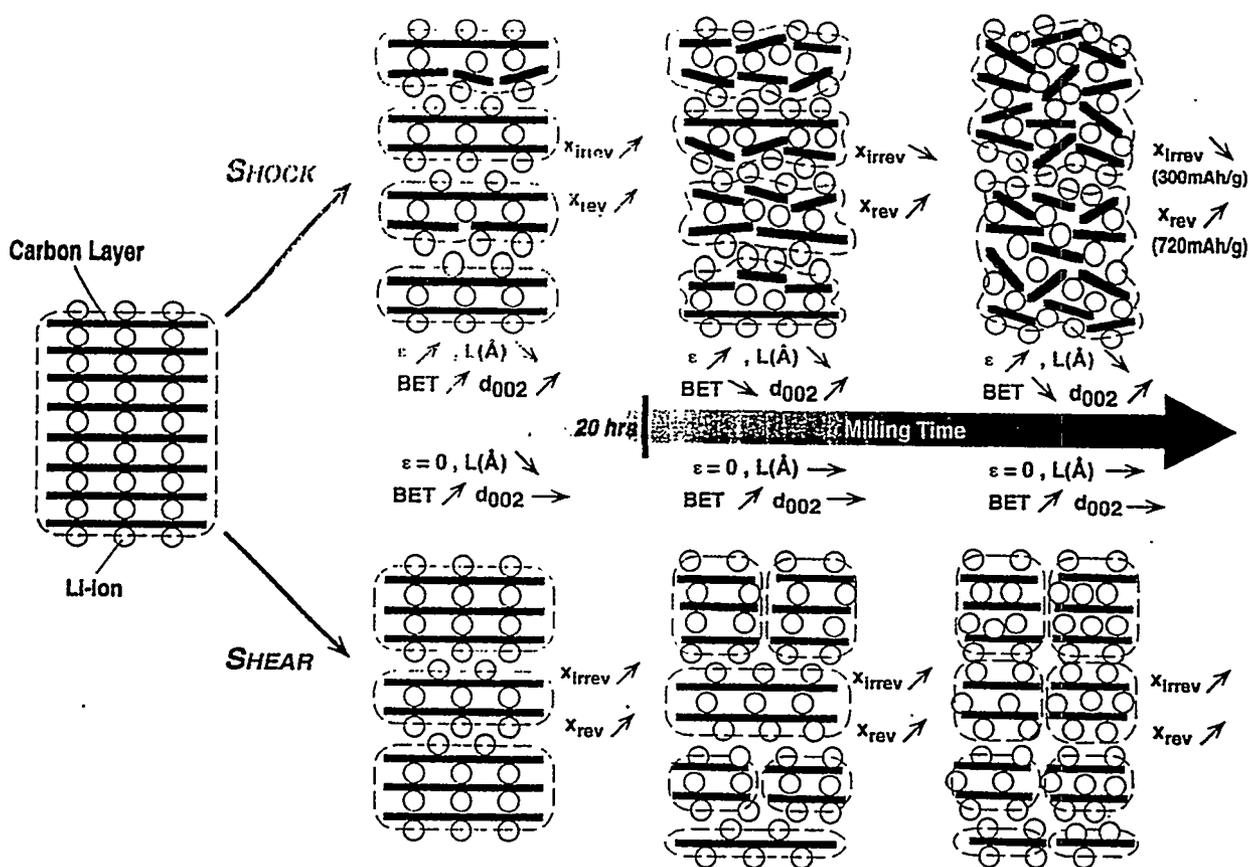


Seuls sont reportés ici les résultats concernant le broyage par choc car les matériaux présentant de grandes performances électrochimiques sont obtenus dans ces conditions. Indépendamment de la morphologie des graphites et de la nature des carbones, la capacité irréversible (x_{irrev}) est en corrélation avec les surfaces spécifiques des matériaux. Par ailleurs, la capacité réversible (x_{rev}) ne cesse d'augmenter avec le temps de broyage. Cette remarque s'applique également pour l'interaction par roulement.



