



HAL
open science

Électrochimie et spectroscopie Raman de matériaux d'électrode positive pour batteries Li-ion

Yosra Dridi Zrelli

► **To cite this version:**

Yosra Dridi Zrelli. Électrochimie et spectroscopie Raman de matériaux d'électrode positive pour batteries Li-ion. Autre. Université Paris-Est, 2012. Français. NNT : 2012PEST1126 . tel-00807008

HAL Id: tel-00807008

<https://theses.hal.science/tel-00807008>

Submitted on 2 Apr 2013

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

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



Université Paris Est-Créteil
Ecole doctorale SIE

THESE de Doctorat

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de L'UNIVERSITE PARIS EST-CRETEIL
Spécialité : Chimie et Sciences des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement par

Yosra DRIDI ZRELLI

Le
08 Novembre 2012

Titre :

**Electrochimie et Spectroscopie Raman de matériaux d'électrodes positives
pour batteries lithium ion**

Préparée au sein du
Groupe d'Electrochimie et de Spectroscopie des Matériaux (GESMAT)
à l'Institut de Chimie et des Matériaux de Paris Est (ICMPE), Thiais

Devant le jury composé de :

Mme Rita Baddour-Hadjean	Directeur de recherche, CNRS-Thiais	, Directrice de thèse
M. Michel Mermoux	Directeur de recherche, LEPMI-Grenoble	, Rapporteur
M. Pierre Strobel	Directeur de recherche, Institut Néel-Grenoble	, Rapporteur
M. Konstantin Smirnov	Chargé de recherche, LASIR-Lille	, Examineur
M. Frédéric Le Cras	Ingénieur, CEA LITEN-Grenoble	, Examineur
M. Jean-Pierre Pereira-Ramos	Directeur de recherche, CNRS-Thiais	, Examineur



Université Paris Est-Créteil
Ecole doctorale SIE

THESE de Doctorat

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de L'UNIVERSITE PARIS EST-CRETEIL
Spécialité : Chimie et Sciences des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement par

Yosra DRIDI ZRELLI

Le
08 Novembre 2012

Titre :

**Electrochimie et Spectroscopie Raman de matériaux d'électrodes positives
pour batteries lithium ion**

Préparée au sein du
Groupe d'Electrochimie et de Spectroscopie des Matériaux (GESMAT)
à l'Institut de Chimie et des Matériaux de Paris Est (ICMPE), Thiais

Devant le jury composé de :

Mme Rita Baddour-Hadjean	Directeur de recherche, CNRS-Thiais	, Directrice de thèse
M. Michel Mermoux	Directeur de recherche, LEPMI-Grenoble	, Rapporteur
M. Pierre Strobel	Directeur de recherche, Institut Néel-Grenoble	, Rapporteur
M. Konstantin Smirnov	Chargé de recherche, LASIR-Lille	, Examineur
M. Frédéric Le Cras	Ingénieur, CEA LITEN-Grenoble	, Examineur
M. Jean-Pierre Pereira-Ramos	Directeur de recherche, CNRS-Thiais	, Examineur

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du Groupe d'Electrochimie et de Spectroscopie des Matériaux (GESMAT) à l'Institut de Chimie et des Matériaux de Paris-Est (ICMPE) de Thiais.

Je tiens à remercier M. Michel Latroche, directeur de l'ICMPE, et son prédécesseur M. Patrick Hémerly de m'avoir accueillie au sein de l'Institut.

Je remercie également M. Jean-Pierre Pereira-Ramos, directeur de recherche CNRS et responsable de l'équipe GESMAT, de m'avoir permis de travailler dans son équipe, et d'avoir suivi de près l'avancement de ma thèse.

Cette thèse a été encadrée par Mme Rita Baddour-Hadjean, directeur de recherche CNRS. Je la remercie pour son implication et son intervention de façon prépondérante sur tous les niveaux de ma thèse. Je tiens à la remercier également pour la formation théorique et pratique qu'elle m'a dispensée en spectroscopie Raman mais aussi en électrochimie, et de façon générale pour toutes les discussions scientifiques qu'on a pu avoir tout au long de cette thèse.

Je voudrais remercier M. Pierre Strobel, Directeur de Recherche à l'institut Néel de Grenoble, et M. Michel Mermoux, directeur de recherche au Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces à Grenoble, d'avoir accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs.

J'adresse aussi mes remerciements à M. Konstantin Smirnov, Chargé de recherche au Laboratoire de Spectrochimie Infra Rouge et Raman à Lille, d'avoir bien voulu examiner ce travail. Je remercie également, M. Frédéric Le Cras, Ingénieur au CEA au Laboratoire Innovation et Technologie des Energies Nouvelles à Grenoble, de nous avoir fourni les échantillons de « $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ », et d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je tiens aussi à remercier toutes les personnes de l'ICMPE qui m'ont aidé tout au long de cette thèse : Catherine Droniou, ancienne responsable des ressources documentaires, pour sa disponibilité et son efficacité, Marie-France Trichet, Ingénieur d'études, pour l'acquisition des images MEB.

Merci également à tous les membres de l'équipe GESMAT : Stéphane Bach, Barbara Laik, Maxime Martin, Eddie Panabière et plus particulièrement à Nicolas Emery qui m'a initié à l'utilisation du logiciel G-SAS.

Merci aussi à tous les anciens du GESMAT : Sébastien Berthumeyrie, Johanna Muller, Diane Ung, Aicha Dahmani et Ratiba Nedjar avec lesquels j'ai passé de bons moments.

Pour terminer, j'adresse mes remerciements les plus affectueux à mes parents, mon frère, ma belle famille et à mon mari pour leur soutien continu et leur encouragement pendant ces années de thèse. Ce mémoire leur est particulièrement dédié

Sommaire

<i>Introduction</i>	1
Bibliographie	4

Chapitre I : Généralités

I- Les accumulateurs Lithium-ion	9
I.1-Principe de fonctionnement d'un accumulateur Lithium-ion.....	10
I.2-Matériaux d'électrodes	11
I.2.1-L'électrode positive.....	12
I.2.2-L'électrode négative.....	16
I.3-L'électrolyte.....	20
II- La spectroscopie Raman	24
II.1-Principe.....	24
II.2-Dispositif expérimental de microspectrométrie Raman.....	28
Bibliographie	31

Chapitre II : L'oxyde de Cobalt lithié « LiCoO₂ »

I. Introduction générale : structure, synthèse et propriétés électrochimiques	
de LiCoO₂	41
II. Résultats	46
II.1. Caractérisation de LiCoO ₂	46
II.1.1. Caractérisation électrochimique.....	46
II.1.2. Caractérisation structurale.....	48
a) Diffraction des RX.....	48
b) Spectroscopie Raman.....	49
II.2. Etude des changements structuraux intervenant dans les phases Li _{1-x} CoO ₂	
et Li _x CoO ₂ pendant le premier cycle de charge-décharge.....	51
II.2.1. Etude par diffraction des RX.....	51
II.2.2. Etude par spectroscopie Raman.....	57
III. Conclusion	64
Bibliographie	65

Chapitre III : L'oxyde de manganèse lithié : LiMn_2O_4

I. Etat de l'art	71
II. Résultats	82
II.1. Caractérisation structurale de LiMn_2O_4	82
II.1.1. Diffraction des RX.....	82
II.1.2. Spectroscopie Raman.....	85
II.2. Comportement électrochimique de LiMn_2O_4	94
II.3. Etude des changements structuraux dans les phases $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ et $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$	98
II.3.1. Région 4V, premier cycle.....	99
a. Diffraction des RX.....	99
b. Spectroscopie Raman.....	107
II.3.2. Région 4V, après cyclages.....	121
a. Diffraction des RX.....	122
b. Spectroscopie Raman.....	122
II.3.3. Région 3V.....	126
a. Diffraction des RX.....	126
b. Spectroscopie Raman.....	137
III. Conclusions	144
Bibliographie	145

Chapitre IV: L'oxyde de manganèse lithié substitué au Nickel :

$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$

I. Etat de l'art	154
I.1- Structure des composés $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 0.5$).....	156
I.2-Comportement électrochimique des composés $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 0.5$).....	158
I.2.1- Région 5V	158
I.2.2- Région 3V.....	160
II. Résultats	164
II.1. Structure de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$	164
II.1.1. Diffraction des RX.....	164
II.1.2. Spectroscopie Raman.....	167
II.1.3. Microscopie Electronique à Balayage.....	171
II.2. Caractérisation électrochimique de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$	172

II. 2. 1. Région 5V.....	172
II. 2. 2. Région 3V.....	178
II.3. Etude des changements structuraux en fonctionnement dans la région 5V.....	184
II.3.1. Etude structurale pendant le 3 ^{ème} cycle de charge-décharge	184
a. Etude par diffraction des RX.....	184
b. Etude par Spectroscopie Raman.....	191
II.3.2. Etude structurale pendant le premier cycle de charge-décharge	202
a. Etude structurale du premier cycle de charge-décharge	202
par diffraction des RX	202
b. Etude structurale du premier cycle de charge-décharge	208
par Spectroscopie Raman.....	208
II.4. Phénomènes d'oxydation de l'électrolyte et d'autodécharge dans la région 5V.	
II.4.1. L'oxydation de l'électrolyte : formation de la SEI.....	213
II.4.2. Phénomène d'autodécharge.....	217
II.4.2.1. Caractérisation électrochimique.....	217
II.4.2.1.1. Caractérisation structurale.....	219
a. Caractérisation par Diffraction des RX.....	219
b. Caractérisation par spectroscopie Raman.....	221
II.5. Etude des changements structuraux en fonctionnement dans la région 3V.....	225
II.5.1. Diffraction des RX.....	225
II.5.2. Spectroscopie Raman.....	237
III. Conclusions	243
Bibliographie	245
<i>Conclusion générale</i>	248
<u>Annexes</u>	252
Annexe 1 : Aspects expérimentaux en électrochimie.....	254
I. Montage de la cellule électrochimique type Swagelock.....	256
II. Bancs de mesures électrochimiques.....	257
III. Grandeurs caractéristiques	258
IV. Protocole expérimental avant l'analyse structurale	259
Annexe 2 : Techniques d'analyse utilisées.....	260
I. La diffraction des Rayons X	262

II. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	263
Annexes 3 : Fiches ASTM.....	266

Introduction

Les besoins en sources d'énergie autonome pour appareils électroniques portables (téléphone mobile, ordinateur, caméscope...), ainsi que la perspective d'un marché pour le véhicule électrique ou hybride nécessitent la production et le stockage d'énergies nouvelles et propres dans le but de palier l'épuisement des ressources naturelles.

Les accumulateurs lithium-ion répondent à cette demande et leur application constitue aujourd'hui une véritable révolution. La demande croissante pour de tels systèmes de stockage de l'énergie, nécessite une amélioration continue des performances en termes de densité d'énergie et d'autonomie. Les efforts se sont donc concentrés sur les composantes de la batterie à savoir l'électrolyte et les électrodes dans le but permanent de trouver de nouvelles alternatives pour des accumulateurs plus performants et plus sûrs, notamment en regard de l'application véhicules électriques (EV). Au niveau de la densité énergétique, une voie d'amélioration possible consiste à rechercher des matériaux d'électrode positive fonctionnant à plus haut potentiel (5V). Cette direction pose des difficultés spécifiques comme la stabilité structurale du matériau actif à haut potentiel et la compatibilité avec les électrolytes organiques.

Les progrès attendus dans ce domaine vont ainsi concerner une meilleure compréhension des propriétés structurales des matériaux d'électrode. En effet, la nature et l'amplitude des changements structuraux induits par la réaction électrochimique d'insertion et d'extraction des ions lithium vont conditionner les performances électrochimiques (capacité spécifique, réversibilité, polarisation, durée de vie, résistance à la corrosion, phénomène d'autodécharge). Un des objectifs de cette thèse est de mieux comprendre le mécanisme d'intercalation, à haut potentiel notamment. En effet, les modifications de structure cristalline et de degré d'oxydation liées à l'insertion/extraction à haut potentiel sont encore mal comprises du fait que ces composés « 5V » ne sont connus que depuis quelques années.

Pour ce faire, au-delà de la caractérisation structurale moyenne obtenue à partir des méthodes de diffraction (rayons X et neutrons) et largement débattue dans la littérature, la connaissance de la structure à l'échelle locale revêt une importance particulière pour une compréhension

plus fine du comportement électrochimique. De plus la limitation de la diffraction des RX, bien connue dans le domaine des matériaux d'électrode, justifie d'autant plus la mise en œuvre de ces techniques dont la spectroscopie Raman. Ainsi, l'intérêt des techniques d'analyse structurale à courte distance dans le domaine de la recherche sur les matériaux pour batteries lithium ion est croissant. Citons pour exemple la résonance magnétique nucléaire (RMN), particulièrement sensible à l'existence d'électrons célibataires ou de conduction dans le noyau sondé [1], ou la spectroscopie de photoélectrons (XPS), particulièrement adaptée à l'étude de l'interface électrode-électrolyte [2, 3].

La mise en œuvre de la spectroscopie Raman pour l'étude des matériaux d'intercalation du lithium est très récente [4]. Combinée à la diffraction des RX qui fournit des informations structurales à longue distance connues pour la plupart, la spectroscopie Raman permet d'explorer sur une épaisseur d'analyse de l'ordre de 30 à 300 nm les changements structuraux induits dans le matériau d'électrode au cours du fonctionnement électrochimique. Ces informations structurales obtenues à l'échelle atomique, inédites dans le cadre de cette thèse, et qui concernent par exemple la nature des liaisons chimiques, l'environnement de coordination d'un atome, l'ordre à longue portée dans la structure, constituent des données nouvelles dont l'interprétation peut être avantageusement poussée en mettant en œuvre des calculs de spectres de vibration. En témoignent les travaux récents réalisés dans le laboratoire sur les différentes variétés allotropiques de V_2O_5 [5-10], les films minces de $LiCoO_2$ [11], l'oxyde de titane TiO_2 [12, 13], les oxydes de fer [14]. Des informations essentielles ont pu être obtenues, qui ont permis de comprendre certains aspects du comportement électrochimique de ces matériaux: transitions de phases avec changements de symétrie, domaines de solutions solides, variations brutales des paramètres de maille sans changement de symétrie, mise en ordre cationique dans des sites spécifiques, désordre.

Dans ce travail, la spectroscopie Raman a été mise à profit pour réaliser l'étude des propriétés spectroscopiques de trois matériaux d'électrodes positives haut potentiel: l'oxyde lamellaire $LiCoO_2$ utilisé dans les accumulateurs lithium-ion classiques et fonctionnant à 4 V (vs. Li^+/Li), l'oxyde de type spinelle $LiMn_2O_4$ fonctionnant également à 4 V (vs. Li^+/Li), et son dérivé substitué $LiNi_{0.4}Mn_{1.6}O_4$ permettant de cycler à des potentiels supérieurs à 4.6 V (vs. Li^+/Li). Cette dernière génération d'accumulateurs à haut potentiel est d'un intérêt majeur puisqu'elle est susceptible de faire progresser la densité d'énergie des accumulateurs lithium-ion classiques (graphite/ $LiCoO_2$) d'environ 30% en énergie massique et 25% en énergie volumique. Pour chacun de ces trois systèmes, il a été possible de mettre en évidence de

nouvelles données Raman, à la fois sur le composé initial et le matériau d'électrode en fonctionnement, de proposer une interprétation des données vibrationnelles la plus aboutie possible et au final, de décrire les modifications de structure cristalline et de degré d'oxydation liées à l'insertion/extraction du lithium dans ces différents matériaux d'électrode positive.

Cette thèse s'articule en quatre chapitres:

Le premier chapitre « Généralités » situe le contexte de l'étude en décrivant le fonctionnement de la batterie lithium ion et ses différentes composantes (électrode positive, électrode négative et électrolyte). Le principe de la spectroscopie Raman ainsi que le dispositif expérimental utilisé dans ce travail sont également présentés.

Le deuxième chapitre porte sur l'étude du processus de désintercalation-intercalation du lithium dans LiCoO_2 par spectroscopie Raman. La DRX, dont les résultats sont suffisamment connus dans la littérature, a été systématiquement mise en œuvre de façon couplée à la spectroscopie Raman, de façon à corréliser les signatures vibrationnelles observées par spectroscopie Raman aux structures cristallines observées par diffraction des RX.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de « L'oxyde de manganèse lithié : LiMn_2O_4 ». Après un état de l'art détaillé sur les propriétés structurales et électrochimiques de LiMn_2O_4 , on décrit les changements structuraux observés dans ce matériau dans les deux domaines de potentiel 3V ($\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$) et 4V ($\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$). Bien que les résultats de l'analyse cristallographique issues de la DRX, dans ces deux domaines de potentiel, sont amplement connus et étudiés, cette technique a été inévitablement associée à la spectroscopie Raman dont on démontrera dans ce qui suit l'originalité et l'intérêt des données spectroscopiques qui en résultent..

Dans le quatrième chapitre, une démarche tout à fait similaire est adoptée pour l'étude de « L'oxyde de manganèse lithié substitué au Nickel : $\text{LiNi}_{0,4}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$ ». De façon générale, on démontre au cours de ce travail que la spectroscopie Raman, sur l'exemple de ces matériaux cathodiques haut potentiel, propose une lecture inédite précise de la nature des changements structuraux à courte distance grâce à l'obtention de signatures vibrationnelles de toutes les phases impliquées dans les réactions électrochimiques. De plus, des applications originales de cette technique seront illustrées, comme par exemple la mise en évidence de changements de degré d'oxydation du nickel, qui permettent de proposer des mécanismes pertinents pour expliquer les phénomènes d'oxydation de l'électrolyte et d'autodécharge observés à haut potentiel.

Bibliographie

- [1] C. Grey, N. Dupré, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4493.
- [2] R. Dedryvère, S. Leroy, H. Martinez, F. Blanchard, D. Lemordant, D. Gonbeau, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 12986.
- [3] R. Dedryvère, D. Foix, S. Franger, S. Patoux, L. Daniel, D. Gonbeau, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 10999.
- [4] R. Baddour-Hadjean, J. P. Pereira-Ramos, *Chem. Rev.* 110 (2010) 1278.
- [5] R. Baddour-Hadjean, V. Golabkan, J. P. Pereira-Ramos, A. Mantoux, D. Lincot, *J. Raman Spectrosc.* 33 (2002) 631.
- [6] R. Baddour-Hadjean, J. P. Pereira-Ramos, C. Navone, M. Smirnov, *Chem. Mater.* 20 (2008) 1916.
- [7] R. Baddour-Hadjean, E. Rackelboom, J. P. Pereira-Ramos, *Chem Mater.* 18 (2006) 3548.
- [8] R. Baddour-Hadjean, C. Navone, J. P. Pereira-Ramos, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 6674.
- [9] C. Navone, R. Baddour-Hadjean, J. P. Pereira-Ramos, R. Salot, *J. Electrochem. Soc.* 152A (2005) 1790.
- [10] R. Baddour-Hadjean, M. Smirnov, K. Smirnov, et al. *Inorg. Chem*, in press, DOI 10.1021/ic202651b
- [11] S. Tintignac, R. Baddour-Hadjean, J. P. Pereira-Ramos, R. Salot, *Electrochimica Acta* 60 (2012) 121.
- [12] M. Smirnov, R. Baddour-Hadjean, *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 2348.
- [13] R. Baddour-Hadjean, S. Bach, M. Smirnov, J. P. Pereira-Ramos, *J. Raman Spectrosc.* 35(2004) 577.
- [14] S. Franger, P. Berthet, O. Dragos, R. Baddour-Hadjean, P. Bonville, J. Berthon, *J. Nanoparticle Research* 9 (2007) 389.

**Chapitre I :
Généralités**

Sommaire

I- Les accumulateurs lithium-ion	9
I.1-Principe de fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion.....	10
I.2-Matériaux d'électrodes	11
I.2.1-L'électrode positive.....	12
I.2.2-L'électrode négative.....	16
I.3-L'électrolyte.....	20
II- la spectroscopie Raman	24
II.1-Principe.....	24
II.2-Dispositif expérimental de microspectrométrie Raman.....	28
Bibliographie	31

I- Les accumulateurs Lithium-ion

Les accumulateurs Lithium-ion commercialisés pour la première fois par Sony en 1992 (batterie LiCoO_2 -graphite) ont créé une véritable révolution, permettant une amélioration considérable des performances des accumulateurs électrochimiques en terme de densité d'énergie et de durée de vie par rapport à ceux déjà existants de type Nickel/Cadmium (Ni-Cd), Nickel/Hydrure métallique (Ni-MH) ou encore les accumulateurs au Plomb.