Après 80 heures de broyage par choc, indépendamment de la nature du précurseur et de sa morphologie, il est possible d'obtenir des matériaux carbonés présentant de grandes capacités réversibles (720 mAh/g) comparables à celles des "hard" carbones préparés par voie chimique.

Pour expliquer tous ces résultats, nous proposons un schéma réactionnel en fonction du type d'interaction. Trois étapes successives apparaissent en fonction du temps de broyage et selon le mode d'interaction utilisé: division-fracture et agglomération.



Dans le cas du choc, ces trois stades apparaissent très clairement. Il suffit de 20 heures de broyage pour séparer les plans de graphènes en groupes individuels (grandes valeurs de surface spécifique BET); les fissures se propagent à l'intérieur des matériaux et les fracturent. Les particules présentent alors une grande énergie de surface et une

agglomération spontanée apparaît (diminution de la surface spécifique). D'un point de vue électrochimique, il existe deux types de surface: la première située entre l'électrolyte et la particule influence directement la formation du film de passivation (SEI), i.e. la perte irréversible. La seconde correspond à la surface permettant l'absorption/acceptance d'ions lithium. Les agglomérats diminuent le contact électrolyte/particule et donc la perte irréversible. En ce qui concerne la capacité réversible des matériaux, elle augmente pour de longues durées de broyage car les poudres deviennent de plus en plus désordonnées et acceptent un plus grand nombre de lithium (formation d'"island").

Dans le cas du roulement, seuls les stades de division et de fracture sont visibles car l'énergie d'interaction est beaucoup plus faible. La surface spécifique ainsi que la perte irréversible ne diminuent pas puisque le dernier stade qui est l'agglomération n'est jamais atteint même après 80 heures de broyage.

Conclusion

Au travers du broyage mécanique, il a été possible d'obtenir toute une gamme de carbones présentant différentes morphologies, surfaces spécifiques et taux de désordre. L'étude de la formation du film de passivation est en relation directe avec la surface des matériaux: une trop grande surface spécifique conduit à de grandes capacités irréversibles. Nous avons pu établir un schéma réactionnel en ce qui concerne les capacités réversible et irréversible. La compréhension de ce mécanisme, nous a permis d'obtenir des composés capables d'intercaler près de 2 lithiums pour 6 carbones (i.e. capacités réversibles de 720 mAh/g).

RÉSULTATS DE CYCLAGE AVEC GESTION DE CHARGE AU NIVEAU BATTERIE

J.Verniolle & C.Fernandez

European Space Agency, ESTEC, Power & Energy Conversion Division, P.O. Box 299 2200AG
Noordwijk ZH; Pays-Bas

Résumé

56

Dans le but d'investiger la faisabilité d'un mode de charge au niveau d'un assemblage série de cellules lithium-carbone, une test a été mené sur 5 cellules commerciales 18650 de capacité nominale de 0.95Ah. Les résultats montrent qu'il a été possible de cycliser les cellules à 80% de profondeur de décharge (PDD) sur plus de 2000 cycles. La gestion batterie consistait à maintenir la tension batterie constante dès qu'une cellule atteignait sa tension limite à la suite d'une charge à courant constant. La dispersion initiale des cellules a pratiquement été maintenue constante au cours du cyclage et les cellules ont toutes vu leur état de charge diminuer progressivement.

Introduction

L'absence d'un mécanisme de surcharge pour les accumulateurs lithium carbone permettant de maintenir un équilibre relatif de l'état de charge des cellules d'un assemblage série, rend la gestion de charge d'une batterie lithium-carbone délicate. Au delà de la tension de fin de charge limite, la dégradation irréversible de la cellule par oxydation de l'électrolyte ou décomposition de la cathode intervient en effet. Des systèmes électroniques au niveau de chaque cellule sont aujourd'hui proposés et développés pour les batteries lithium carbone afin de dériver l'excès de charge sur un système dissipatif aux bornes de la cellule lorsque celle-ci a atteint sa tension limite. Si il est certain que le système de charge d'une batterie doit empêcher toute cellule de dépasser sa tension limite, il serait intéressant de pouvoir s'affranchir de la complexité d'une gestion individuelle au niveau cellule et de considérer une gestion globale au niveau batterie.

Par analogie avec le mode de charge optimum convenu d'une cellule lithium carbon, consistant à une charge à courant constant en deçà de la tension limite spécifiée par la technologie et à courant constant au delà, nous avons envisagé la démonstration au niveau batterie d'un mode de charge analogue.

Expérimentation

Un ensemble de 5 cellules commerciales 18650, de capacité nominale constructeur de 0.95Ah, connectées en série a été placé dans une enceinte climatique maintenue à 20 C et soumis au régime de cyclage accéléré suivant représentatif en décharge d'une application pour satellites de télécommunication :

- Décharge à C/1.5 (0.63A) pendant 72 minutes
- Charge à C (0.95A) jusqu'à ce que la 1ère cellule atteigne 4.2V
- Maintien de la tension batterie à la valeur de fin de charge à courant constant
- Arrêt de la charge à tension constante lorsque le facteur de recharge atteint 1.02

Il avait été établi au début du test que la valeur de 1.02 pour le facteur de recharge était le minimum adéquat pour maintenir à court terme des tensions de fin de décharge (FDD) stables. Il est à noter toutefois que nos moyens d'essais étant configurés pour des cyclage de forte capacité, donc à fort courant, la précision sur le facteur de recharge est au mieux de 2.5%.

Le profil du cyclage au niveau batterie est illustré à la figure 1.

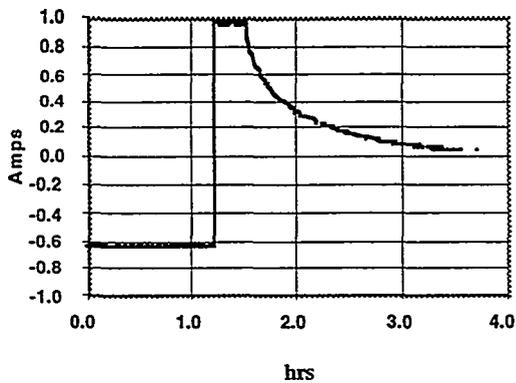


Fig.1-a: Profil en courant du cyclage

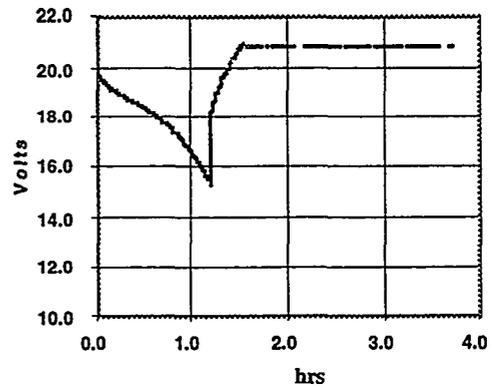


Fig.1-b :Profil en tension du cyclage

Résultats et discussion

Du aux pertes en ligne, la tension batterie de consigne constante diffère d'environ 10 mV par cellule par rapport à la tension batterie de fin de charge (FDC) à courant constant. Les tensions individuelles des 5 cellules durant un cycle sont présentés à la figure 2. Au vu des profils de performances, on peut distinguer 2 groupes de cellules et ce dès le début du test, les cellules 1 et 2 d'une part et les cellules 3,4 et 5 d'autre part. Les cellules 1 & 2 ont des tensions plus faibles aussi bien en décharge qu'en charge.

Pendant la période à tension constante au niveau batterie, on note deux types de comportement des tensions des cellules (Fig.2-b). Les tensions des cellules 1 et 2 passent par un maximum après 0.5 heures puis diminuen jusqu'à une valeur stabilisée 1.5 heures après la charge. Tandis que les autres cellules voient leur tension augmenter asymptotiquement soit dès le début soit après passage par un minimum après 0.5 heures. Ces comportements ont pu être constatés tout au long des 2000 cycles.