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

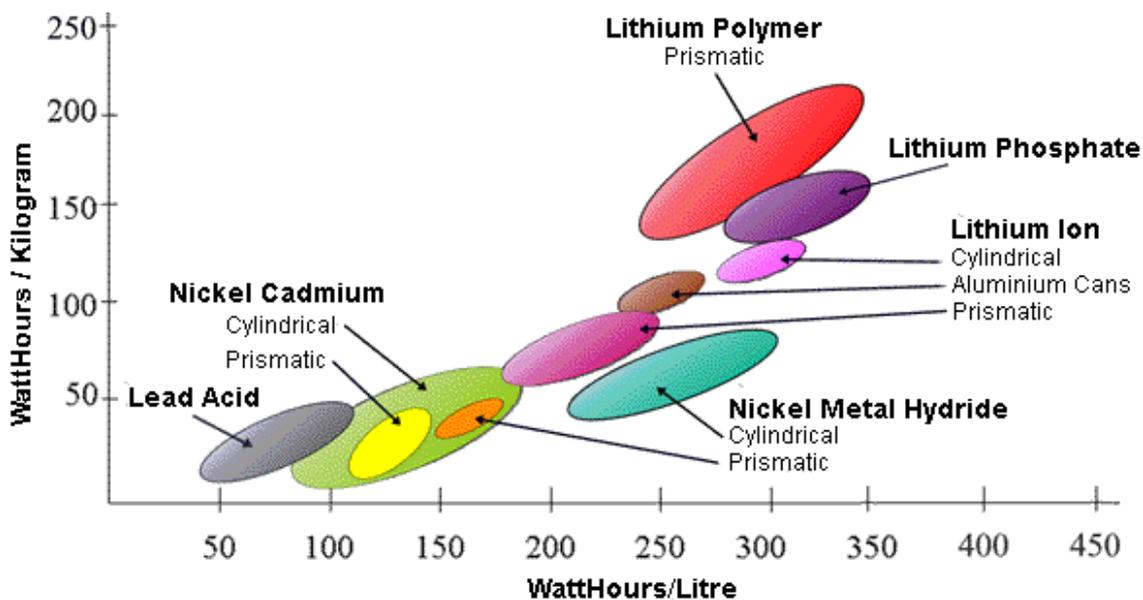


Figure I.1 : Comparaison des densités d'énergie pour différentes technologies d'accumulateurs.

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

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

I.1-Principe de fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion :

Le principe de fonctionnement d'un générateur électrochimique est basé sur la conversion d'une énergie chimique en énergie électrique au travers de deux réactions d'oxydoréduction s'opérant aux deux électrodes négative et positive. Dans une batterie Lithium ion, l'électrode positive et l'électrode négative sont des matériaux d'intercalation du lithium. Typiquement, il s'agit de carbone graphite à l'électrode négative et d'un oxyde lithié de cobalt LiCoO_2 à l'électrode positive. Le fonctionnement d'un accumulateur Lithium-ion [1, 2] est illustré sur la Figure I.2.

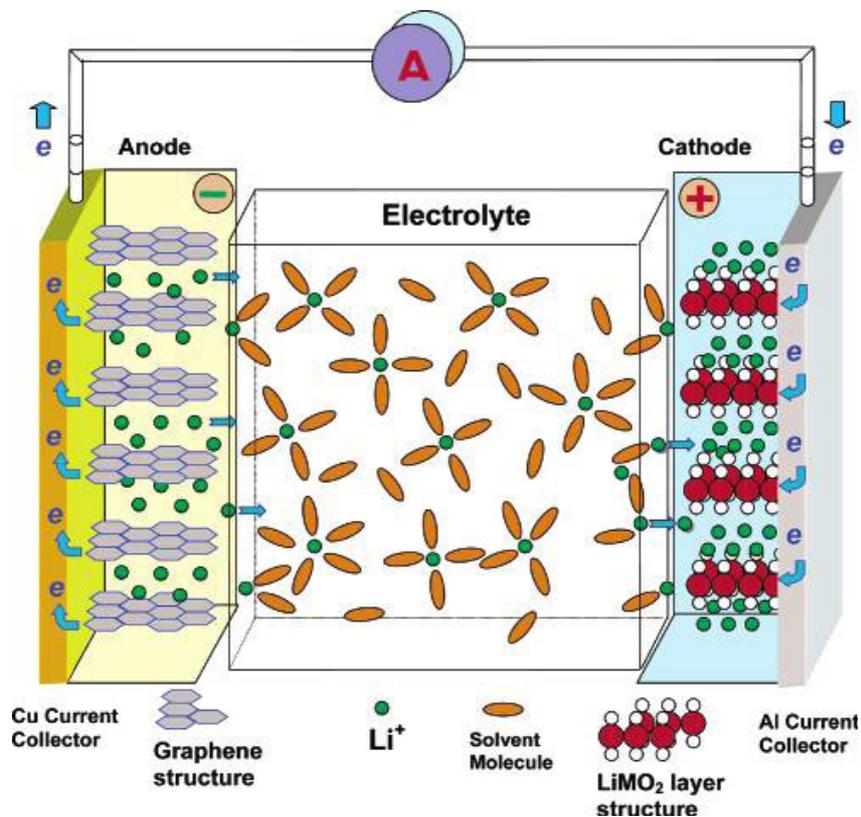
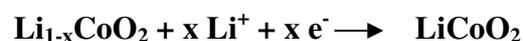


Figure I.2 : Principe de fonctionnement de l'accumulateur Lithium-ion en décharge [1]

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



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



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

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

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



L'énergie délivrée par une telle batterie correspond à la variation d'enthalpie libre ΔG de cette réaction. La tension de fonctionnement du système le plus répandu $\text{LiCoO}_2/\text{graphite}$ avec un électrolyte organique est proche de 3.8 V.

I.2-Matériaux d'électrodes

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

- Une bonne réversibilité électrochimique.
- Une capacité massique et volumique élevée.
- Une conductivité mixte électronique et ionique.
- Une bonne durée de vie.
- Une bonne stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte.

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

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

I.2.1-L'électrode positive

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

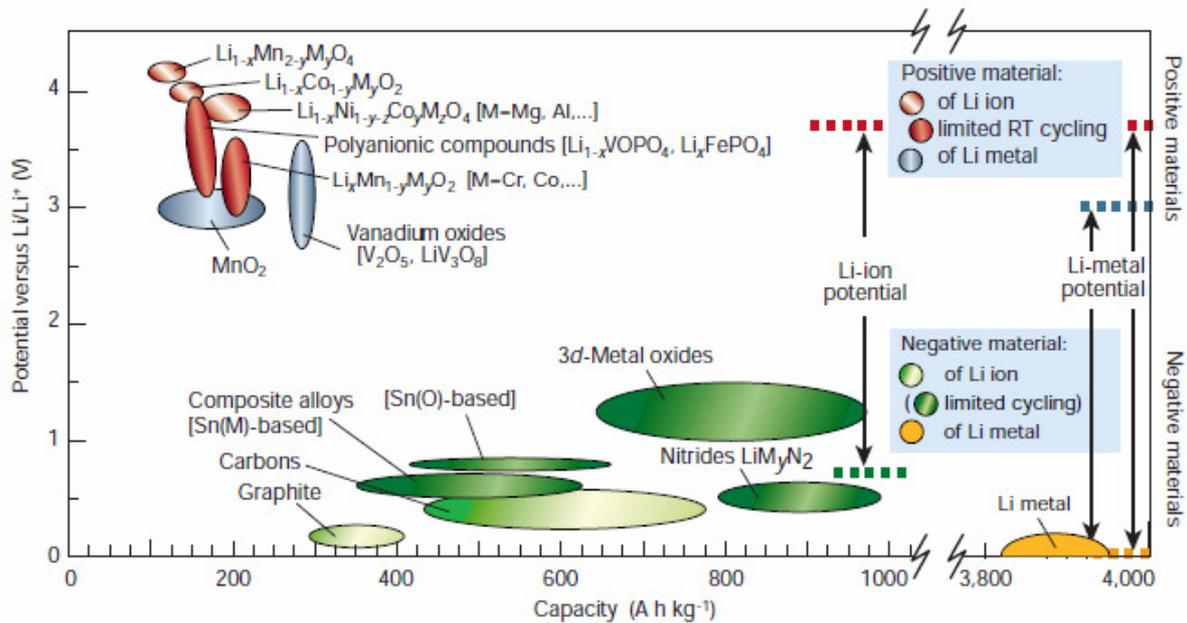


Figure I.3 : Principaux matériaux d'intercalation dans les batteries au lithium et lithium-ion [2]

Comme le montre la même figure, ces matériaux peuvent être classés en deux catégories : Des composés dits « basse tension » non lithiés, comme TiS_2 , V_6O_{13} , V_2O_5 , LiV_3O_8 et MnO_2 [3], généralement utilisés pour les batteries au lithium (anode en Lithium métal) et dont les potentiels moyens (en V) par rapport au lithium sont respectivement de 2.1; 2.4 ; 2.8 ; 2.8 ; 3V, et des matériaux lithiés fonctionnant à plus « haute tension » (3.5-4.5V) comme $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiFePO_4$ et leurs formes substituées qui, couplés à l'utilisation d'une électrode négative en carbone, constituent des matériaux de choix pour les batteries lithium-ion. Seules ces dernières ont acquis une maturité industrielle.

La figure I.4 représente des cycles de charge-décharge de certains de ces matériaux et renseigne sur leur potentiel moyen de fonctionnement et sur les capacités (en mAh/g) atteintes.

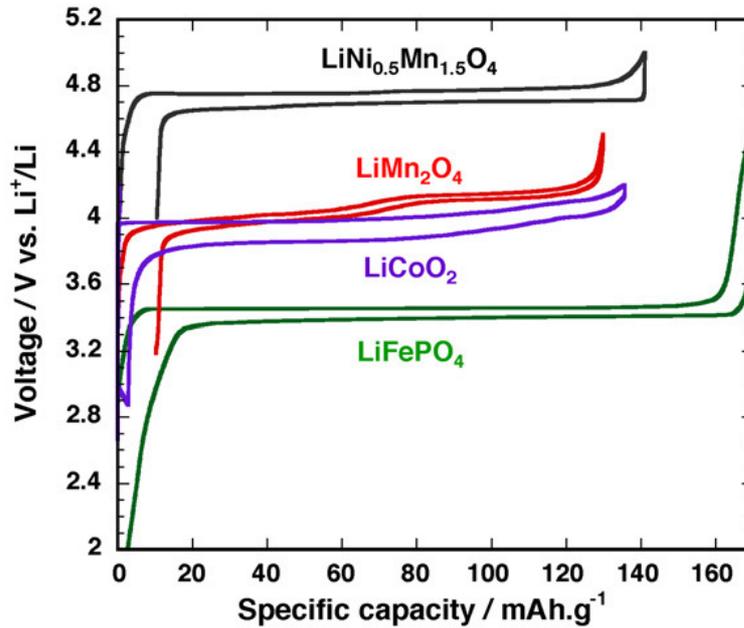


Figure I.4 : Evolution du potentiel en fonction de la capacité spécifique de certains matériaux d'électrodes positives, régime C/5, 20° [4]

Parmi ces matériaux, LiCoO₂ dont les propriétés réversibles d'insertion du lithium ont été mises en évidence pour la première fois par l'équipe de Goodenough [5], est jusqu'à aujourd'hui, le matériau d'électrode le plus répandu grâce à son importante commercialisation initiée par la firme Sony en 1991. LiCoO₂ possède une structure lamellaire 2D de type α -NaFeO₂, (succession de plans de Cobalt et de plans de lithium) [6]. Il présente de nombreux avantages car en plus de sa facilité de préparation, il conduit à des potentiels élevés entre 3 et 4.2 V (Figure I.4) grâce au pouvoir très oxydant du couple Co⁴⁺/Co³⁺, et il possède une capacité spécifique élevée de l'ordre de 140 mAh/g qui correspond à environ 0.5 lithium soit la moitié de sa capacité théorique (274 mAh/g). En effet, l'extraction du lithium au-delà de cette valeur provoque des pertes de capacités dues essentiellement à une série de changements structuraux qui déstabilisent la structure et à l'instabilité électrolytique à haut potentiel [7, 8]. Il est à noter que, depuis leur introduction en 1991, une amélioration des capacités a été rendue possible : les travaux pionniers de *Cho et al* [9-11] ont montré que des « coating » appropriés à base d'oxydes de métaux ou des phosphates à la surface des particules de LiCoO₂, ont permis d'atteindre une capacité de 170 mAh/g entre 2.75 et 4.4V après 70 cycles. Ces « coating » ont conduit à la minimisation de la réactivité du Co⁴⁺ avec l'acide HF

présent dans l'électrolyte et qui provient de la décomposition du sel LiPF_6 . D'ailleurs le remplacement de ce dernier par LiBOB (Lithium bis (oxalato) borate : $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$) a augmenté la capacité à 180 mAh/g à 4.5V [12].

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

LiNiO_2 , de structure lamellaire également [13] apparaît comme candidat intéressant car d'un coût et d'une toxicité moindre, permettant de disposer d'une capacité spécifique plus importante que LiCoO_2 (200 mAh/g) ainsi que d'un potentiel de travail inférieur. Néanmoins, ce matériau reste très difficile à synthétiser dans des proportions stoechiométriques ; la présence systématique d'une faible quantité d'ions Ni^{2+} (formé suite à la conversion de Ni^{3+} en $2z \text{Ni}^{2+}$ et $(1-z) \text{Ni}^{3+}$ et perte de $z \text{Li}^+$) sur le site du lithium conduit à la formulation réelle $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ [14-19]. Cet écart à la stoechiométrie conduit à un désordre cationique qui influe sur les propriétés de transport du Li^+ en bloquant sa diffusion et en provoquant une diminution des performances électrochimiques [16]. Des efforts se sont donc concentrés sur la synthèse afin d'obtenir un composé le plus proche de la stoechiométrie en minimisant la valeur de z [17, 18]. Des travaux menés au laboratoire ont permis par exemple de synthétiser par voie solide un oxyde de Nickel « quasi-stoechiométrique » où $z=0.008$ et qui est capable d'assurer une capacité réversible de 140 mAh/g pendant 40 cycles à C/10 [19].

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

Afin de profiter de la capacité élevée de ce matériau et palier les problèmes qui lui sont propres, des phases $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ont été synthétisées et ont montré un bon compromis entre les phases LiCoO_2 et LiNiO_2 . Cette substitution du Ni^{3+} par du Co^{3+} et qui conserve la structure lamellaire de l'oxyde, a pour but de stabiliser l'état d'oxydation du Nickel et de réduire ainsi la formation de Ni^{2+} . $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ présente une capacité irréversible réduite grâce au faible désordre cationique entre Ni^{2+} et Li^+ , ainsi qu'une capacité attractive de 150 mAh/g [22].

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

Tout en restant dans la famille des lamellaires, l'oxyde $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ introduit pour la première fois par *Ohzuku et al* [24] est un matériau d'électrode d'avenir. Les propriétés électrochimiques remarquables se traduisent par une bonne tenue au régime qui permettent d'atteindre des capacités de 200 mAh/g dans certaines conditions [25]. De plus cet oxyde possède des propriétés structurales intéressantes puisqu'il n'affiche que 1-2% de changement de volume dans la gamme $0 < x < 0.7$ (dans $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) [26], et il bénéficie aussi d'un faible degré de désordre cationique estimé à 1-6% au lieu de 8-10% pour des oxydes comme $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ [27].

Une autre famille d'oxydes lithiés, présentant cette fois une structure spinelle a fait l'objet de nombreux travaux. Cette famille est représentée typiquement par le composé LiMn_2O_4 initialement décrit par *Thackeray et al* [28]. Cet oxyde cumule les avantages d'un faible coût et d'une absence de toxicité. Sa tension moyenne est de 4.1 V (Figure I.4). Ce matériau d'électrode peut aussi fonctionner à 3V mais ses performances sont médiocres dans ce domaine de potentiel [29]. Cependant, LiMn_2O_4 présente une capacité de l'ordre de 110-120 mAh/g, soit environ 70-80% de sa capacité théorique (148 mAh/g) et une mauvaise tenue en cyclage expliquée essentiellement par la dissolution du manganèse [30], problème largement accentué avec la température. Les substitutions partielles de Mn par d'autres métaux de transition pour former des composés du type $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ où M= Cr, Ni permettent de palier de façon efficace le problème de dissolution du manganèse et de disposer de candidats potentiels pour la nouvelle génération de matériaux cathodiques fonctionnant à 5V ($\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ et $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, Figure I.4).

LiFePO_4 qui appartient à la famille des olivines, est un matériau extrêmement prometteur (au point d'être commercialisé récemment, entre autres par les sociétés Valence et A123) qui a fait l'objet d'une littérature abondante ces dix dernières années [31-43]. Cet intérêt tout particulier pour les matériaux de type phosphate est lié à leur stabilité structurale très importante, due à la forte covalence de la liaison P-O. Ce composé a une structure hexagonale compacte distordue de type 3D dans laquelle les octaèdres MO_6 (M=Fe, Li) et les tétraèdres PO_4 sont liés par des arêtes et des sommets. Cet empilement tridimensionnel délimite des tunnels dans les directions [010] et [001] où se trouvent les ions lithiums dans les sites octaédriques [31]. (Figure I.5)

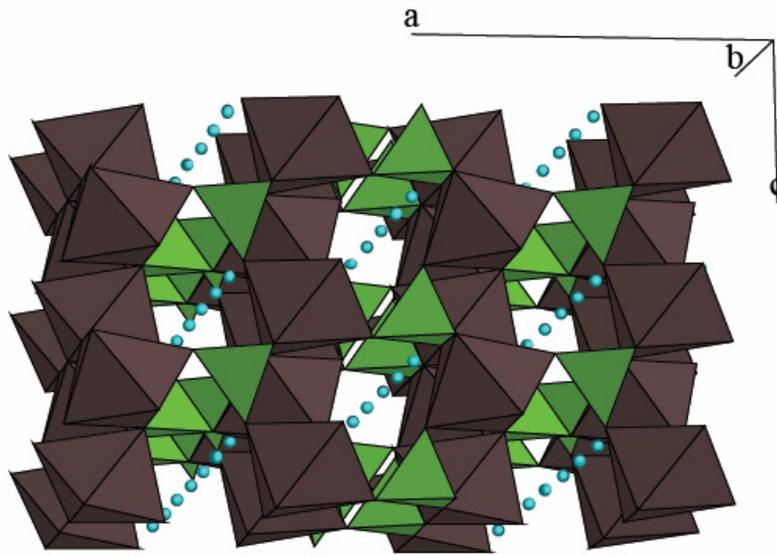


Figure I.5 : Vue en perspective de la structure olivine de LiFePO_4 , en marron les octaèdres FeO_6 , en vert les tétraèdres PO_4 et ions Li^+ en bleu dans des tunnels parallèles à l'axe b

Les phosphates de fer sont donc très intéressants du point de vue de la sécurité (émission de gaz limitée), mais également pour leur faible coût et leurs performances élevées (170 mAh/g, 80-110 Wh/kg), stables dans le temps et ce même à des régimes de cyclage élevés [32, 33]. En outre, il s'agit d'un matériau peu cher, ayant une nocivité réduite, et stable thermiquement. En revanche, l'inconvénient majeur de LiFePO_4 est sa faible conductivité électronique ($\approx 10^{-9}$ S/cm à température ambiante) et ionique, ce qui limite ses performances électrochimiques. Des améliorations de ces propriétés de transport ont été obtenues par un coating de carbone [34, 35, 36-41], ou par diminution de la taille des particules (jusqu'à quelques dizaines de nanomètres) [35, 42] ou encore par un dopage approprié [43]. Il reste néanmoins que la densité d'énergie disponible demeure inférieure à celles des oxydes lamellaires, notamment du fait d'un potentiel relativement « faible » de 3.45 V vs. Li^+/Li (Figure I.4)

I.2.2-L'électrode négative :

Le premier concept d'accumulateur au lithium était fondé sur l'utilisation du lithium métal comme électrode négative. Un des avantages du lithium est sa faible masse molaire conduisant à une capacité massique théorique très élevée (3883 mAh/g), mais aussi son pouvoir fortement réducteur ($E_0 = -3.03\text{V}/\text{ENH}$) qui couplé à une électrode positive, engendre une tension élevée (Figure I.3). Cependant, le lithium présente des inconvénients majeurs qui

sont liés à sa réactivité dans la plupart des électrolytes à l'origine d'une rechargeabilité insuffisante. Dans certains cas ultimes, la formation de dendrites à sa surface peut mener à des courts circuits mettant en jeu la sécurité du système [44].

C'est en 1980 que le concept d'intercalation de l'électrode positive a été transposé à l'électrode négative, et l'utilisation du carbone graphitique comme matériau d'intercalation du lithium a ainsi été proposé pour la première fois par R.Yazami [45, 46]. Le graphite, une des formes allotropiques du carbone, cristallise soit sous forme hexagonale qui est la phase thermodynamiquement la plus stable, soit sous forme rhomboédrique comme illustré sur la figure I.6.