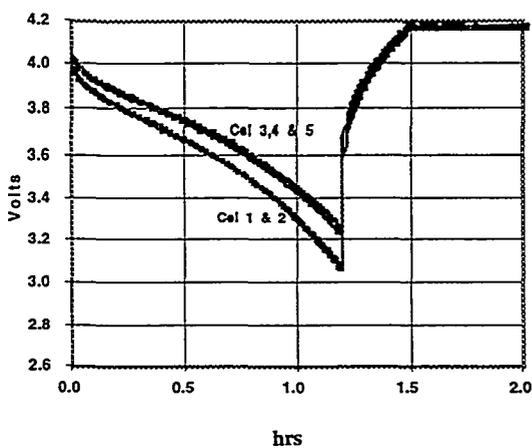


Fig.2-a : Profils des tensions cellules pendant la décharge et une partie de la charge (cy.10)

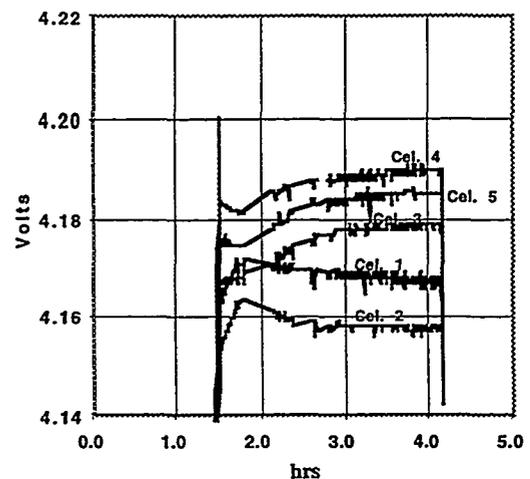


Fig.2-b: Détail des profils des tensions cellules pendant la période à tension batterie constante (cy.10)

Le courant diminuant au cours de cette étape les cellules du deuxième groupe semblent voir leur état de charge augmenter tandis que celles du premier groupe n'augmentent plus leur état de charge après les 30 premières minutes, la diminution de leurs tensions au delà étant due à un effet ohmique de réduction du courant de charge. Ceci semble en contradiction avec les profils en décharge puisque les cellules 1 et 2 sembleraient avoir un état de charge inférieur.

Nous avons présenté sur la figure 3 l'évolution des tensions FDD et FDC des 5 cellules. On peut noter une décroissance monotone des niveaux de tension aussi bien en décharge qu'en charge. Plutôt que résultant d'une dégradation des performances dynamiques des cellules, il semble s'il on considère aussi la figure 4 que ces baisses régulières soient dues à un déficit de l'état de charge de l'ensemble des cellules. En fait il semble que les cellules auraient pu accepter un facteur de recharge au delà de 1.02 afin de palier à la baisse de l'état de charge. Ceci semble de plus indiquer que le rendement faradique des cellules ait été inférieur à 1 et que des fuites de courant existent au sein des cellules soit du fait de réactions secondaires soit du fait de micro court-circuits.