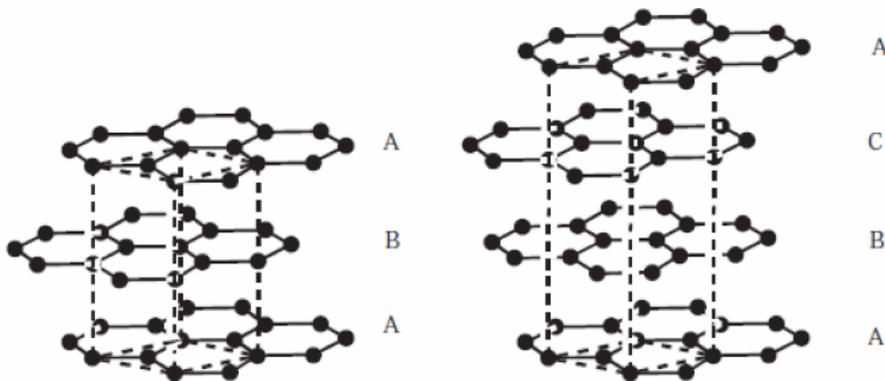


Figure I.6 : Structure hexagonale et rhomboédrique du graphite [47]

Le graphite est caractérisé par une structure ordonnée, qui est constituée, dans le cas d'une structure hexagonale, de couches de carbones (appelées plans de graphène) arrangées régulièrement selon l'axe (c). Dans chaque plan de graphène, les atomes de carbone occupent les sommets d'un hexagone régulier qui partage chaque coté avec six autres hexagones. La distance C-C dans les plans de graphène est de 1.41 Å et de 3.35 Å entre les plans de graphène [48]. Ces liaisons C-C sont covalentes et rigides dans le plan et plus fragiles entre les plans car de type Van der Waals. Une telle configuration permet une insertion réversible du Li^+ entre les plans latéraux du graphène.

Lorsque le lithium s'insère dans le graphite, il s'intercale entre deux plans de graphène : la structure lamellaire du graphite reste intacte mais une variation du volume due à l'écartement des plans de carbone est observée ($3.35 \text{ \AA} \leftrightarrow 3.71 \text{ \AA}$) pour x dans Li_xC_6 variant de 0 à 1. La réaction d'insertion du lithium dans le graphite entraîne des transitions de phases liées aux formations de stades d'insertion successifs. La variation du potentiel avec le taux x de lithium

inséré (Figure I.7) traduit ces transitions par la présence 3 plateaux de potentiels qui correspondent à la formation de trois différentes stoechiométries LiC_{36} , LiC_{18} et LiC_6 [49].

Le potentiel moyen de fonctionnement de l'électrode Li_xC_6 ($0 < x < 1$) est d'environ 150 mV/ Li^+/Li très proche de celui du lithium, et la capacité théorique atteinte lors de la réduction du graphite au stade final LiC_6 est égale à 372 mAh/g qui ne représente que 10% de la capacité atteinte par le lithium métal [50].

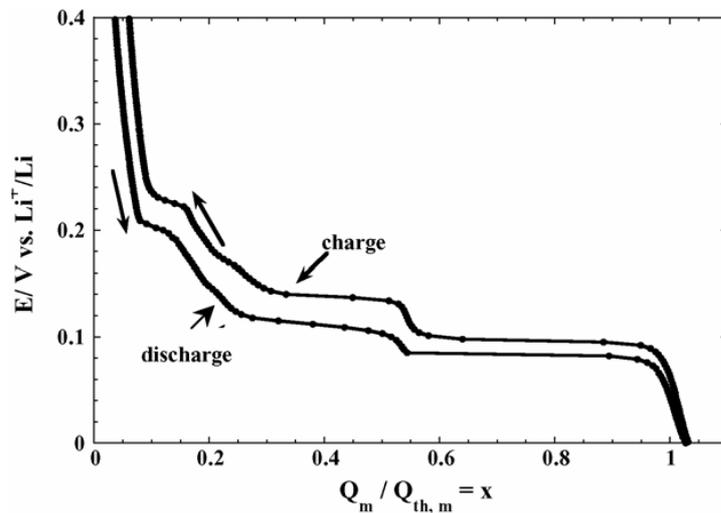


Figure I.7 : Courbe de décharge-charge du graphite à C/100 [51].

Ces propriétés structurales et électrochimiques intéressantes ont constitué une véritable avancée dans le domaine des électrodes négatives permettant, en association avec une électrode positive lithiée, de commercialiser le système et de le rendre performant en terme de durée de vie et de sécurité. Cependant, un problème subsiste. Il s'agit de la formation d'une couche de passivation (SEI) [52, 53] qui engendre une capacité irréversible lors des premiers cycles de la batterie et est à l'origine de la consommation d'une certaine quantité d'électrolyte et de lithium (seulement 350 mAh/g de capacité réversible récupérée).

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

Le développement par exemple de nouvelles formes du carbone comme les nanotubes de carbone [54] n'a pas abouti à des améliorations notables.

Des alliages de lithium comme LiAl ou LiSn [55-57] ont également été proposés mais les expansions volumiques (qui dépassent 200%) qui les caractérisent engendrent des pertes considérables de capacités en cyclage. Des tentatives d'amélioration de capacité ont consisté à diminuer la taille des particules mais les gains n'étaient pas suffisants [58].

Par ailleurs des travaux récents, menés au laboratoire [59], ont permis à partir de nanofils de silicium d'éviter ces expansions volumiques et d'atteindre des capacités de près de 500 mAh/g au bout de 50 cycles dans une fenêtre de potentiel inférieure 0.5V/Li⁺/Li.

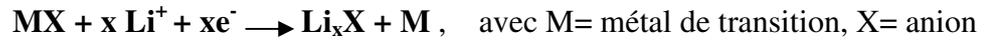
Une autre approche initialement proposée par *Thackeray et al* [60] pour éviter ces expansions volumiques, consiste à sélectionner des alliages intermétalliques comme InSb, Cu₂Sb qui affichent une stabilité structurale vis-à-vis du lithium : pour le composé ternaire Li_xIn_{1-y}Sb (0 < x < 3 et 0 < y < 1) par exemple, on note 46% seulement d'expansion volumique. Ce type d'électrode délivre une capacité réversible entre 250 et 300 mAh/g, mais souffre d'une faible cyclabilité. Plus récemment, des travaux réalisés à l'institut proposent un composite nanométrique de formule « Ni_{0.14}Sn_{0.17}Si_{0.32}Al_{0.037}C_{0.346} » synthétisé à partir du précurseur intermétallique Ni_{3,4}Sn₄, et qui est capable d'atteindre une capacité de 920 mAh/g au bout de 280 cycles [61].

Une alternative intéressante semble se dessiner avec l'utilisation d'électrodes composite C-Si permettant d'atteindre des capacités stables de l'ordre de 600 mAh/g [62]. Enfin, dans le domaine des microbatteries, de nombreux édifices nanostructurés à base de silicium ou de composites Si-C, avec des architectures plus ou moins originales, constituent des voies de recherche prometteuses permettant d'obtenir des performances variables, de 300 à 500 mAh/g selon le régime et le type d'électrode : nanofils, nanotubes, nanosphères [59, 63].

Des oxydes lithiés type spinelle comme Li₄Ti₅O₁₂ [64-67] sont également des alternatives, mais leurs performances restent moins attractives que celles des carbones : 175 mAh/g de capacité théorique (correspond à l'insertion de trois lithiums) pour une tension de 1.5V/Li⁺/Li, qui reste tout de même relativement élevée par rapport au graphite.

La famille des nitrures de type Li_{3-x}Co_xN (0.1 ≤ x ≤ 0.6) constitue une voie exploratoire intéressante, avec des capacités de l'ordre 760 mAh/g pour la composition Li_{2.6}Co_{0.4}N [68, 69] après 50 cycles entre 1.4 et 0 V. Des travaux récents sur les familles Li_{3-2x}M_xN (M = Co, Ni) ont démontré que des capacités importantes, de 160 à 320 mAh/g, pouvaient être obtenues aux alentours de 0.6 V.

D'autres voies d'études concernent les réactions de conversion qui correspondent à des déplacements d'atomes provoqués par l'introduction du lithium, avec extrusion des atomes (M) hors du réseau cristallographique, comme l'illustre la réaction suivante :



Ces réactions de conversion peuvent concerner des oxydes (X=O) ; des phosphures (M=P) ; des sulfures (M=S), des fluorures (M=F) [70].

Dans la famille des *oxydes*, on trouve par exemple Cr₂O₃ qui a une capacité théorique de 1058 mAh/g pour une tension de 0.2V, mais une faible efficacité en pratique : 900 mAh/g en 1^{ère} charge attribuée par certains auteurs à la conversion irréversible de ce composé [71-73].

Au contraire, des composés comme CoO, NiO et FeO peuvent être reformés après la réaction de conversion [74] : pour l'oxyde de Cobalt par exemple, le mécanisme consiste en la formation électrochimique de nanoparticules de Cobalt métallique et la formation de l'oxyde Li₂O suffisamment réactives pour reformer CoO par réoxydation. Les capacités atteintes pour ces composés sont attractives : CoO possède une capacité réversible autour de 800 mAh/g après 100 cycles [74], NiO est caractérisé par des capacités proches de 700 mAh/g après 20 cycles [75], Fe₂O₃ atteint des capacités supérieures à 900 mAh/g jusqu'à 100 cycles [76]...

Les *phosphures* des métaux de transition présentent aussi un comportement électrochimique intéressant. Le composé CoP₃ peut offrir des capacités de plus de 1800 mAh/g pour la première décharge mais qui chutent rapidement à 487 mAh/g [76]. Des résultats récents sur NiP₃ montrent aussi des capacités de 400 mAh/g après 20 cycles [77].

L'inconvénient majeur de ces matériaux de conversion reste leur durée de vie, ce qui oriente les études actuelles vers l'amélioration continue de leur cyclabilité.

I.3-L'électrolyte :

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

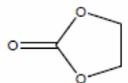
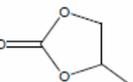
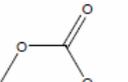
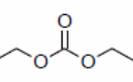
En général, un électrolyte doit être un bon conducteur ionique ($10^{-2} / 10^{-3}$ S/cm à température ambiante) et un mauvais conducteur électronique (10^{-10} S/cm) afin de limiter l'autodécharge de la batterie hors utilisation. Il doit aussi être stable électrochimiquement et thermiquement (-20 à 70°C) sur une large fenêtre de potentiel (0 à 4.5/5 V/Li⁺/Li) et de température, mais aussi être compatible avec les matériaux d'électrode d'où la nécessité qu'il ne soit pas aqueux en raison de la réactivité du lithium avec l'eau.

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

a) Les solvants : [1]

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

Tableau I.1 : Propriétés des alkylcarbonates utilisés à 25°C [47]

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

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

b) Le sel de lithium :

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

On trouve de nombreux sels de lithiums [1] tels que LiPF_6 , LiAsF_6 , « LiTFSI » ou (bis(trifluorométhylsulfoyl amidure: $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$)), LiBF_4 , LiClO_4 , « LiBOB » (Lithium bis(oxalato) borate : $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$). Le tableau I.2 donne un aperçu sur les avantages et inconvénients de ces sels :

Tableau I.2: Comparaison de quelques sels utilisés dans les batteries lithium ion

Sels de lithium	Avantages	Inconvénients
LiPF_6	-Conductivité très élevée -Excellente stabilité électrochimique -Faible toxicité	-Très hygroscopique (formation de HF en présence de trace d'eau) -Prix élevé -Instabilité thermique
LiAsF_6	-Conductivité élevée -Excellente stabilité	-Toxique (non utilisé industriellement)
LiClO_4	-Bon marché -Conductivité moyenne -Excellente stabilité	-Dangereux et explosif (non utilisé industriellement)
LiBF_4	-Coût modéré	-Faible conductivité
LiTFSI	-Coût modéré -Non toxique -Excellente stabilité thermique	-Faible conductivité -Eventuelle corrosion du collecteur du courant en aluminium aux potentiels élevés
LiBOB	-Bonne stabilité thermique	-Coût élevé

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

Les électrolytes type polymère [44], où le sel de lithium est incorporé cette fois dans des matrices polymères comme par exemple le Poly-Oxyde d'Éthylène (POE), constituent le deuxième type d'électrolyte pour batteries lithium ion. Un des atouts de ces électrolytes est leur flexibilité mais l'inconvénient majeur reste leur faible conductivité à température ambiante. Cette conductivité atteint seulement 10^{-4} S/cm même à température élevée de 60-80 °C. Des progrès ont été réalisés et ont consisté à incorporer des nanoparticules de Al_2O_3 ou TiO_2 afin d'augmenter la conductivité. Cette dernière a pu atteindre une valeur de 10^{-4} S/cm à seulement 30°C [78].

On trouve aussi des **électrolytes solides** utilisés particulièrement dans des microbatteries tout solide. Il s'agit de matériaux inorganiques comme des verres conducteurs à base d'oxyde ou de sulfures comme $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-SiS}_2$ [79] ou encore $\text{Li}_2\text{S-ALS}_3\text{-SiS}_2$ [80] qui ont une conductivité de l'ordre de 10^{-4} S/cm à température ambiante.

La conductivité des verres oxydes est plus faible (10^{-6} S/cm) que leurs homologues à base de sulfures. Néanmoins ces faibles conductivités ne limiteront pas le transport du lithium du fait de faibles épaisseurs des couches minces de l'électrolyte [81].

A l'heure actuelle, l'électrolyte le plus utilisé dans les micro batteries au lithium est un phosphate de lithium nitruré appelé LIPON, de composition $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$, avec une conductivité ionique de 3.10^{-6} S/cm [82].

II- La spectroscopie Raman

II.1-Principe

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive fondée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. La différence de fréquence entre photon exciteur et photon diffusé est directement reliée à l'énergie de vibration de la molécule à l'origine de la diffusion. Le spectre Raman est donc caractéristique de la structure cristalline de l'échantillon étudié.

Expérimentalement, un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser continu de fréquence ν_0 , est focalisé sur l'échantillon à analyser. L'énergie E_0 de la radiation incidente est définie par la relation suivante : $E_0 = h\nu_0 = hc/\lambda_0$

Avec h : constante de Planck (6.63×10^{-34} J.s), ν_0 : fréquence de la radiation incidente, c : vitesse de la lumière dans le vide (3×10^8 km.s⁻¹) et λ_0 : longueur d'onde de la radiation incidente (cm).

Les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une fraction bien plus faible est diffusée dans toutes les directions de l'espace et est à l'origine de l'effet Raman [83]. (Figure II.1)

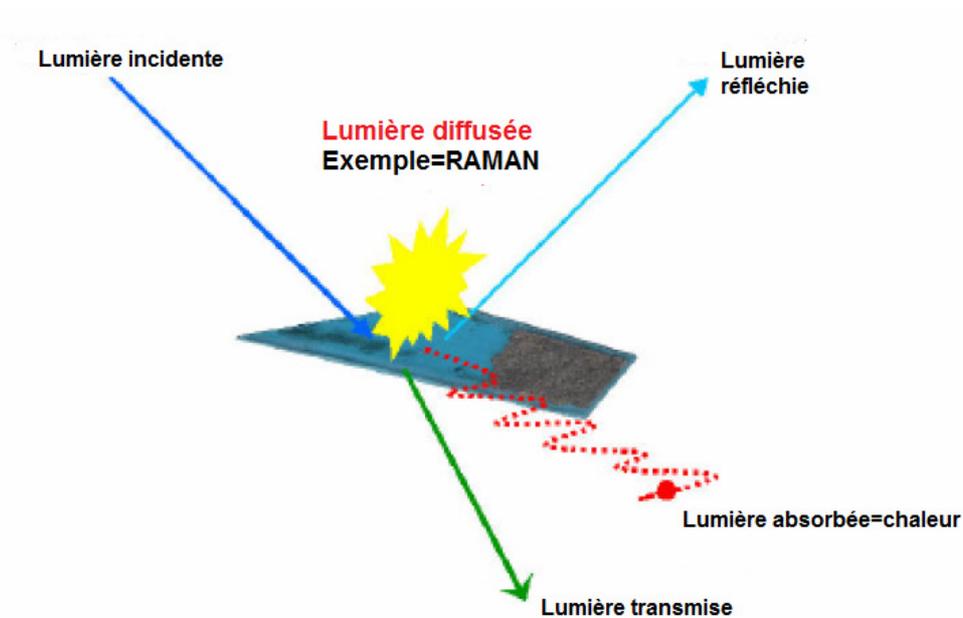


Figure II.1 : Les différents phénomènes de réflexion, transmission, absorption et diffusion de la lumière.

En ce qui concerne le phénomène de diffusion, la majeure partie de la lumière est diffusée à la même fréquence ν_0 que la radiation incidente, c'est la **diffusion Rayleigh** (diffusion élastique),

Une partie infime des photons incidents est diffusée avec changement de fréquence : c'est la **diffusion Raman** (diffusion inélastique) : elle représente environ 1 photon Raman pour 10^8 photons incidents. Une transition Raman peut être décrite comme une transition à deux photons via un état virtuel (état non stationnaire). La différence d'énergie entre le photon incident et le photon diffusé est égale à l'énergie du mode de vibration. Soit ν_d , la fréquence des photons ainsi diffusés, comme le montre la figure II.2, deux cas peuvent se présenter ; (ν est l'écart entre la fréquence diffusée et la fréquence incidente)

- $\nu_d < \nu_0$ donc $\nu_d = \nu_0 - \nu$, il y a gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et perte d'énergie pour le photon), c'est la diffusion **Raman Stokes**,

- $\nu_d > \nu_0$ donc $\nu_d = \nu_0 + \nu$, il y a perte d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et gain d'énergie pour le photon), c'est la diffusion **Raman anti-Stokes** [84].

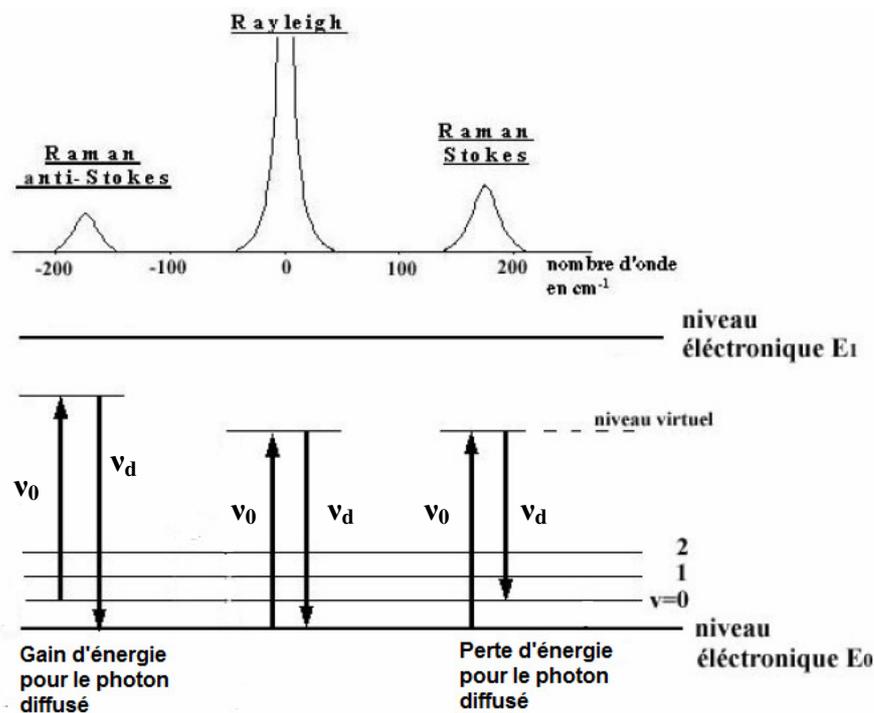


Figure II.2 : Positions des bandes Raman correspondant aux raies anti-Stokes, Rayleigh et Stokes ainsi que les niveaux énergétiques relatifs à chacune de ces transitions.

Cependant, la probabilité d'observations des transitions Anti-Stockes est moins importante, ce qui conduit souvent à choisir la partie Stokes pour l'étude Raman classique.

Dans un spectre Raman, il est d'usage d'utiliser non pas la fréquence du rayonnement mais une grandeur qui lui est proportionnelle et qui le nombre d'ondes $\bar{\nu}$ (exprimé en cm^{-1}) défini par :

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad \lambda, \text{ étant la longueur d'onde du rayonnement}$$

De plus, plutôt de repérer les raies Raman par leur nombre d'onde absolu, on préfère mettre en évidence la grandeur caractéristique de la molécule (ν) et indépendante du choix de la radiation excitatrice (ν_0). C'est donc cette grandeur, égale à l'écart de nombres d'onde entre la raie Raman et la raie Rayleigh, et appelé nombre d'onde relatif, que l'on fait apparaître sur les spectres pour les raies Stockes (Figure II.3).