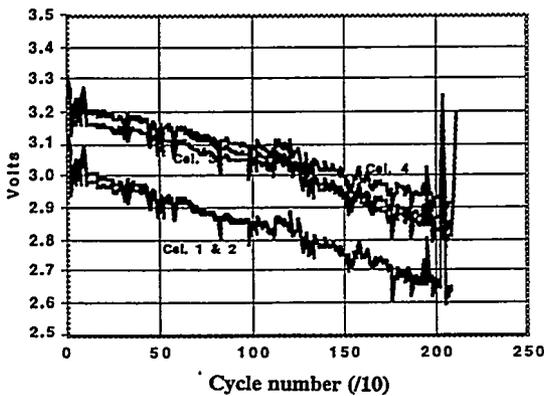


Fig.3-a : Evolution des tensions FDD des 5 cellules au cours des 2000 cycles

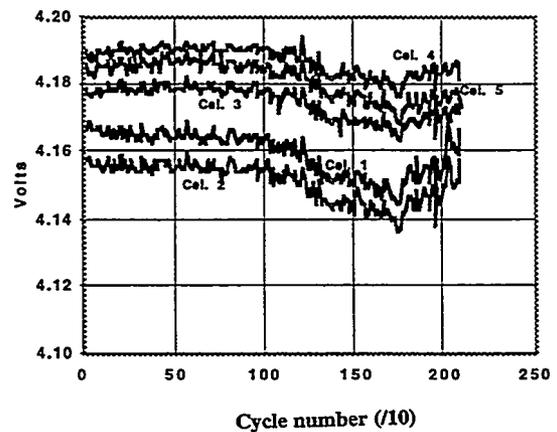


Fig.3-b : Evolution des tensions FDC à courant cst des 5 cellules au cours des 2000 cycles

En tout cas il est remarquable de constater que l'équilibrage de l'état de charge entre ces cellules a pu être maintenu sans contrôler la charge au niveau de chaque accumulateur. L'écart initial entre les tensions des cellules (150 mV en FDD et 20 mV en FDC) a été maintenu tout le long de ce cyclage à fort régime.

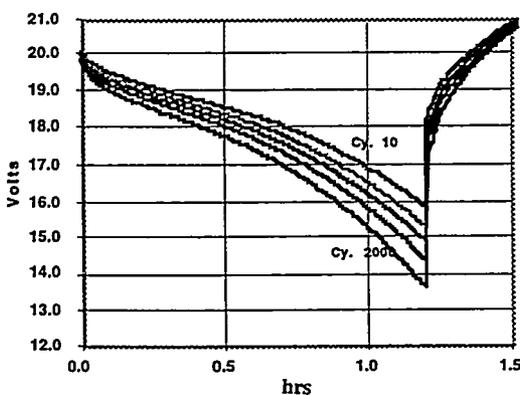


Fig.4-a : Evolution des profils de tension batterie en décharge pour les cycles 10, 500, 1000, 1500, 2000

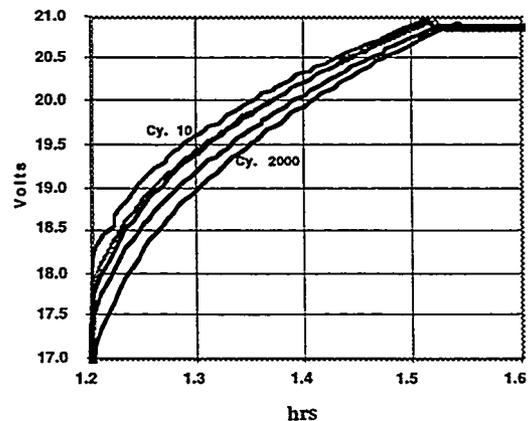


Fig.4-b : Evolution des profils de tension batterie en charge à I cst pour les cycles 10, 500, 1000, 1500, 2000

En marge de ces résultats nous rapportons des valeurs de rendement énergétique ayant évolué dans ces conditions de cyclage de 87% en début de cyclage à 83 % après 2000 cycles. Ces valeurs sont particulièrement élevées et représentent un avantage supplémentaire pour l'utilisation de la technologie lithium-carbone à bord de satellites pour lesquels la masse est un élément critique.

Conclusion

Nous avons pu montrer que sur une assemblage série de 5 cellules commerciales, un cyclage avec une gestion simple au niveau batterie était possible sur plus de 2000 cycles à fort régime et n'entraînait pas de divergence des cellules. Représentatifs des performances d'une production commerciale établie et bien que le nombre de cellules ait été faible, ces résultats laissent augurer d'une éventuelle simplification de la gestion de charge des batteries Li-C.