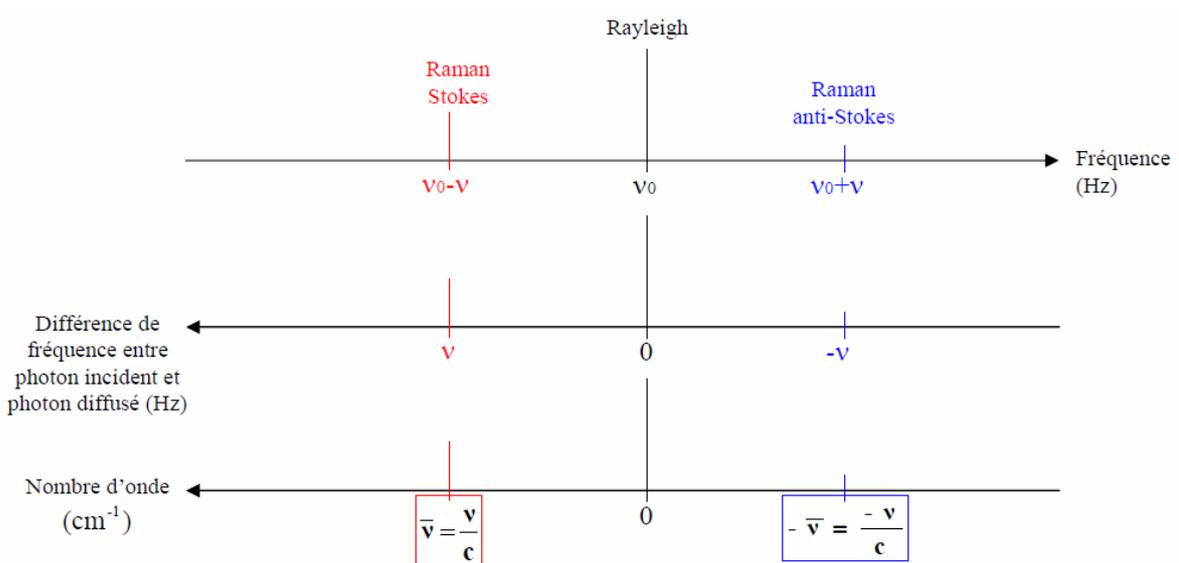


Figure II.3: Correspondance entre fréquence et nombre d'onde

Un spectre Raman représente l'intensité du rayonnement diffusé (nombre de photons comptés à une énergie donnée) en fonction de l'énergie de vibration. Il se présente comme une succession de bandes correspondant chacune à un mode de vibration spécifique ou à une combinaison de modes.

Pour une molécule non linéaire à N atomes, on dénombre $3N-6$ degrés de liberté de vibration et donc $3N-6$ modes de vibration indépendants (modes normaux de vibration). La théorie des groupes permet de dénombrer ces modes et de déterminer si une vibration est active ou non, à

partir de l'examen de la table de caractère du groupe ponctuel de symétrie de la molécule ou du cristal [85-87].

Les mouvements des atomes lors d'une vibration normale peuvent être très complexes. Ils sont en général dominés par un mouvement relativement simple, auquel se combinent des mouvements supplémentaires d'amplitude plus faible.

Une *vibration d'élongation* (« stretching » mode) consiste en une variation périodique d'une liaison diatomique autour de sa longueur d'équilibre. Lorsque plusieurs liaisons équivalentes et différentes sont impliquées dans la vibration, on peut distinguer divers types de vibrations d'élongation, suivant que les liaisons s'allongent en même temps ou **en opposition de phase**.

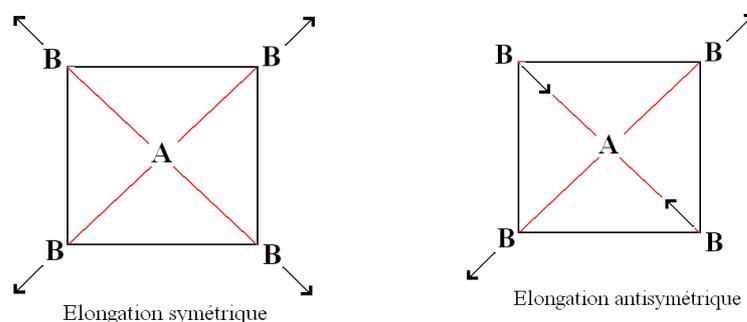


Figure II.4 : Vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique dans une molécule plan carré

Pour une molécule plan carré par exemple, la vibration d'élongation symétrique conduira à un agrandissement sans déformation du carré alors que la vibration d'élongation antisymétrique correspondra à une déformation du carré (Figure II.4).

Les autres types de vibration sont des *vibrations de déformation angulaire* (« bending mode »). Elles ont des noms différents suivant comment se fait cette déformation. Les deux liaisons impliquées dans la construction de l'angle qui se déforme forment un plan. Si les atomes restent **dans ce plan** lors de la vibration, on parle de modes « dans le plan » (« in plane »), comme cela se produit lors des « scissor » et « rocking » vibrations. Si les atomes sortent du plan, on parlera de vibrations « hors du plan » (« out of plane »), comme cela se produit lors des « wagging » et « twisting » vibrations (Figure II.5).

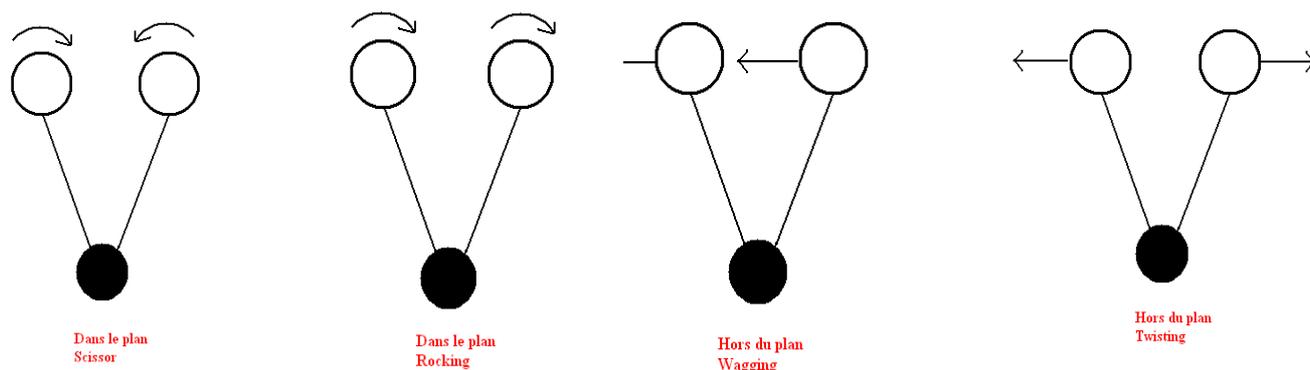


Figure II.5 : Vibrations de déformations angulaires dans le plan de type « scissor » et « rocking » et hors plan de type « wagging » et « twisting »

Certains modes, généralement localisés à basse fréquence, impliquent le déplacement d'un grand nombre d'atomes. Dans les cristaux, ces modes sont dits « *de réseau* » car ils mettent en jeu des interactions entre grands ensembles moléculaires.

Dans certains cristaux, des unités moléculaires ou quasi-moléculaires sont toutefois observables. Dans ce cas, les modes impliquant la rotation ou la translation de ces entités sont également considérés comme des modes de réseau (« modes externes »), car très sensibles à l'organisation générale du cristal. A plus haute fréquence, on observera les modes représentatifs des vibrations locales à l'intérieur de ces unités quasi-moléculaires (« modes internes »).

II.2- Dispositif expérimental de microspectrométrie Raman

La figure II.6 représente schématiquement le dispositif de microspectrométrie Raman utilisé dans ce travail. Il s'agit d'un LabRam HR 800, appareil à haute résolution spectrale ($0.35 \text{ cm}^{-1}/\text{pixel}$ à 633 nm avec un réseau de 1800 traits/mm) grâce à sa grande focale de 800 mm , équipé d'un microscope confocal et d'un spectrographe simple étage très lumineux conçu pour assurer une collection optimale du signal Raman.

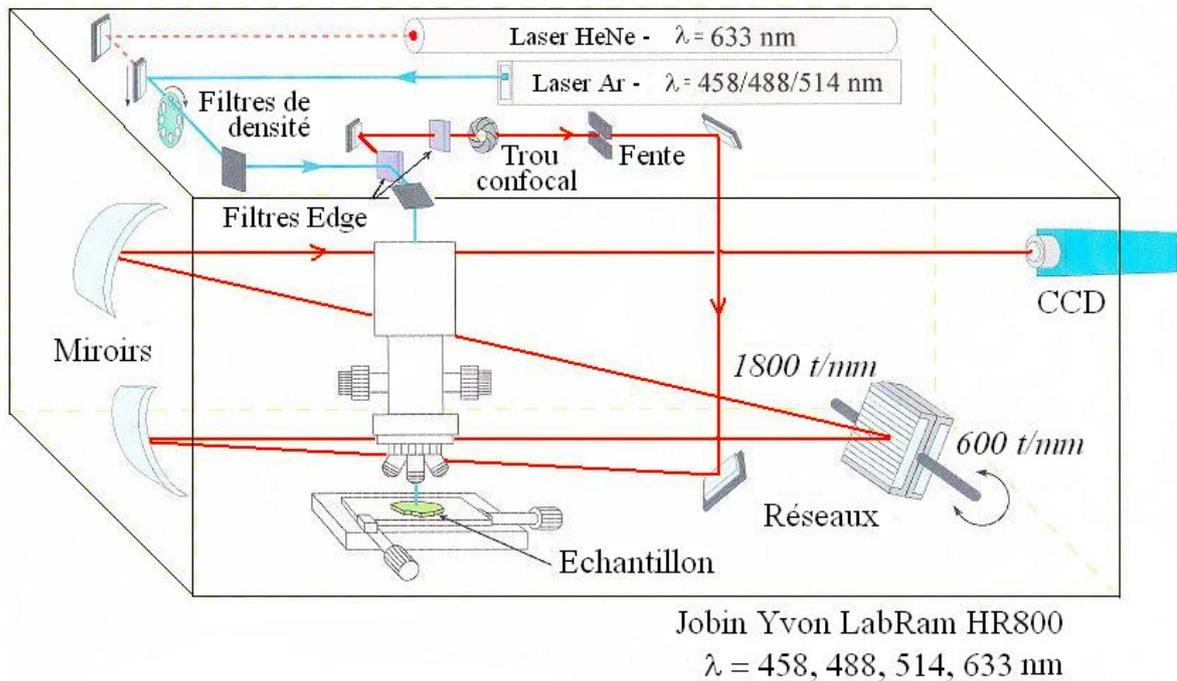


Figure II.6 : Représentation schématique du spectromètre Raman HR800

On énumère dans ce qui suit les principaux constituants :

La source laser, qui délivre une radiation monochromatique et de fréquence stable et connue. Un laser interne He-Ne refroidi par air permet de disposer d'une radiation à 632,8 nm. Ce spectromètre est également équipé d'un laser Argon accordable, également refroidi par air et émettant toutes les raies entre 457 et 514 nm. Un filtrage soigné grâce à un filtre interférentiel adapté à chaque longueur d'onde débarrasse ce faisceau des raies du plasma ou autres raies parasites.

Le microscope confocal : Couplé au spectromètre, il permet de réduire avantageusement la dimension de la zone analysée à des dimensions micrométriques, et de se placer ainsi dans des conditions de « microanalyse » (microspectrométrie Raman), et de bénéficier d'une résolution spatiale de l'ordre du μm , très utile pour la caractérisation d'échantillons hétérogènes comme les électrodes composites. Ce microscope est équipé de différents objectifs chargés de

l'illumination optimale de l'échantillon mais aussi de la collection la plus efficace possible de la lumière diffusée par effet Raman, ainsi que son transfert vers l'entrée du spectromètre.

Le processus Raman étant peu intense, un filtre de type « Edge » diélectrique utilisé en mode injection/réjection, permet de séparer avec efficacité le signal diffusé du signal Rayleigh beaucoup plus intense.

Le faisceau polychromatique diffusé entre dans le spectromètre. Un trou confocal continûment variable de quelques microns à 1.2 mm permet de sélectionner précisément le volume d'analyse. Un miroir prismatique dirige ensuite les photons sur un système dispersif (réseau) permettant de séparer les photons selon leur longueur d'onde. Chaque radiation est ensuite focalisée sur un détecteur multicanal CCD refroidi par air (-70°C).

En ce qui concerne le HR 800, le spectromètre est un monochromateur achromatique à champ plan (de type Czerny-Turner) de 800 nm de focale équipé de deux réseaux (réseau 600 tr/mn et 1800 tr/mn) et de miroirs (optiques réfléchives). Ces réseaux sont aisément interchangeables et permettent au système d'être très lumineux et de faire varier la résolution spectrale et la taille de la fenêtre spectrale enregistrée sur le CCD sans balayage.

Enfin, un système d'acquisition électronique assure la mesure et le traitement des signaux électriques issus des détecteurs. Le logiciel LabSpec assure le pilotage et les acquisitions des spectres.

Conditions expérimentales utilisées

Les mesures sont réalisées ex situ (échantillon directement posé sur une lame de microscope, recouvert ou non d'une lamelle de quartz), à température ambiante. Un filtre de densité optique est utilisé pour moduler la puissance du laser et la réduire à des valeurs de l'ordre de quelques centaines de microwatts de façon à éviter toute dégradation de l'échantillon par échauffement local. Les temps d'acquisition varient de quelques minutes à 1h30 suivant la nature des échantillons et les conditions d'illumination. Un objectif x100 a été utilisé, qui permet d'atteindre une surface d'analyse de quelques μm^2 . Une résolution spectrale de l'ordre de 2 cm^{-1} est obtenue dans nos conditions de mesures (excitation dans le rouge à 632,5 nm et utilisation du réseau 600 tr/mm). Le logiciel Origin 8 Pro a été utilisé pour traiter les spectres et réaliser les décompositions de bandes.

Bibliographie

- [1] K. Xu, Chem. Rev. 104 (2004) 4303
- [2] J. M. Tarascon, M. Armand, Nature 414 (2001) 359
- [3] M. S. Whittingham, Chem. Rev. 104 (2004) 4271
- [4] S. Patoux, L. Daniel, C. Bourbon, H. Lignier, C. Pagano, F. Le Cras, S. Jouanneau, S. Martinet, J. Power Sources 189 (2009) 344
- [5] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, Mater. Res. Bull. 15 (1980) 783
- [6] J. N. Reimers, J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 2091
- [7] T. Ohzuku, A. Ueda, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 2972
- [8] G. G. Amatucci, J. M. Tarascon, L. C. Klein, J. Electrochem. 143 (1996) 1114
- [9] J. Cho, Y. J. Kim, B. Park, Chem. Mater. 12 (2000) 3788
- [10] J. Cho, Y. J. Kim, B. Park, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) A1110
- [11] J. Cho, G. Kim, Electrochem. Solid State Lett. 2 (1999) 253
- [12] Z. Chen, J. R. Dahn, Electrochim. Acta 49 (2004) 1079
- [13] J. R. Dahn, U. Vonsacken, C. A. Michal, Solid State Ionics 44 (1990) 87
- [14] W. Li, J. N. Reimers, J. R. Dahn, Solid State Ionics 67(1993) 123
- [15] R. Kanno, H. Kubo, Y. Kawamoto, T. Kamiyama, F. Izumi, Y. Takeda, M. Takano, J. Solid State Chem. 110(1994) 216
- [16] T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 1862
- [17] A. Rougier, P. Gravereau, C. Delmas, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 1168
- [18] W. Li, J. N. Reimers, J. R. Dahn, Phys. Rev. B 46 (1992) 3236
- [19] V. Bianchi, S. Bach, C. Belhomme, J. Farcy, J. P. Pereira-Ramos, D. Caurant, N. Baffier, P. Willmann, Electrochim. Acta 46 (2001) 999
- [20] W. Li, J. N. Reimers, J. R. Dahn, Solid State Ionics 67 (1993) 123

- [21] J. Fan, P. S. Fedkiw, *J. Power Sources* 72 (1998) 165.
- [22] I. Saadoune, C. Delmas, *Solid State Ionics* 53-56 (1992) 370
- [23] Yuan Gao, Yakovleva, M. V., Ebner, W. B. *Electrochem. Solid State Lett.* 1(1998)117
- [24] T. Ohzuku, Y. Makimura, *Chem. Lett.* (2001) 744
- [25] N. Yabuuchi, T. Ohzuku, *J. Power Sources* 119 (2003) 171
- [26] J. M. Kim, H. T. Chung, *Electrochim. Acta* 49(2004) 937
- [27] B. L. Ellis, K. T. Lee, L. F. Nazar, *Chem. Mater.* 22 (2010)691
- [28] M.M. Thackeray, W. I. F. David, P.G. Bruce, J.B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* 18 (1983) 461
- [29] R. Koksang, J. Barker, H. Shi, M. Y. Saidi, *Solid State Ionics* 84 (1996) 1
- [30] Dong H. Jang, Young J. Shin, Seung M. Oh, *J. Electrochem.Soc.* 143 (1996) 2204
- [31] A. K. Padhi, K. S. Nanjun daswamy, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1188
- [32] M. Koltypin, D. Aurbach, L. Nazar, B. Ellis, *Electrochem. Solid- State Lett.* 10 (2007) A40
- [33] D. D. MacNeil, Z. H. Lu, Z. H. Chen, J. R. Dahn, *J. Power Sources* 108 (2002) 8
- [34] C. Delacourt, C. Wurm, L. Laffont, J. B. Leriche, C. Masquelier, *Solid State Ionics* 177 (2006) 333
- [35] A. Yamada, S. C. Chung, K. Hinokuma, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A224.
- [36] N. Ravet, Y. Chouinard, J. F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier, M. Armand, *J.Power Sources* 97-8 Special Iss. SI (2001) 503
- [37] S. L. Bewlay, K. Konstantinov, G. X. Wang, S. X. Dou, H. K. Liu, *Mat. Lett.* 58 (2004) 1788
- [38] H. Huang, S. -C. Yin, L. F. Nazar, *Electrochem. Solid-State Lett.* 4 (2001) A170.
- [39] A. Ait Salah, A. Mauger, K. Zaghib, J. B. Goodenough, N. Ravet, M. Gauthier, F. Gendron, C. M. Julien, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A1692
- [40] K. Dokko, S. Koizumi, K. Kanamura, *Chem. Lett.* , 35 (2006) 338
- [41] C. Benoit, C. Bourbon, P. Berthet, S. Franger, *J. Phys. Chem. Solids* 67 (2006) 1265
- [42] S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, H. Rouault, *J. Power Sources* 119 (2003) 252

- [43] S. Y. Chung, J. T. Bloking, Y. M. Chiang, *Nat. Mater.* 1 (2002) 123
- [44] M. Armand, *Solid State Ionics* 69 (1994) 309
- [45] R. Yazami, Ph. Touzain, *J. Power Sources* 9 (1983) 365
- [46] R. Yazami, D. Guerard, *J. Power Sources* 43 (1993) 39
- [47] Thèse de Jennifer Jones, Université de Tours, 2010
- [48] R. Yazami, *J. Power Sources* 97-98 (2001) 33
- [49] D. Fauteux, R. Koksang, *J. Appl. Electrochem.* 23 (1993) 1
- [50] M. Wakihara, *Mater. Sci. Eng. R33* (2001) 109.
- [51] R. Yazami, Y. Reynier, *J. Power Sources* 153 (2006) 312
- [52] R. Kostecki, F. McLarnon, *J. Power Sources* 550 (2003) 119
- [53] L. J. Hardwick, M. Marcinek, L. Beer, J. B. Kerr, R. Kostecki, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) A442
- [54] Z. Yang, H. -Q. Wu, B. Simard, *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 474
- [55] Y. Hamon, Y. Brousse, F. Jousse, P. Topart, P. Buvat, D.M. Schleich, *J. Power Sources* 96 (2001) 185.
- [56] R.A. Huggins, *J. Power Sources* 81 (1999) 165.
- [57] L. Rom, M. Wachtler, I. Papst, M. Schmied, J.O. Besenhard, F. Hofer, M. Winter, *Solid State Ionics* 143 (2001) 329.
- [58] M. Winter, J. O. Besenhard, *Electrochem. Acta* 45 (1999) 31
- [59] B. Laik, D. Ung, A. Caillard, C. S. Cojucaru, D. Pribat, J. P. Pereira-Ramos, *J. Solid State Electrochem.* 14 (2010) 1835
- [60] K. D. Kepler, J. T. Vaughey, M. M. Thackeray, *Electrochem. Solid State Lett.* 2 (1999) 307
- [61] Z. Edfouf, F. Cuevas, M. Latroche, C. Georges, C. Jordy, T. Hezeque, G. Caillon, J. C. Jumas, M. T. Sougrati, *J. Power Sources* 196 (2011) 4762
- [62] A.M. Wilson, J. N. Reimers, E. W. Fuller, J. R. Dahn, *Solid State Ionics* 74 (1994) 249
- [63] A. Gohier, B. Laïk, J. P. Pereira-Ramos, C. S. Cojocaru, P. Tran Van, *J. Power Sources* 203 (2012) 135

- [64] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1431
- [65] S. Panero, P. Reale, F. Ronci, V. R. Albertini, B. Scrosati, *Solid State Ionics* 6 (2000) 461
- [66] E. Ferg, R. J. Gummow, A. de Kock, M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 147
- [67] E. Rossen, J. N Reimers, J. R. Dahn, *Solid State Ionics* 62 (1993)53.
- [68] T. Shodai, S. Okada, S. Tobishima, J. Yamaki, *Solid State Ionics* 86–88 (1996) 785
- [69] J.B. Ducros, S. Bach, J. P. Pereira-Ramos, P. Willmann, *J. Power Sources* 175 (2008) 517
- [70] J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, M. Rosa Palacin, *Adv. Mater.* 22 (2010) E170
- [71] S. Grugeon, S. Laruelle, L. Dupont, F. Chevallier, P. L. Taberna, P. Simon, L. Gireaud, S. Lascaud, E. Vidal, B. Yrieix, J. M. Tarascon, *Chem. Mater* 17 (2005) 5041
- [72] S. Grugeon, S. Laruelle, J. M. Tarascon, *J. Power Sources* 164 (2007) 839
- [73] L. Dupont, S. Laruelle, S. Grugeon, C. Dickinson, W. Zhou, J. M. Tarascon, *J. Power Sources* 175 (2008) 502
- [74] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J. M. Tarascon *Nature* 407 (2000) 496
- [75] E. Hosono, S. Fujihara, I. Honma, H. S. Zhou, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 284
- [76] R. Alcantara, J. L. Tirado, J. C. Jumas, L. Monconduit, J. Olivier-Fourcade, *J. Power Sources* 109 (2002) 308
- [77] J. Y. Xiang, J. P. Tu, X. H. Huang, Y. F. Yuan, X. H. Xia, Z. Y. Zeng, *J. Power Sources* 185 (2008) 519
- [78] F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi, B. Scrosati, *Nature* 394(1998) 456
- [79] M. Tatsumisago, *Solid State Ionics* 175 (2004) 13
- [80] A. Hayashi, T. Fukuda, H. Marimoto, T. Minanu, M. Matsumisago, *J. Mater. Science* 39 (2004) 5125
- [81] Thèse G. Huertas, Université de Bordeaux, 2006
- [82] J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, *Solid State Ionics* 647 (1992) 53
- [83] G. Turrell, In *Raman Microscopy Developments and Applications*; Turrell, G.; Corset, J. Elsevier Academic Press: 1996; pp 1-25.

[84] M.Delhaye, J.Barbillat, F.Fillaux, P.Damelincourt, D.Bougéard, G. Buntix, Spectrométrie Raman, Techniques de l'ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation Référence P2865, Date de publication : 10 sept. 1999

[85] F. A. Cotton, Chemical Applications of Group Theory; Wiley Interscience: New York, NY, 1963/ 3^{ème} édition 1990

[86] Raman Spectroscopy, D.A Long, Mc Graw Hill

[87] S. Califano, V. Schettino, N. Neto, Lattice Dynamic of molecular Crystals, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York

**Chapitre II :
L'oxyde de Cobalt lithié « LiCoO₂ »**

Sommaire

I. Introduction générale : structure, synthèse et propriétés électrochimiques.....	
de LiCoO_2.....	41
II. Résultats.....	46
II.1. Caractérisation de LiCoO_2	46
II.1.1. Caractérisation électrochimique.....	46
II.1.2. Caractérisation structurale.....	48
c) Diffraction des RX.....	48
d) Spectroscopie Raman.....	49
II.2. Etude des changements structuraux intervenant dans les phases $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ et Li_xCoO_2 pendant le premier cycle de charge-décharge.....	51
II.2.1. Etude par diffraction des RX	51
II.2.2. Etude par spectroscopie Raman.....	57
III. Conclusion.....	64
Bibliographie.....	65

On étudie dans ce premier chapitre le matériau industriel typique de la batterie lithium-ion qui est LiCoO_2 . Celui-ci fonctionne en face d'une électrode constituée de carbone graphite, autre composé d'intercalation du lithium. Décrit pour la première fois par *Goodenough et al* [1] en 1980, LiCoO_2 présente une structure lamellaire particulièrement favorable à l'insertion et à la désinsertion du lithium et possède des propriétés électrochimiques remarquables, qui en font un matériau de choix [2-4].

Après un bref rappel portant sur la structure, la synthèse et les propriétés électrochimiques de LiCoO_2 , on présentera l'étude de la structure locale en 1^{ère} charge et en 1^{ère} décharge par spectroscopie Raman afin de fournir des données nouvelles susceptibles d'apporter une meilleure compréhension du matériau en fonctionnement.

I. Introduction générale : structure, synthèse et propriétés électrochimiques de LiCoO_2

La forme haute température de LiCoO_2 (obtenue à $T > 700^\circ\text{C}$) cristallise dans le système rhomboédrique (groupe d'espace R-3m) avec une structure lamellaire type $\alpha\text{-NaFeO}_2$ présentant un empilement oxygéné de type NaCl (cfc) distordu du fait de l'allongement de la maille unitaire selon la direction (111) [3]. Une description hexagonale de la maille est habituellement utilisée: le cobalt, le lithium et l'oxygène y occupent respectivement les positions cristallographiques 3a (0, 0, 0), 3b (0, 0, 1/2) et 6c (0, 0, z) dans le groupe d'espace R-3m (Figure I.1). Ainsi, on assiste à un empilement type ABC de plans de cobalt et de lithium alternés, séparés par des plans d'oxygène. Cette structure est caractérisée par des paramètres de maille $a_{\text{hex}} = 2.82 \text{ \AA}$ et $c_{\text{hex}} = 14.1 \text{ \AA}$ qui représentent respectivement les distances Co-Co intra et interfeuilletts (Figure I.1).

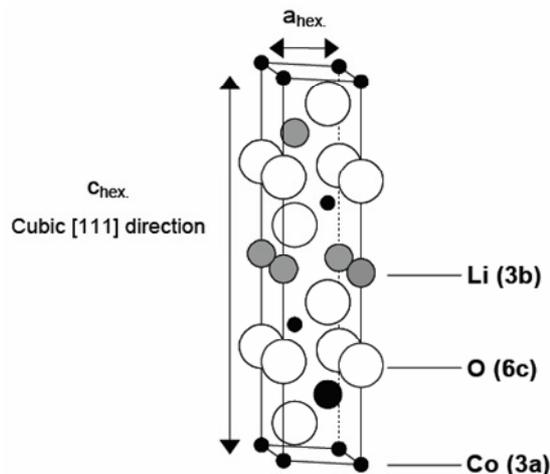


Figure I.1 Représentation de la maille hexagonale de LiCoO_2

La structure de LiCoO_2 peut également être considérée comme un empilement de feuillets CoO_2 constitués d'octaèdres CoO_6 (Figure I. 2), les ions lithium se placent alors dans des sites octaédriques entre ces feuillets formant ainsi l'espace interfeuille qui assure le chemin de diffusion des ions Li^+ lors du processus électrochimique (Figure I. 3). Les octaèdres CoO_6 et LiO_6 se partagent des arêtes.

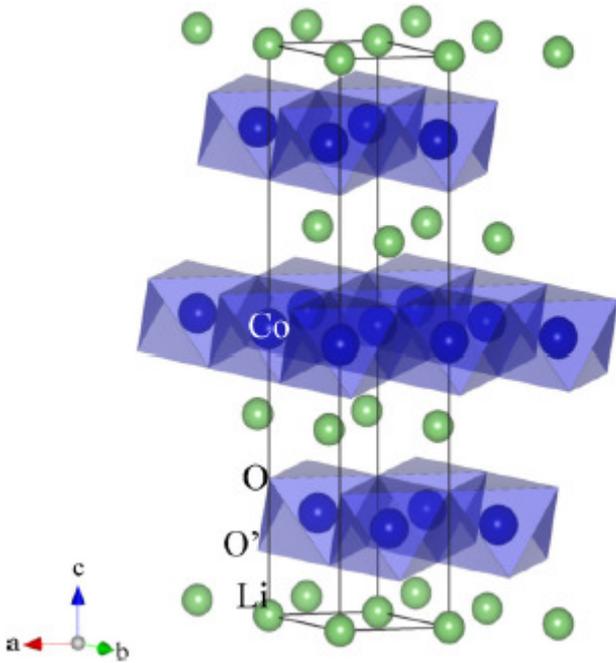


Figure I.2 : Structure cristalline de LiCoO_2 [5]

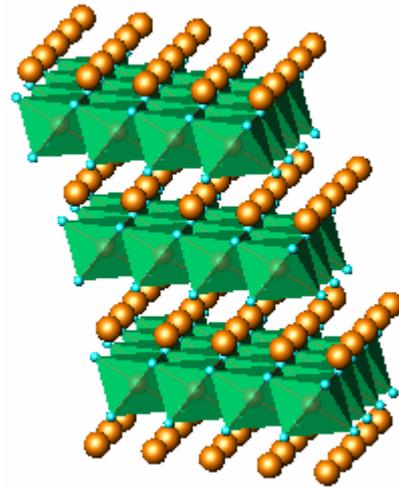


Figure I.3 : Chemin de diffusion du lithium (représenté en jaune)

La synthèse de la forme haute température ($\text{LiCoO}_2\text{-HT}$) est généralement réalisée par la voie tout solide qui utilise un mélange de précurseurs calciné à $850\text{-}900^\circ\text{C}$ sous air, elle conduit à la formation d'une poudre. Diverses sources de lithium et de cobalt peuvent être utilisées: Li_2O et CoO [6] ; Li_2CO_3 et Co_3O_4 [7] ; $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ et CoCO_3 [8] ; Li_2CO_3 et CoCO_3 [9, 10] ou encore des acétates $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})\cdot\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [11, 12].

La calcination à de telles températures pendant plusieurs heures n'est pas sans conséquence, puisqu'elle conduit à la formation de tailles de particules supérieures à $1\mu\text{m}$, de plus une irrégularité et une inhomogénéité de la distribution des particules sont constatées, sans oublier la possible volatilisation du lithium et la production du gaz NO dans le cas de l'utilisation de nitrates comme précurseurs [13].

D'autres méthodes de synthèse à plus faible température ont été développées afin d'obtenir des tailles de particules plus petites. La méthode sol gel, par exemple, qui nécessite une

température entre 550 et 750° et un temps de synthèse court (1-10 heures), conduit à des particules de faible taille pouvant atteindre 0.016 μm [14].

D'un point de vue électrochimique, il est possible d'extraire théoriquement 1 lithium (capacité théorique = 274 mAh/g) de la structure de LiCoO_2 pour conduire à la phase CoO_2 également hexagonale et de paramètres $a = 2.82 \text{ \AA}$ et $c = 4.29 \text{ \AA}$ [2] (Figure I.4).

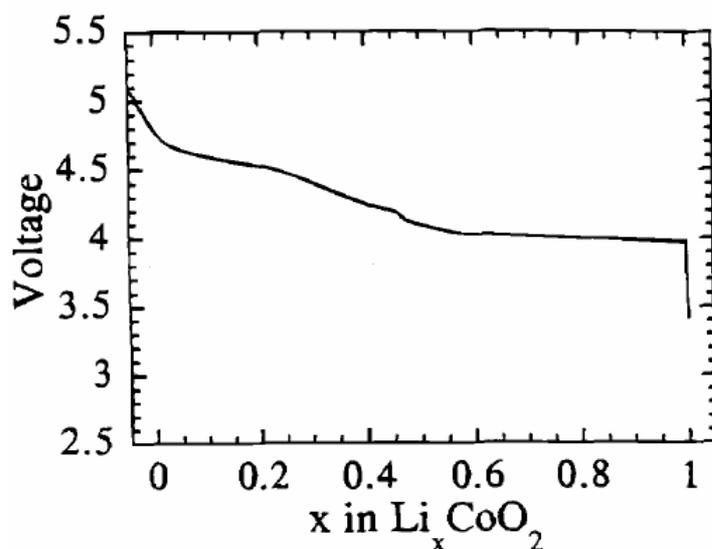


Figure I.4 : Courbe de charge de LiCoO_2 jusqu'à 5.2V qui conduit à l'obtention du membre final CoO_2 [2]

Cependant, après formation de cette phase totalement délithiée, une polarisation importante et une faible capacité après cyclages sont constatées. *Dahn et al* [3] attribuent un tel comportement à la décomposition électrolytique, à la dégradation de la cathode ainsi qu'à la présence de Co^{4+} instable en concentrations importantes. La dégradation de la cathode a été mise en évidence *par Amatucci et al* [15] qui montrent que la perte de capacité est corrélée à la présence de Cobalt sur l'anode en lithium et que le taux de Cobalt dissous augmente avec le potentiel de charge.

Ainsi, il existe pour LiCoO_2 une limite de potentiel qui est située à 4.2-4.3 V pour laquelle les changements structuraux sont réversibles et la tenue en cyclage satisfaisante. A ce potentiel, la moitié des ions Li^+ peut être extraite et réinsérée réversiblement (Figure I.5).

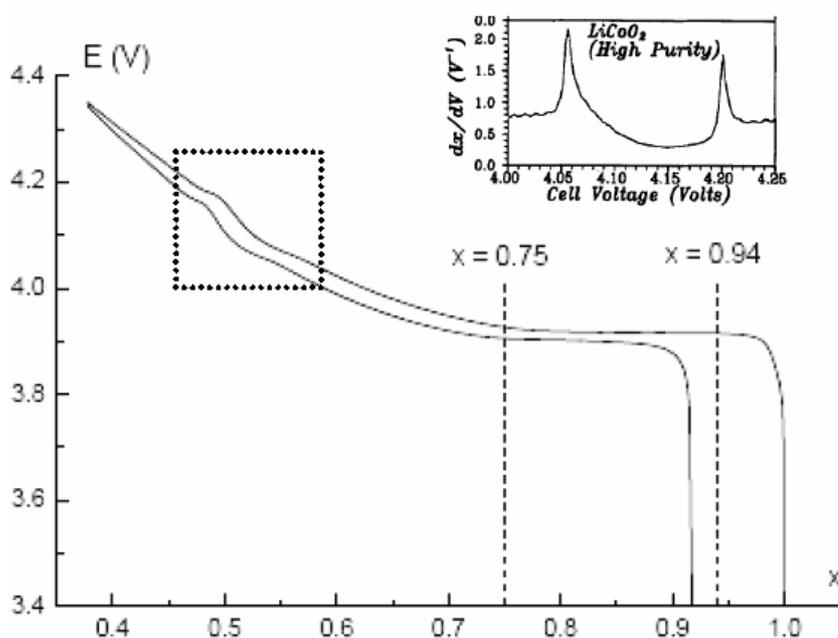


Figure I.5 : Courbe de charge-décharge de Li_xCoO_2 en fonction du taux de lithium extrait. L'inset en haut à droite représente la dérivée du taux de lithium en fonction du potentiel sur la zone encadrée [16]

La capacité réversible maximale obtenue à 4.2 V est de 150 mAh/g ($x \text{Li}^+ = 0.54$), mais en général la capacité réversible moyenne souvent obtenue après un nombre important de cycles, se situe entre 120-140 mAh/g ($x \text{Li}^+ = 0.43-0.51$) [17]. La perte irréversible dépend en effet du degré d'oxydation de l'électrolyte employé [18], mais aussi de la nature de l'électrode (films minces ou électrodes composites) [19]. Cette perte demeure inévitable à cause de l'expansion/contraction répétées de la maille pendant les charges/décharges successives.

La courbe électrochimique de charge-décharge de LiCoO_2 en fonction du taux de lithium présent (x) dans Li_xCoO_2 représentée sur la figure I.5, est caractérisée par la présence de trois plateaux de potentiel. Le plus important à 3.93V, les deux autres plateaux se situent à 4.05 et 4.2V.

Il existe par ailleurs une autre forme structurale de LiCoO_2 synthétisée à basse température ($\text{LiCoO}_2\text{-LT}$) de symétrie cubique $Fd-3m$ [20, 21].

D'un point de vue électrochimique, $\text{LiCoO}_2\text{-LT}$ présente un comportement très différent de $\text{LiCoO}_2\text{-HT}$. La figure I.6 montre les deux premiers cycles de charge-décharge de $\text{LiCoO}_2\text{-LT}$ entre 3.5 et 4.15 V. La courbe de charge présente un plateau de potentiel vers 3.7 V correspondant à l'extraction d'environ 0.43 Li^+ , et la courbe de décharge est caractérisée par

un potentiel de 3.5 V et seulement 0.32 Li^+ réinsérés, soit une efficacité coulombique de 75% [21]. On représente sur la figure I.7 les voltammogrammes des deux formes LT et HT qui montrent les différences entre leurs potentiels d'insertion/extraction (3.95/3.9 V pour la forme HT synthétisé par voie solide à 800°C).

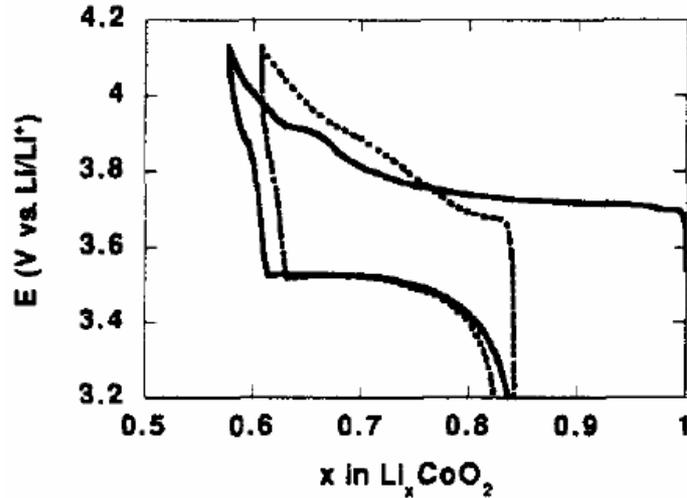


Figure I.6: Courbes de charge-décharge des deux premiers cycles de LiCoO_2 -LT synthétisé à 400°C pour une densité de courant de $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$ [21]

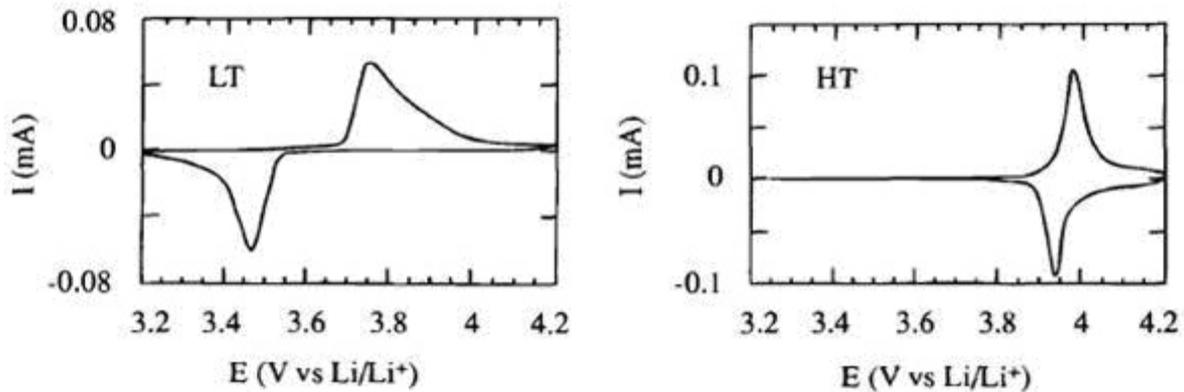


Figure I.7 : Voltammogrammes obtenus pour les phases LT- LiCoO_2 (gauche) et HT- LiCoO_2 (droite), vitesse de balayage: $25\mu\text{V}/\text{s}$ [21]

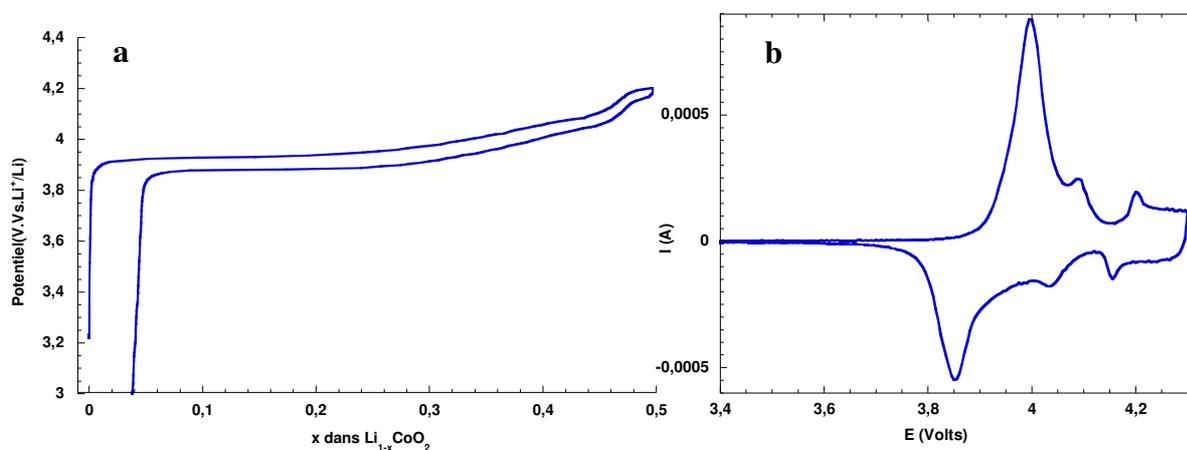
Cette forme à basse température caractérisée par un potentiel de décharge inférieur de 0.35 V par rapport à celui de LiCoO_2 -HT, présente de faibles performances en cyclage [21-23].