Liste des participants

arrêtée au 26 Novembre 1996

ALLEAU CEA , Grenoble	Thierry
ALLOIN LEPMI St Martin d'Herès	Fannie
ANDRIEU Alcatel Marcoussis	Xavier
ANGENAULT Cristallochimie Paris	Jacques
BAFFIER ENSCP Paris	Noël
BARUSSEAU Alcatel Marcoussis	Sylvie
BAUDRY EDF-DER, Les Renardières	Paul
BAYOUDH CRM-EAHP Strasbourg	Sami
BEGUIN CRMD Orléans	François
BIANCHI LEC Thiais	Valérie
BIENSAN SAFT Marcoussis	Philippe
BILLAUD Univ. Nancy I	Denis
BODET SAFT Poitiers	Jean-Marie

BOHNKE Uté du Maine Le Mans	Odile
BOILEAU Chimie macromoléculaire, Paris	Sylvie
BONNEFOI CNAM Paris	Laurence
BOUDIN Alcatel Marcoussis	François
BOUZAUD CRMD Orléans	Jean-Noël
BREC IMN Nantes	Raymond
BRENET Neully (invité)	Jean
BRISSOT Ele Polytechnique Palaiseau	Claire
BROHM VARTA Kelkheim	Thomas
BROUSSE ISITEM Nantes	Thierry
BROUSSELY SAFT Poitiers	Michel
CAMPET ICMCB Pessac	Guy
CASELLES DCS Strasbourg	Eric

CELZARD CNRS Vandoeuvre	Alain
CHABRE UJF Grenoble	Yves
CHAMPINOT Air Liquide	Christel
CHAUSSE-TRANCHANT MPT Thiais	Annie
COUDERT PIMIR Tours	Robert
COULON Carbone Lorraine Genevilliers	Michel
de GUIBERT SAFT Marcoussis	Anne
DENIARD CNRS-IMN Nantes	Philippe
DEROO LEPMI St Martin d'Herès	Daniel
DERUELLE CNAM Paris	Jacques
DESCARSIN CNAM Paris	Marie Thérèse
DESHAYES CNET Issy les Moulineaux	Anne
DEVILLIERS Electrochimie Paris	Didier

DEVOS Electrochimie Paris	Barbara
DOUADY CEAC Gennevilliers	Jean-Paul
du PASQUIER CNAM Paris	Aurélien
DUBOIS LCR Orsay Cedex	Jean-Claude
DUCLAUX CRMD Orléans	Laurent
DUGAST CEAC Gennevilliers	Alain
FAUVARQUE CNAM Paris	J.F.
FISCHER TIMCAL Sins	Francis
FOURCADE Physicochimie Montpellier	Josette
FOURQUET Uté du Maine Le Mans	Jean-Louis
FRISON CNET Lannion	Jean-Claude
FURDIN CNRS Vandoeuvre	Guy
GALAJ Alcatel, Marcoussis	Stanislas

GAUBICHER Cristallochimie Paris	Joël
GAUTIER Olen Belgique	Laurent
GAUTIER CRMD Orléans	Sophie
GENIES LEPMI St Martin d'Herès	Sylvie
GIRAULT DGA Paris	Pascale
GRAMAIN Ele Chimie Montpellier	Philippe
GRAVELLE ECOTECH Meudon	Pierre
GREGOIRE ENSCP Paris	Gilles
GROSZ EFPG St Martin d'Hères	Marina
GROULT Electrochimie Paris	
GROULT Electrochimie Paris	Henri
GUERIN CRPP Talence	Katia
GUYOMARD IMN Nantes	Dominique

HEISE DELPHI Luxembourg	Volker
HENN LPMC Montpellier	François
HENRY CEA Bruyère le Chatel	Antony
HERLEM IREM Versailles	Guillaume
HERLEM IREM Versailles	Michel
HERVIEUX S.C. Parker Clichy	Brigitte
HERVIEUX S.C. Parker Clichy	Brigitte
JACCAUD Elf Atochem S.A.	Michel Pierre-Bénite
JEANJEAN S.C. Parker Clichy	Xavier
JEHOULET SAFT Marcoussis	Christophe
JOUBERT CNAM Paris	Frédéric
JUMAS L.P.C.M. Montpellier	Jean-Claude
KAPFER IREQ (Hydro Quebec)	Bruno Canada