II. Résultats

II.1. Caractérisation de LiCoO_2

II.1.1 Caractérisation électrochimique

La courbe électrochimique de charge-décharge d'une électrode de LiCoO_2 réalisée à partir d'une poudre commerciale, et cyclée entre 3 et 4.2 V à C/5 ($i=0.137$ mA), est représentée sur la figure **II.1 (a)**. L'examen plus détaillé de la courbe galvanostatique et du voltamogramme cyclique (Figure **II.1.(b)**) permet d'observer trois étapes situées en charge à 3.99 V, 4.09 V et 4.19 V, la plus importante étant située à 3.99 V.



**Figure II.1 : (a) Courbe chronopotentiométrique de LiCoO_2 entre 3 et 4.2 V à C/5
(b) Voltamogramme cyclique de LiCoO_2 entre 3 et 4.3V à $50 \mu\text{V/s}$**

La première charge concerne l'extraction de 0.5 Li^+ (136 mAh/g) par mole d'oxyde, alors que la capacité en décharge est de 0.46 Li^+ /mole d'oxyde (125 mAh/g), ce qui correspond à une perte irréversible de 0.04 Li^+ /mole d'oxyde (10 mAh/g).

Le cyclage galvanostatique au régime C/5 représenté sur la figure **II.2** révèle un comportement satisfaisant en cyclage avec une capacité en décharge qui décroît très faiblement de 125 à 115 mAh/g ($x=0.46-0.42$) après 24 cycles. Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature où la capacité moyenne obtenue en cyclage se situe entre 120 et 140 mAh/g [17].

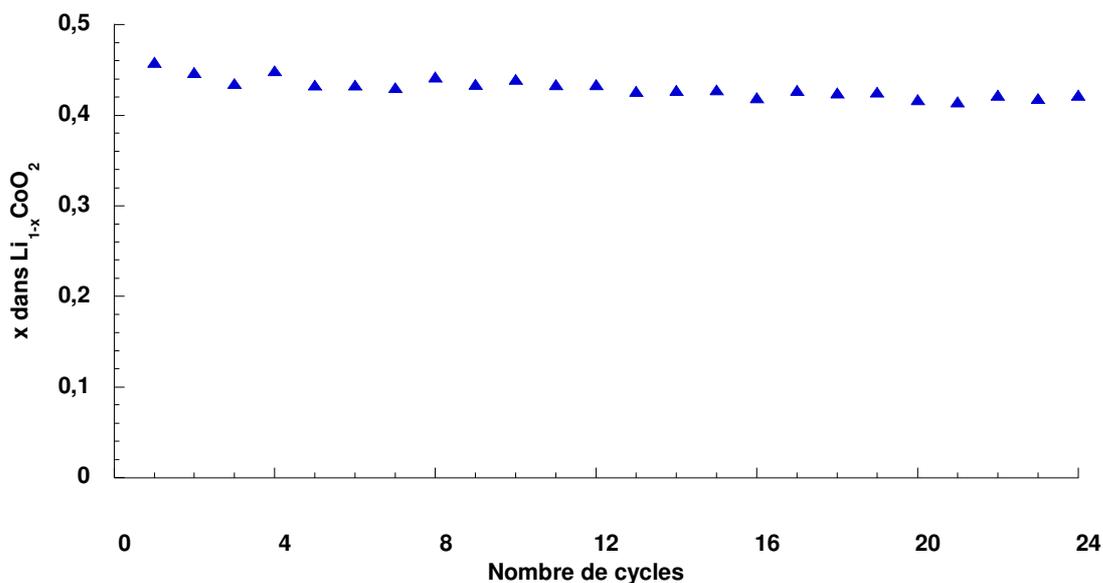


Figure II.2 : Evolution de la capacité spécifique en décharge en fonction du nombre de cycles de charge-décharge de LiCoO_2 entre 3 et 4.2 V à C/5

La taille relativement importante des particules peut en partie expliquer le fait que les valeurs de capacité obtenues se situent à la limite des valeurs inférieures obtenues dans la littérature. En effet, les clichés MEB (Figure II.3) réalisés sur la poudre commerciale de LiCoO_2 montrent que les particules ont une taille très variable se situant entre 1 et 2 μm . Il a été démontré effectivement l'existence d'une relation entre la taille des particules et les performances électrochimiques : une perte de capacité d'environ 0.2% par cycle est enregistrée pour des particules de 1 μm environ contre une perte d'environ 1.1% par cycle pour une taille de particules de 15 μm [13].

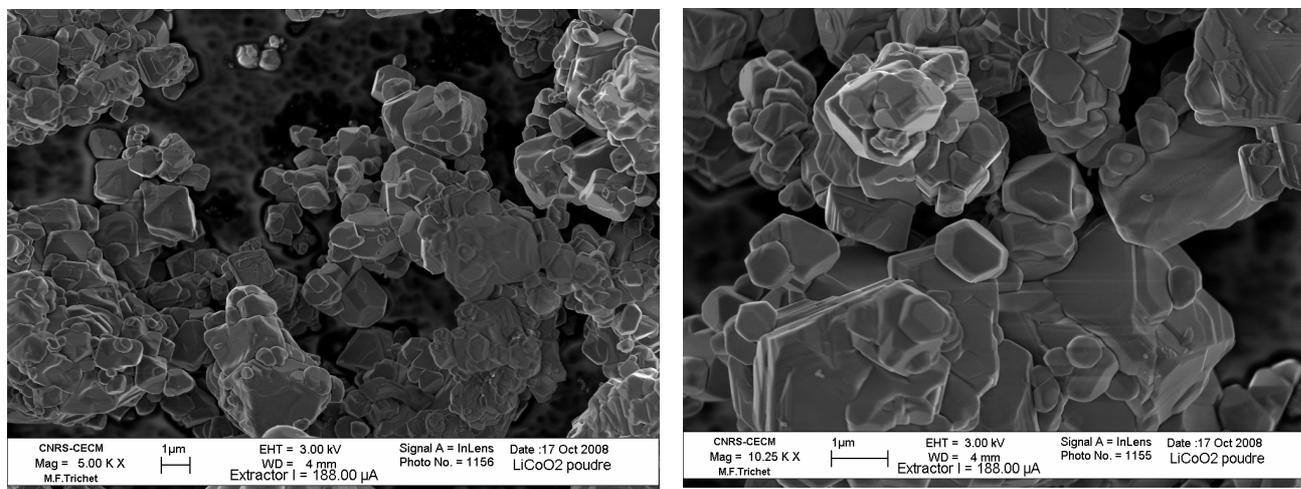


Figure II.3 : Clichés MEB de la poudre de LiCoO_2 étudiée

II.1.2 Caractérisation structurale

a) Diffraction des RX

Le diffractogramme de la poudre commerciale de LiCoO₂ est représenté sur la figure II.4. L'indexation de ce diffractogramme (Tableau II.1) permet de proposer une maille hexagonale (groupe d'espace R-3m) avec les paramètres de maille suivants : a=2.81 Å et c=14.06 Å, en accord avec les paramètres de la littérature (a =2.81 Å et c=14.08 Å) [3].

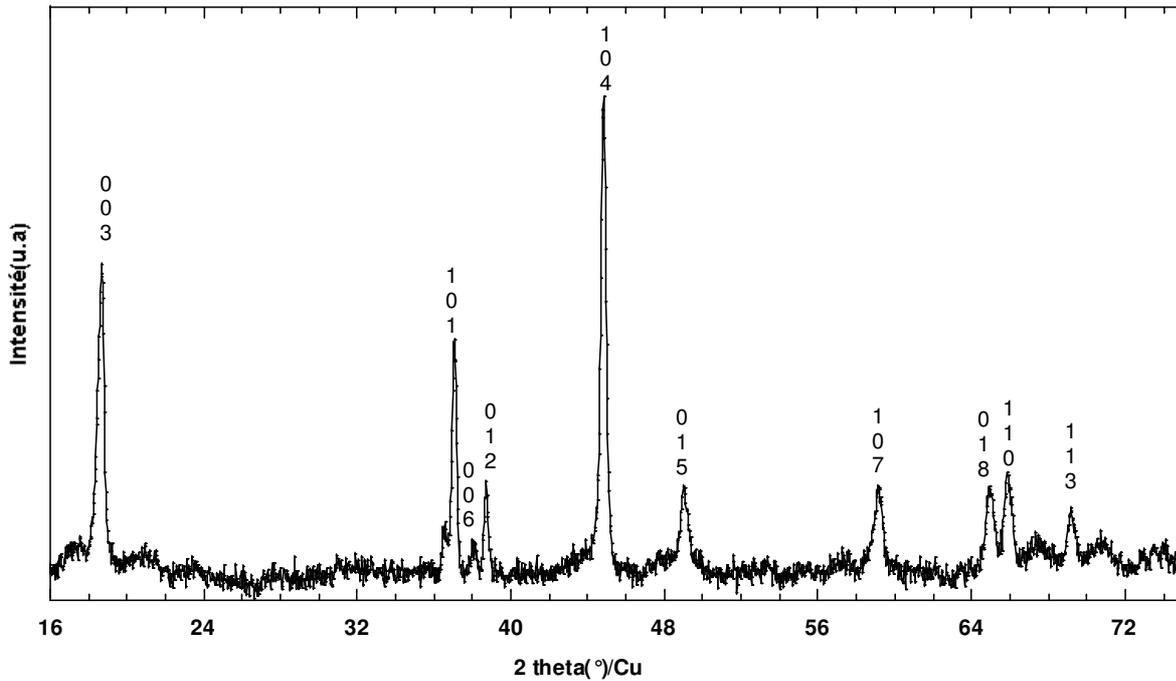


Figure II.4: Diffractogramme RX de l'échantillon commercial LiCoO₂ (R-3m), CuK_{α1}=1.5405 Å

Tableau II.1 : Indices hkl de LiCoO₂ (R-3m) et les angles correspondants

2θ /Cu (°)	hkl	d _{hkl} (Å)
18.84	003	4.69
37.41	101	2.39
38.42	006	2.34
39.1	012	2.29
45.23	104	2.00
49.39	015	1.84
59.52	107	1.55
65.47	018	1.42
66.43	110	1.40
69.84	113	1.34

b) Spectroscopie Raman

De façon générale, les oxydes du type LiMO₂ (M = Co, Ni, Cr) adoptent une structure lamellaire (groupe d'espace R-3m) correspondant au groupe ponctuel de symétrie D⁵_{3d}. D'après la théorie des groupes, la représentation irréductible des modes vibrationnels de LiCoO₂ est indiquée dans le tableau II.2 :

Tableau II.2 : Analyse par facteurs de groupe de LiCoO₂

Atome	Position de Wyckoff	Groupe de site	Représentation irréductible
Co	3a	D _{3d}	A _{2u} + E _u
Li	3b	D _{3d}	A _{2u} + E _u
O	6c	C _{2h}	A _{1g} + E _g + A _{2u} + E _u
Total			A _{1g} + E _g + 3A _{2u} + 3E _u
Acoustic			A _{2u} + E _u
Infrared			2A _{2u} + 2E _u
Raman			A _{1g} + E _g

Ainsi, les composés LiMO₂ présentent deux modes actifs en Raman, de symétrie A_{1g} et E_g, qui impliquent principalement des vibrations des atomes d'oxygène. Dans le mode A_{1g}, les atomes d'oxygène se déplacent dans des directions opposées parallèlement à l'axe c, alors qu'ils vibrent dans des directions opposées parallèlement aux plans de lithium et de cobalt dans le mode E_g (Figure II.5).

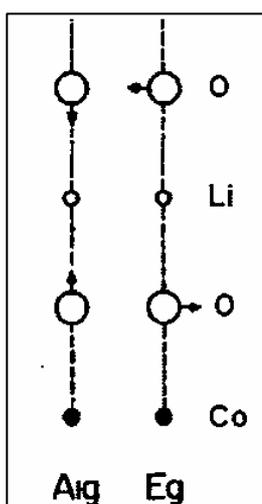


Figure II.5: Déplacements atomiques des modes Raman de la phase hexagonale LiCoO₂

L'attribution du spectre Raman de LiCoO_2 a été réalisée par *Inaba et al* [24] à partir de l'analyse des spectres Raman polarisés de films minces de LiCoO_2 . Le spectre Raman de la poudre commerciale de LiCoO_2 est représenté sur la figure II.6. Deux modes situés à 487 et 597 cm^{-1} sont observés, qui correspondent respectivement aux modes E_g et A_{1g} prévus par l'analyse par facteurs de groupe.

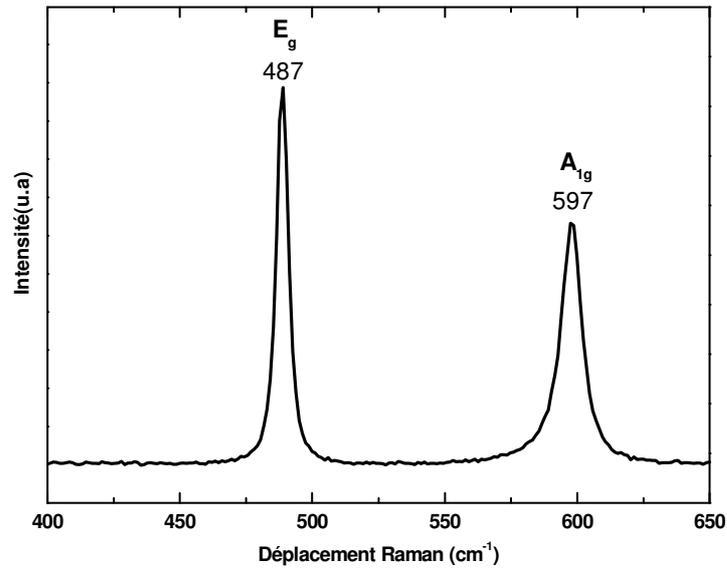


Figure II.6 : Spectre Raman de LiCoO_2 , $\lambda=632$ nm

II.2. Etude des changements structuraux intervenant dans les phases $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ et Li_xCoO_2 pendant le premier cycle de charge-décharge

Dans cette partie, on se propose d'étudier par DRX et spectroscopie Raman l'évolution structurale de LiCoO_2 au 1^{er} cycle de charge/décharge. Les compositions $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ étudiées, correspondant à des taux d'extraction/insertion différents ont été obtenues par oxydation/réduction coulométrique à un régime C/5 et sont indiquées par des points rouges sur la figure II.7.

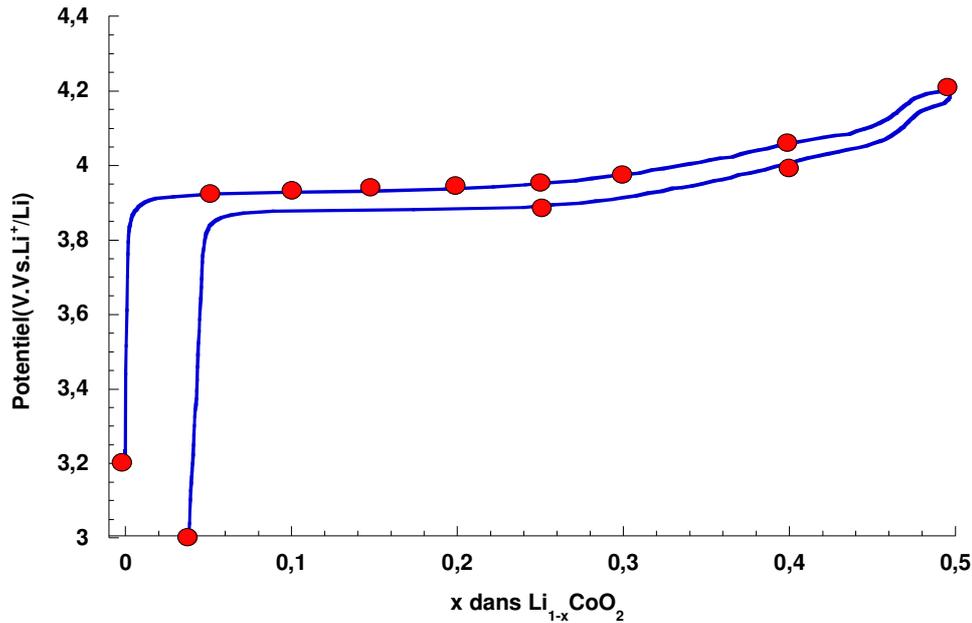


Figure II.7: Courbe galvanostatique de charge/décharge $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ au régime C/5 montrant les compositions étudiées

Après obtention du taux de lithium souhaité, les électrodes sont laissées s'équilibrer pendant 1 heure à courant nul dans la cellule. Le critère d'équilibre adopté est une variation maximale du potentiel de 0.5mV/h.

II.2.1. Etude par diffraction des RX

L'évolution des diagrammes RX de $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ en fonction du taux de lithium extrait est représentée sur la figure II.8.

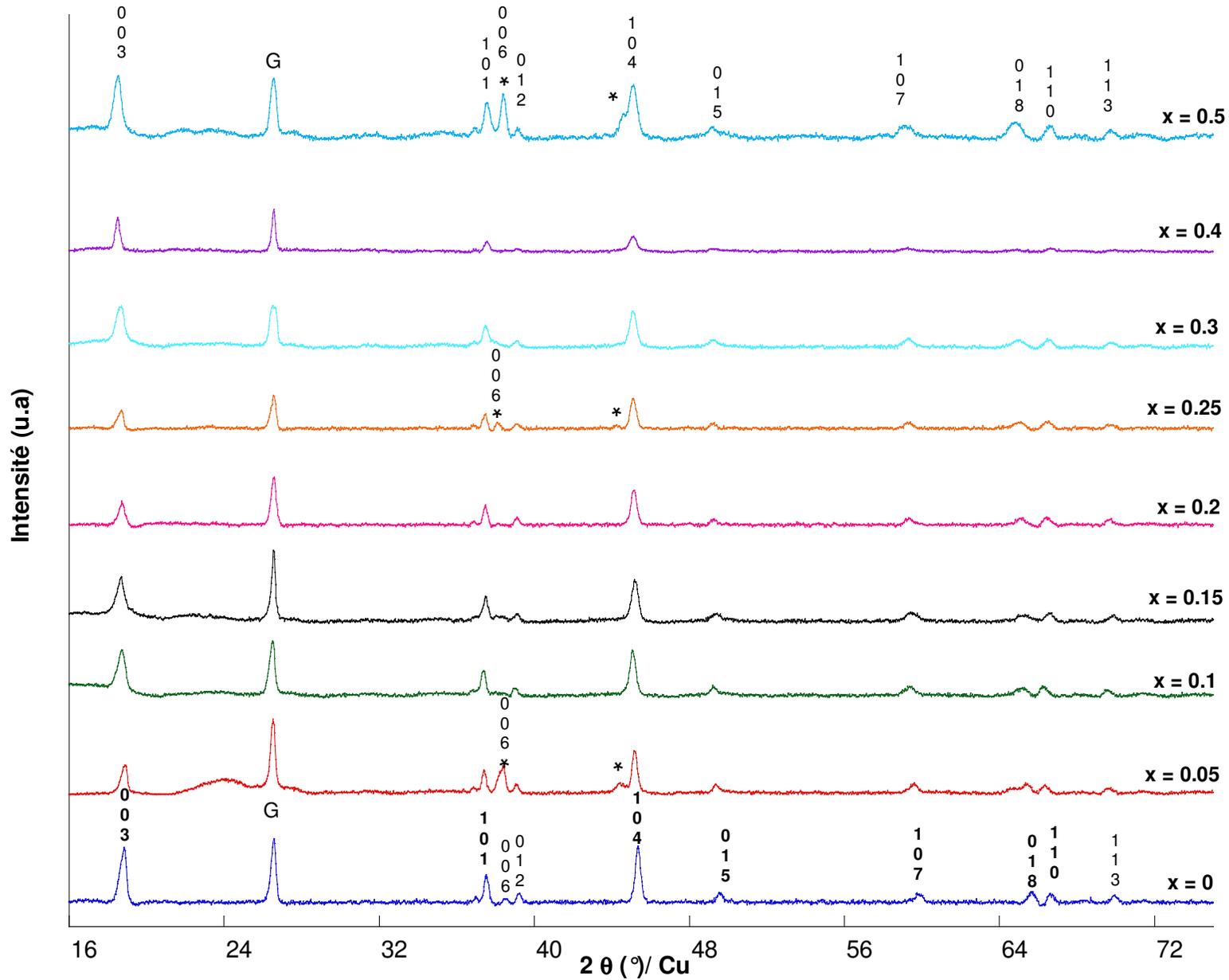


Figure II.8: Evolution des diagrammes RX de $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ en charge de 3 à 4.2V, * Grille en acier

On remarque que toutes les raies du système hexagonal sont conservées au cours de la charge. Toutefois, on observe le déplacement des raies vers les plus petits angles. La figure II.9 montre un agrandissement des raies 003, 104 et 104 respectivement dans les zones angulaires 17.5° - 19.6° , 43.7° - 46° et 58° - 61° . On constate en effet le déplacement de la raie 003 de 18.84° pour $x = 0$ à 18.5° pour $x = 0.5$, celui de la raie 104 de 45.23° pour $x=0$ à 45.08° pour $x=0.5$, et enfin le déplacement de la raie 107 de 59.52° pour $x=0$ à 59.1° pour $x=0.5$.

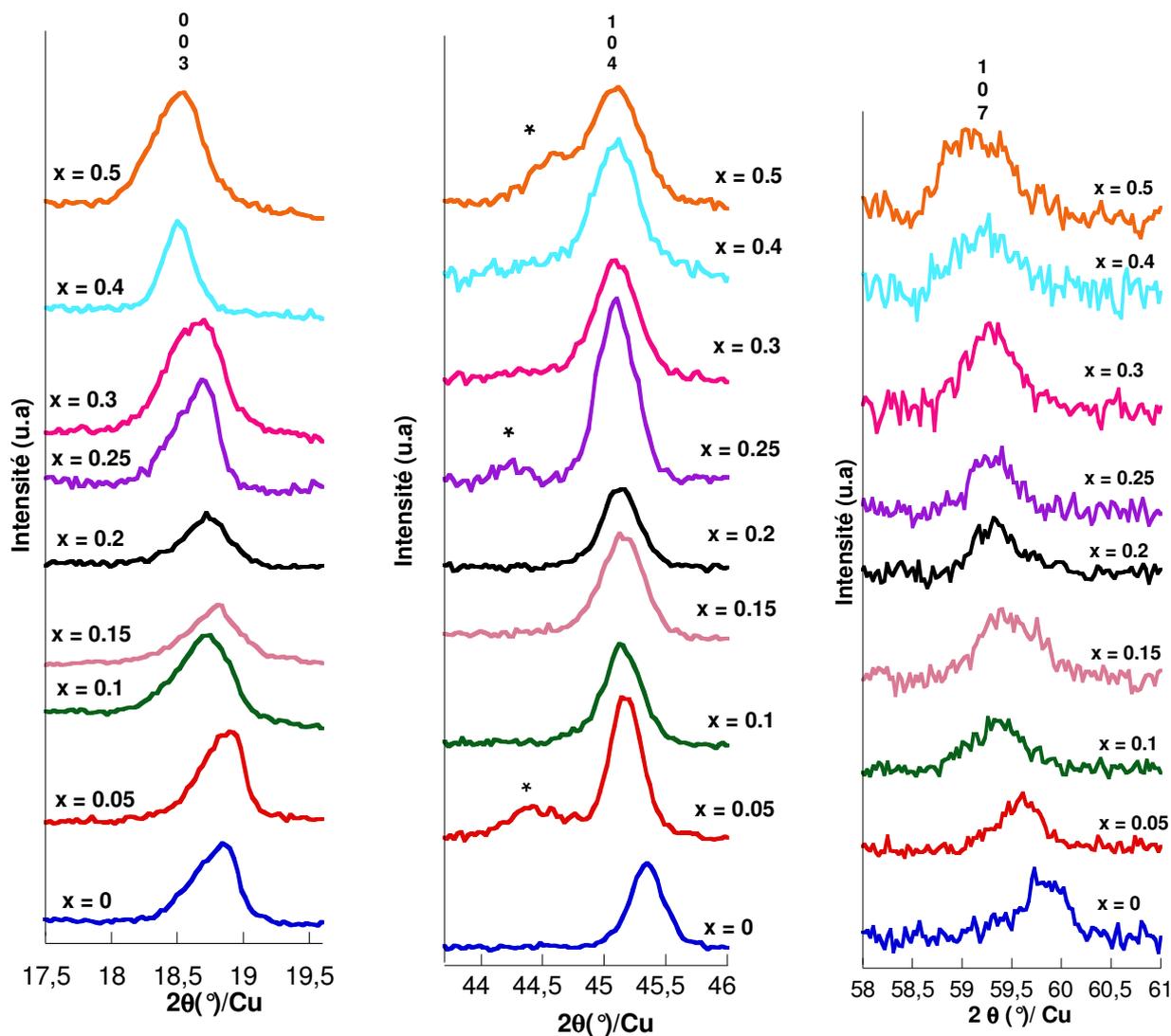


Figure II.9 : Positions des raies 003, 104 et 107 en fonction de x dans $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$

Sur la figure II.10, on reporte les paramètres de maille calculés pour chaque stoechiométrie pendant la charge, et on suit son évolution avec le taux de lithium x extrait :

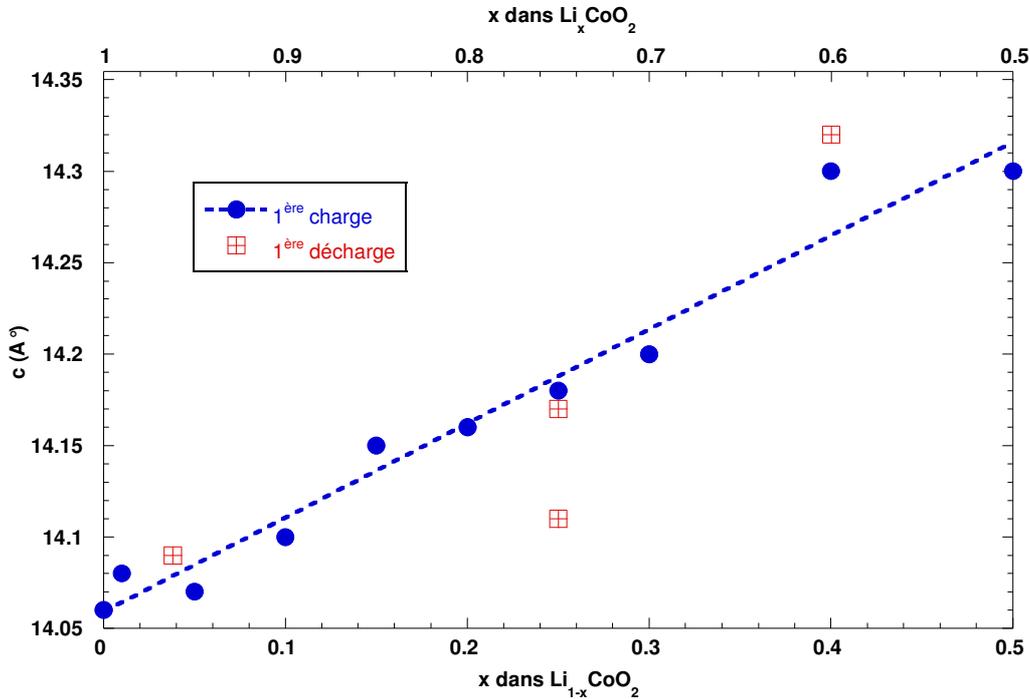


Figure II.10 : Evolution du paramètre c en charge et en décharge dans $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ et Li_xCoO_2 respectivement

On observe que le paramètre de maille c augmente linéairement de 14.06 \AA pour $x = 1$ à 14.32 \AA pour $x = 0.5$.

Dans la littérature, les équipes de *Tarascon* [2], *Dahn* [3] et *Ohzuku et al* [4] se sont intéressées à l'évolution structurale d'électrodes composites de LiCoO_2 en cours de charge/décharge par DRX, in situ [2, 3] et ex situ [4]. Il en ressort de ces études que LiCoO_2 adopte les transitions structurales suivantes où x désigne le taux de lithium extrait dans $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$:

- Pour $0 < x \leq 0.05$, il s'agit d'une phase unique hexagonale 1 de paramètres $a = 2.82 \text{ \AA}$ et $c = 14.1 \text{ \AA}$

- Pour $0.05 < x \leq 0.25$, il y a coexistence de deux phases hexagonales 1 et 2 de paramètres a et c (respectivement pour la phase hexagonale 1 et 2) : $a_1 = 2.82 \text{ \AA}$, $c_1 = 14.08 \text{ \AA}$ et $a_2 = 2.82 \text{ \AA}$, $c_2 = 14.19 \text{ \AA}$

- Pour $0.25 < x < 0.45$, il y a disparition de la phase hexagonale 1 et dominance de la phase hexagonale 2 dont le paramètre de maille augmente linéairement jusqu'à $14.3\text{-}14.4 \text{ \AA}$ pour le paramètre c et 2.81 \AA pour le paramètre a .

- Pour $0.45 \leq x \leq 0.55$, une distorsion vers une phase monoclinique est décrite dont les paramètres sont $a = 4.9 \text{ \AA}$, $b = 2.81 \text{ \AA}$ et $c = 5.05 \text{ \AA}$

Dans ce travail, l'expansion de la maille hexagonale jusqu'à $14.3\text{-}14.4 \text{ \AA}$ est un point commun avec les données de la littérature [2-4]. L'augmentation du paramètre de maille est expliquée par une augmentation des répulsions électrostatiques de CoO_2 négativement chargés lors de l'extraction progressive du lithium interfeuillet.

La différence réside cependant au niveau du biphasage observé pour certains auteurs [2, 3, 4] pour des taux de lithium entre $0.05 < x \leq 0.25$, et pas pour d'autres [25, 26]. Dans notre cas, ce biphasage n'a pas pu être détecté. Ceci peut être expliqué par la faible différence entre le paramètre de maille des deux phases qui est de 0.05 \AA selon [2] et de 0.1 \AA selon [3, 4]. Ceci engendre des raies très proches qu'il est difficile de distinguer.

Par ailleurs, si on prend en compte cette difficulté de la mise en évidence du biphasage, on peut rendre compte de la dissymétrie des raies par l'existence de pics proches en positions notamment pour les points $x = 0.2$ et $x = 0.25$, comme le montre la décomposition ci-dessous de la raie 003 pour ces deux stoechiométries.

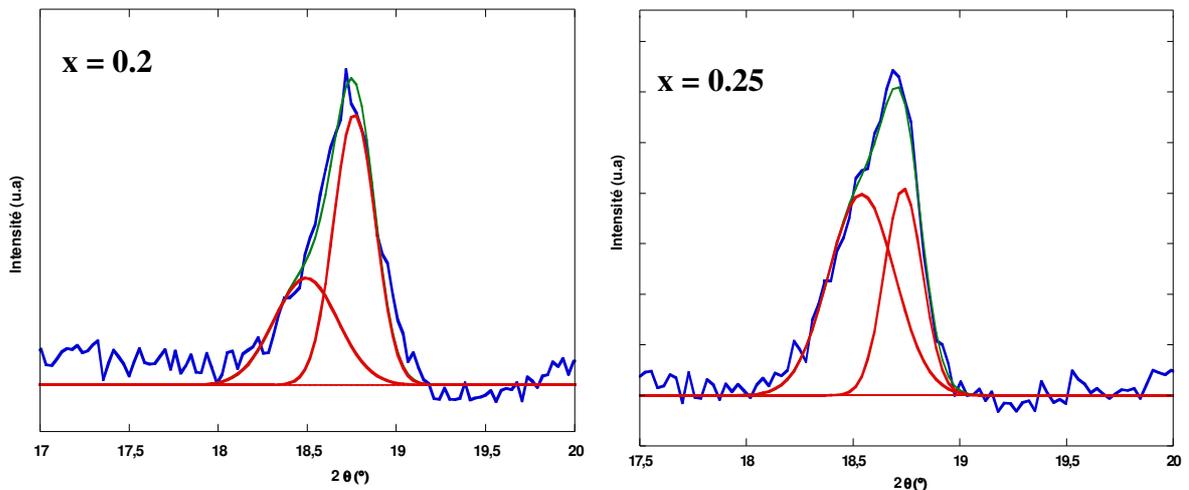


Figure II.11: Décomposition de la raie 003 pour les points $x = 0.2$ et $x = 0.25$

A partir de ce dédoublement observé uniquement sur la raie 003, on peut calculer pour le point $x = 0.2$ les paramètres $c_1 = 14.1 \text{ \AA}$ et $c_2 = 14.17 \text{ \AA}$ et pour le point $x = 0.25$ les paramètres $c_1 = 14.1 \text{ \AA}$ et $c_2 = 14.19 \text{ \AA}$

Une distorsion monoclinique a aussi été mentionnée dans le domaine $0.45 \leq x \leq 0.55$ par certains auteurs [2-4] mais pas pour d'autres [27-29], et dans notre cas cette distorsion n'a pas pu être observée pour le point $x=0.5$. Cette phase se manifeste sur le diagramme RX par un dédoublement des raies de la phase hexagonale 104,107, 108 et 105, et la disparition de la raie 006 également de la phase hexagonale.

Ici, il est important de signaler que la phase monoclinique n'est pas évidente à voir [3], elle implique des mesures RX *in situ* [2, 3] ou bien alors une protection de l'électrode par un film de polyéthylène [4] dans le cas des mesures *ex situ*, car il a été démontré par Ohzuku et al [4] que cette phase est vite convertie en phase hexagonale au bout de deux heures d'exposition à l'air.

Dans notre cas, malgré des essais répétés, des observations menées en protégeant l'échantillon ou encore une analyse immédiate de l'échantillon sans temps d'équilibre préalable, cette distorsion monoclinique n'a pas pu être observée.

L'étude structurale a été également menée en 1^{ère} décharge pour les compositions suivantes : $x = 0.6$, $x = 0.75$ et $x = 0.96$ dans Li_xCoO_2 . L'évolution du paramètre de maille calculé en décharge est illustrée sur la figure II.10. On constate ainsi que les changements structuraux décrits plus haut pendant la charge sont réversibles, le paramètre de maille retrouvant sa valeur initiale de 14.09 Å en fin de décharge ($x = 0.96$). Notons également l'identification d'un biphasage pendant la décharge, avec l'indexation possible de deux phases hexagonales de paramètres de maille $c_1 = 14.11$ Å et $c_2 = 14.17$ Å pour le point $x = 0.75$.

II.2.2. Etude par spectroscopie Raman

Les spectres Raman des électrodes $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$) sont représentés sur la figure II.12. La figure II.13 présente les décompositions de bandes qui permettent de décrire en détail les spectres obtenus. Les déconvolutions de la figure II.13 permettent d'extraire les fréquences correspondant aux raies observées et qui sont représentées dans le tableau II.3.

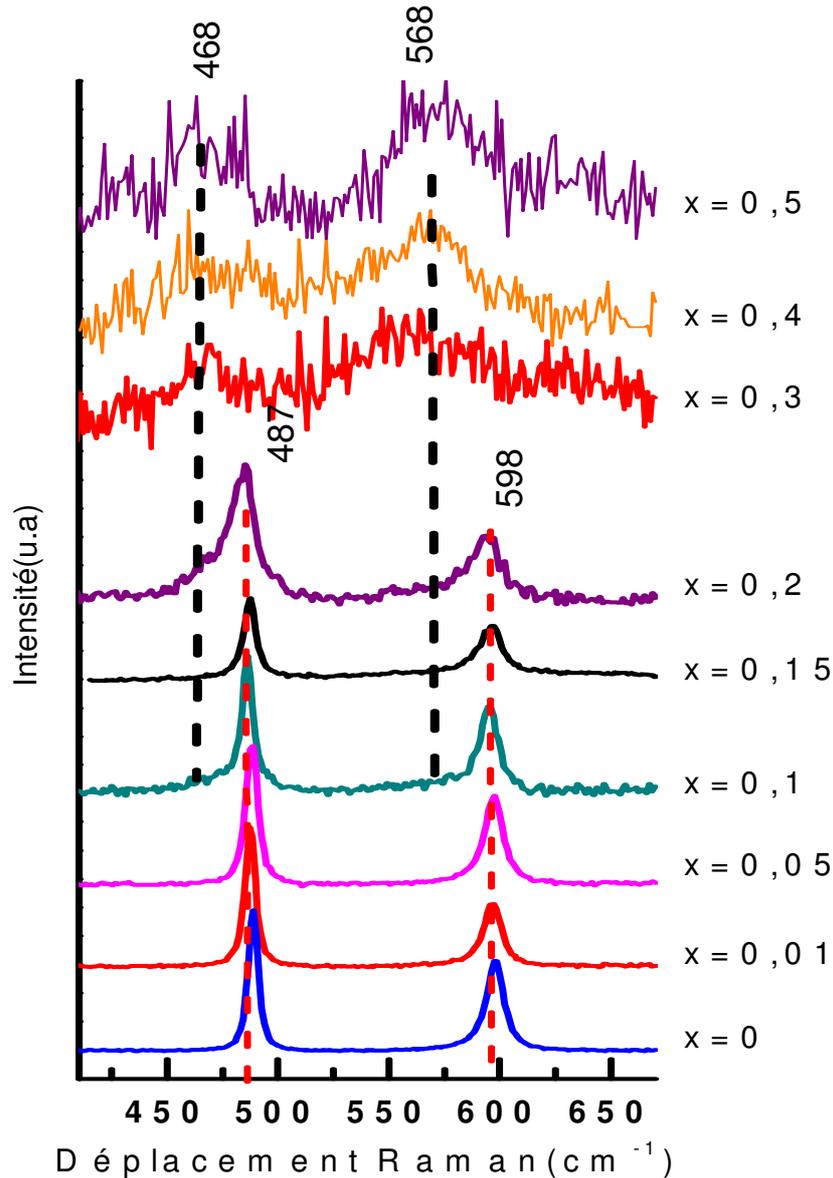


Figure II.12 : Spectres Raman de $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ en 1^{ère} charge de 3 à 4.2V, $\lambda=632$ nm

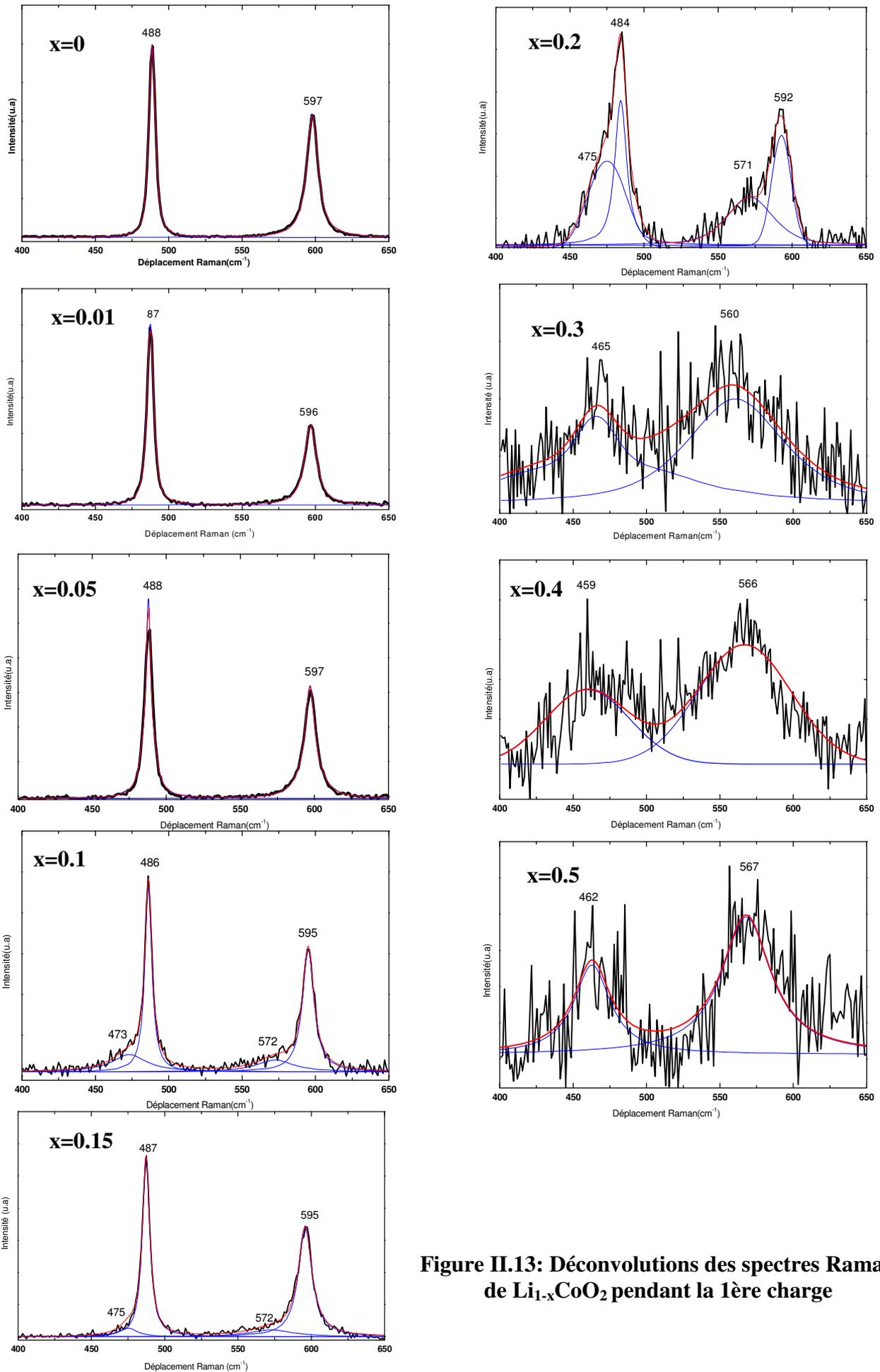


Figure II.13: Déconvolutions des spectres Raman de $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ pendant la 1ère charge

Pendant la charge, le spectre Raman de LiCoO₂, constitué de deux modes à 597 et 488 cm⁻¹ ne semble pas modifié jusque x=0.15. Cependant, l'analyse détaillée par décompositions de bandes permet d'identifier, dès x = 0.1, deux nouvelles bandes situées à 473 et 572 cm⁻¹ dont l'intensité relative augmente fortement pour x = 0.2. A partir de x=0.3 et jusqu'à la fin de la charge, le signal caractéristique de LiCoO₂ disparaît totalement pendant que le nouveau couple de raies est toujours visible et subit un déplacement vers les plus faibles nombre d'ondes : de 475 à 462 cm⁻¹ et de 571 à 567 cm⁻¹.