LAIK MPT Thiais	Barbara
LAMY Lab Chimie Poitiers	Claude
LASCAUD EDF Les Renardières	Stéphane
LE GOFF EDF-DER, Les Renardières	Philippe
LE NEST EFPG St Martin d'Hères	Jean-François
LECERF INSA Rennes	André
LEFRIEC ENSMA Futuroscope	Christophe
LEMORDANT PIMIR Tours	Daniel
LEONARDI SAFT Bordeaux	Jean
LEVASSEUR ICMCB Talence	Alain
LEVILLAIN LASIR Lille	Eric
LEVILLAIN LASIR Lille	Eric
MARECHE CNRS Vandoeuvre	Jean-François

MAROTTE MATRA Automobile Trappes	Nicolas
MARTIN HEF Boutheon	Michel
MASQUELIER Lab. Chimie des Solides	Christian Orsay
MELLOTTEE ECOTECH Meudon	Henry
MOCRETTE GPS Paris	Mathieu
MOLTENI CERMEP Grenoble	Mario
MONNIER TIMCAL Sins	Alain
MORCRETTE GPS Paris	Mathieu
MORIN Cristallochimie Paris	Emmanuelle
MOSSE Framatome Paris	Jean-Philippe
MUNERTE OLDHAM Arras	Xavier
NAEJUS PIMIR Tours	Régine
OLLIVRIN LEPMI St Martin d'Herès	Xavier

PEREIRA-RAMOS LEC Thiais	Jean-Pierre
PINT SEDEMA Tetre	Gérard
PITON SEDEMA Tetre	Marie France
POILLERAT Lab. Electrochimie	Gérard Strasbourg
POINSO CEA Bruyère le Chatel	Jean-Marie
PORTIER ICMCB Pessac	Josik
POTTEAU LASIR Lille	Elisabeth
PRIGENT IFP Rueil Malmaison	Michel
QUARTON Cristallochimie Paris	Michel
RAKOTONDRAINIBE Lab. Chimie 1 Poitiers	André
RAYMOND ISITEM Nantes	Olivier
ROSSO Ele Polytechnique Palaiseau	Michel
SALMON CNAM Paris	Emmanuel

SMET M.M.M. Carbon Belgique	Hendrik
SOUDAN LEC Thiais	Patrick
TARASCON LRCS Amiens	Jean-Marie
TASSIN SORAPEC Fontenay s/Bois	Noëlle
TINELLI France Télécom	Gérard
TORCHEUX CEAC Gennevilliers	Laurent
TREUIL ICMCB Pessac	Nadine
TRUYOL Vaucresson	Albert
VAN HEREK SEDEMA Tertre	Kim
VASSAL CNAM Paris	Nathaly
VERMERIEN VITO Belgique	Philippe
VERMETREN VITO Belgique	Philippe
VERNIOLLE ESA/ESTEC , Noordwijk Pays-Bas	Jean

SALVER-DISMA LRCS Amiens	Florence
SARAZIN CNAM Paris	Charles
SARCIAUX IMN Nantes	Sylvaire
SARRADIN Physicochimie Montpellier	Joël
SARRAZIN CNAM Paris	Christian
SAVARIAULT CEMES Toulouse	Jean-Michel
SCHMUTZ SCHNEIDER Grenoble	Caroline
SEGHIOUER Electrochimie Paris	Anoir
SERVANT Univ. Bordeaux	Laurent
SIGALA LRCS Amiens	Catherine
SIMON Alcatel Marcoussis	Bernard
SIMON ESPCI Paris	Jacques
SIMON CNAM Paris	Patrice

WIETELMANN
Chemetall Franckfort

Ulrich

WILLMANN
CNES Toulouse

Patrick