Notons la diminution importante d'intensité des spectres au-delà de x = 0.15, qui s'explique par une modification des propriétés électroniques de Li_{1-x}CoO₂ (qui passe de semi-conducteur à métal quand x augmente) [29,30].

Tableau II.3: Fréquences observées (en cm⁻¹) dans Li_{1-x}CoO₂

x = 0	x = 0.01	x = 0.05	x = 0.1		x = 0.15		x = 0.2		x = 0.3	x = 0.4	x = 0.5
488	487	488	486	473	487	475	484	475	465	459	462
597	596	597	595	572	595	572	592	571	560	566	567
H1	H1	H1	H1	H2	H1	H2	H1	H2	H2	H2	H2

La figure II.14 rassemble les fréquences des bandes Raman observées dans ce travail en fonction du taux d'avancement de la réaction d'extraction. Il est clair qu'un nouveau système, vraisemblablement une seconde phase hexagonale (notée H2), apparaît dès x = 0.1 et subsiste jusqu'à la fin de la charge. Au sein de chacun des deux systèmes H1 et H2, le nombre d'onde du mode totalement symétrique A_{1g} diminue légèrement, de façon quasi linéaire, quand le taux de lithium extrait augmente (de 3 à 4 cm⁻¹ environ). Ceci indique un probable allongement de la liaison Co-O orientée selon l'axe c d'empilement. Cet effet peut s'expliquer par l'écartement des plans d'oxygène pendant la charge (le paramètre de maille augmente de 14.06 Å à 14.32 Å).

Le mode E_g attribué à la phase hexagonale initiale H1 est pour sa part très peu affecté alors que celui attribué à la phase H2 subit un déplacement plus important vers les basses fréquences (de 10 à 15 cm⁻¹). L'interprétation de ces variations est plus complexe à interpréter sans le recours de modèles structuraux.

Au final, l'examen de la figure II.14 permet d'identifier trois domaines de composition :

- dans l'intervalle de composition $0 \leq x < 0.1$, la phase H1 est pure

- dans le domaine de composition $0.1 \leq x < 0.3$, une région de biphasage H1+H2, avec la présence des modes A_{1g} et E_g des deux phases hexagonales (H1) et (H2).

- Pour $x \geq 0.3$, la phase H2 est pure.

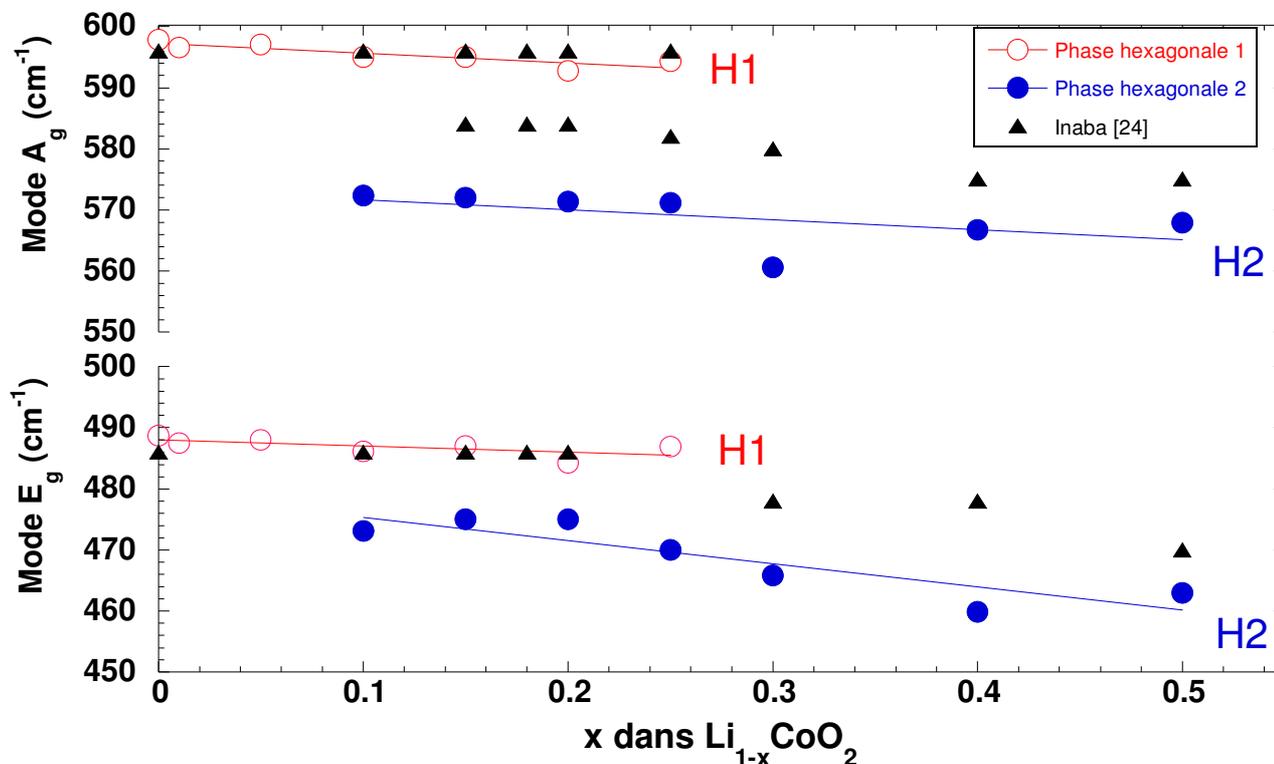


Figure II.14: Evolution comparée (ce travail et Inaba [24]) des nombre d'ondes observés pour les modes A_{1g} et E_g en fonction de x dans $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$

Dans la littérature, une seule étude propose un suivi des changements structuraux par spectroscopie Raman pendant la première charge de LiCoO_2 sous forme d'électrode composite [24]. Une autre étude réalisée sur des films minces de LiCoO_2 n'indique qu'une diminution drastique d'intensité du spectre Raman du fait de l'augmentation de la conductivité [31].

Les fréquences observées dans [24] sont représentées par des triangles pleins dans la figure II.14. On note un bon accord entre les deux séries de mesure avec toutefois quelques points de divergence. Notamment, le mode E_g n'étant jamais observé dédoublé, c'est l'apparition d'un mode supplémentaire vers 584 cm^{-1} , attribué au mode A_{1g} , qui permet aux auteurs de [24] d'identifier la nouvelle phase H2. Des écarts assez importants avec nos résultats sont également observés en termes de fréquences de vibration des modes caractéristiques de la phase H2, qui sont systématiquement supérieurs dans [24], 581 au lieu de 571 cm^{-1} en

moyenne pour le mode A_{1g} , 478 au lieu de 466 cm^{-1} en moyenne pour le mode E_g . La faible qualité des spectres Raman et l'absence d'analyse par décompositions de bandes peuvent expliquer ces écarts.

Afin d'aller plus loin dans notre analyse, nous avons réalisé, à partir des décompositions de bandes Raman, une estimation des proportions des deux phases en présence grâce à l'exploitation des aires des bandes Raman relatives à chacun des deux systèmes. Ce calcul consiste à évaluer le rapport :

Σ (Aires des bandes Raman phase hexagonale 1) / Σ (aire totale phase hexagonale 1+phase hexagonale 2).

La figure II.15 représente le pourcentage de la phase hexagonale 1 en fonction de x dans $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ pour les différentes compositions étudiées.

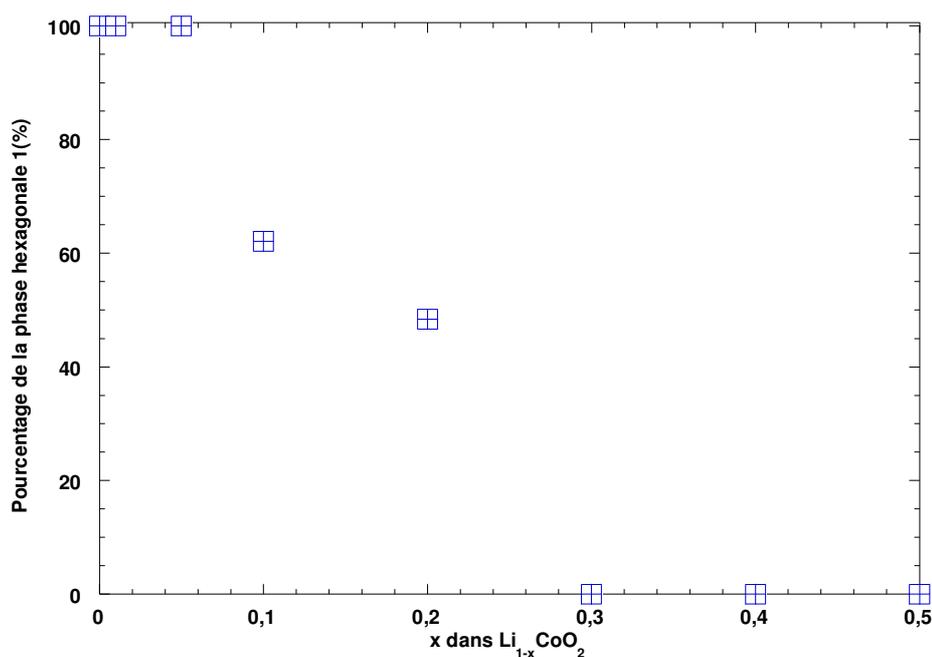


Figure II.15: Evolution du pourcentage de la phase hexagonale 1 en charge à C/5 en fonction de x (taux de lithium extrait) dans $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$

On constate ainsi que la phase hexagonale 1 est prédominante jusqu'à $x=0.05$, ensuite sa proportion diminue à 60% environ pour $x = 0.1$, puis à 50% pour $x = 0.2$ pour disparaître pour $x = 0.3$ au profit de la phase hexagonale 2.

L'étude de la réversibilité de ces changements structuraux en mettant en œuvre la spectroscopie Raman a été traitée pour la première fois dans ce travail. Les spectres Raman correspondant aux trois points analysés en décharge $x = 0.6$; $x = 0.75$ et $x = 0.96$ (fin de la décharge) dans Li_xCoO_2 sont représentés sur la figure **II.16**. Le point $x=0.5$ obtenu en fin de charge est aussi représenté. Les décompositions de bandes sont montrées sur la figure **II.16**.

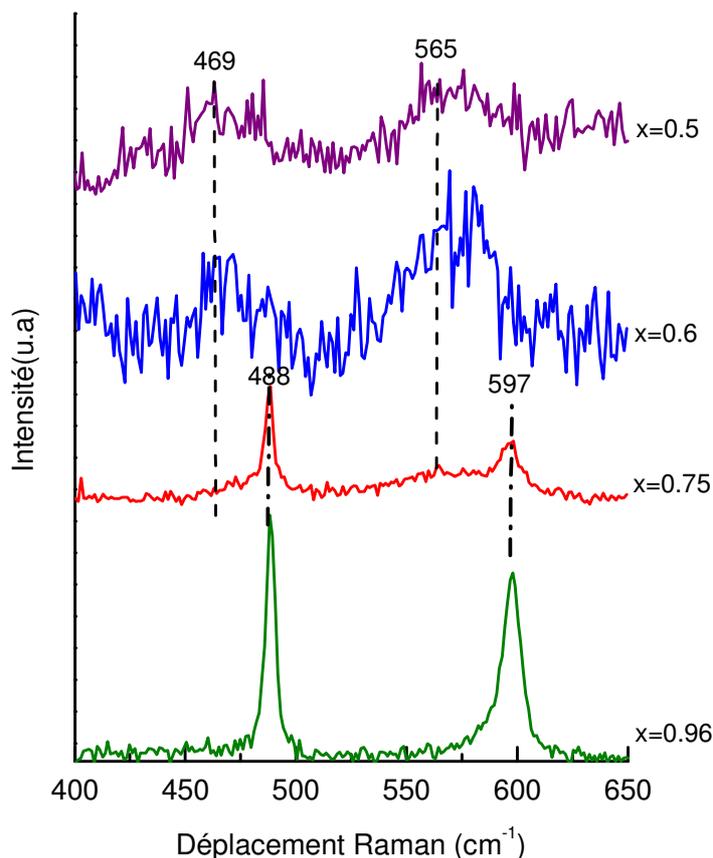


Figure II.16 : Spectres Raman obtenus pendant la décharge d'une électrode Li_xCoO_2 (4.2/3 V)

On remarque qu'après la réinsertion de 0.1 Li^+ ($x=0.6$ dans Li_xCoO_2), le spectre de fin de charge est conservé avec les bandes 469 et 565 cm^{-1} . Ensuite quand la teneur en lithium est de 0.75 , il y a apparition des bandes à 597 et 488 cm^{-1} en plus des bandes à 469 et 565 cm^{-1} qui se transforment en des épaulements peu intenses. Pour $x \geq 0.75$, les spectres Raman gagnent en intensité. Enfin, à la fin de la décharge, la signature Raman de LiCoO_2 est observée. Les déconvolutions de la figure **II.17** permettent de mieux visualiser ces évolutions, spécialement pour le point $x = 0.75$. On montre donc que les changements spectraux jusqu'à 4.2 V sont complètement réversibles.

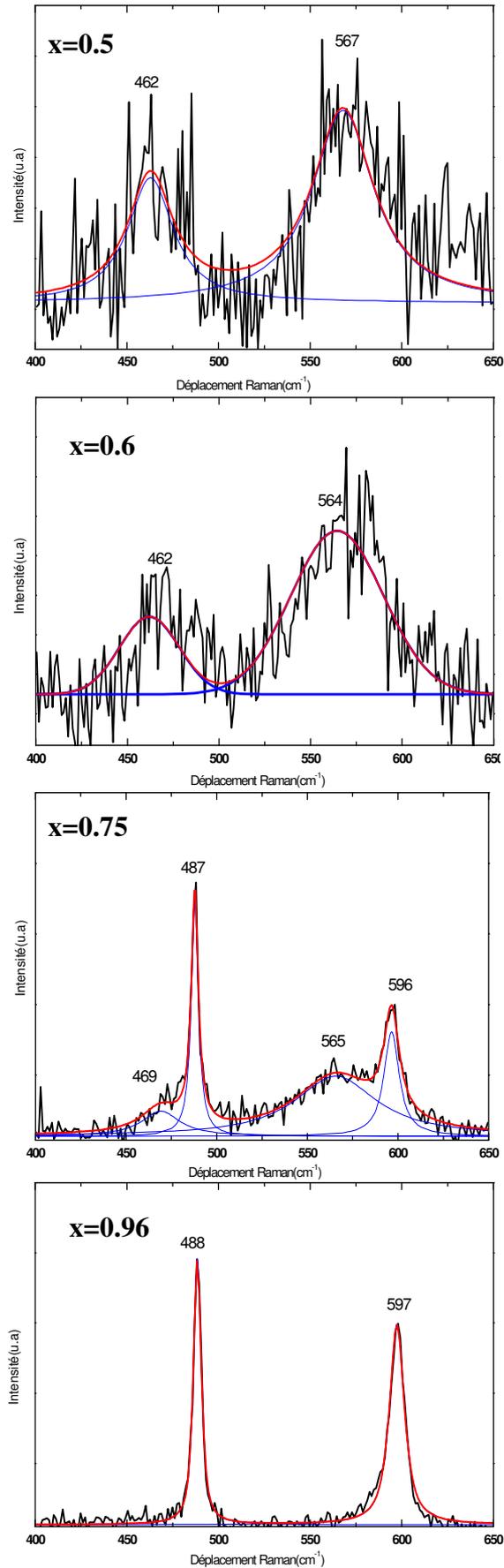


Figure II.17: Déconvolutions des spectres Raman de Li_xCoO_2 obtenus en décharge de 4.2 à 3 V

III- Conclusion

L'étude structurale réalisée sur des électrodes composites de LiCoO_2 pendant le premier cycle de charge-décharge permet de mettre en évidence une diminution continue et réversible du paramètre de maille, en bon accord avec les données antérieures connues pour le système. Par spectroscopie Raman, il a été possible d'identifier pendant la 1^{ère} charge la formation d'une nouvelle phase hexagonale (phase hexagonale 2) à partir de $x = 0.1$ dans $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, qui est caractérisée en détail pour la première fois dans ce travail. Une région biphasée est observé pour $0.1 \leq x < 0.3$, pour laquelle on a pu déterminer les proportions respectives des deux phases hexagonales à partir de calculs d'aires de bandes Raman. Une excellente réversibilité structurale est démontrée, que ce soit à longue ou courte distance, en accord avec la bonne rechargeabilité de ce matériau.

Bibliographie

- [1] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.* 17 (1980) 783
- [2] G. G. Amatucci, J. M. Tarascon, L. C. Klein, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1114
- [3] J. N. Reimers, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 2091
- [4] T. Ohzuku, A. Ueda, *J. Electrochem. Soc.* 141, No.11 (1994)
- [5] Y. Takahashi et al. *J. Solid State Chem.* 180(2007) 313
- [6] A. Marini, V. Berbenni, V. Massarotti, D. Capsoni, E. Antolini, *J. Solid State Chem.* 116 (1995) 23
- [7] J. M. Fernandez-Rodriguez, L. Hernan, J. Morales, J.L. Tirado, *Mater. Res. Bull.* 23 (1988) 899
- [8] J. R. Dahn, U. von Sacken, C.A. Michal, *Solid State Ionics* 44 (1990) 87
- [9] A. Honders, J.M. der Kinderen, A.H. van Heeren, J.H.W. de Wit, G.H.J. Broers, *Solid State Ionics* 14 (1984) 205
- [10] C. Lagergren, A. Lundblad, B. Bergman, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 2959
- [11] P. Barboux, J. M. Tarascon, F.K. Shokoohi, *J. Solid State Chem.* 94 (1991) 185
- [12] M. Carewska, A. Di Bartolomeo, S. Scaccia, *Thermochim. Acta* 269/270 (1995) 491
- [13] E. Antolini, *Solid State Ionics* 170 (2004) 159–171
- [14] S. Tao, Q. Wu, Z. Zhan, G. Meng, *Solid State Ionics* 124 (1999) 53
- [15] G. G. Amatucci, J. M. Tarascon, L. C. Klein, *Solid State Ionics* 83 (1996) 167-173
- [16] J. N. Reimers, J. R. Dahn, U. von Sacken, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2752
- [17] R. Koksang, J. Barker, H. Shi, M. Y. Saidi, *Solid State Ionics* 84 (1996) 1-21
- [18] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, Y. Iwakoshi, *J. Power Sources* 54 (1995) 99.
- [19] T. Ohzuku, A. Ueda, *Solid State Ionics* 69 (1994) 201
- [20] E. Rossen, J.N. Reimers, J.R. Dahn, *Solid State Ionics* 62 (1993) 53
- [21] B. Garcia, J. Farcy, J. P. Pereira-Ramos, J. Perichon, N. Baffier, *J. Power Sources* 54 (1995) 373
- [22] R.J. Gummow, M.M. Thackeray, W.I.F. David, S. Hull, *Mater. Res. Bull.* 27 (1992) 327.

- [23] S. G. Kang, S. Y. Kang, K. S. Ryu, S.H. Chang, *Solid State Ionics* 120 (1999) 155
- [24] M. Inaba, Y. Iriyama, Z. Ogumi, Y. Todzuka, A. Tasaka, *J. Raman Spectroscopy* 28 (1997) 613
- [25] B. Garcia, J. Farcy, J.P. Pereira-Ramos, N. Baffier, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1179
- [26] Y.-M. Choi, S.-I. Pyun, J.-S. Bae, S.-I. Moon, *J. Power Sources* 56 (1995) 25
- [27] M. Yoshio, H. Tanaka, K. Tominaga, H. Noguchi, *J. Power Sources* 40 (1992) 347
- [28] K. Mizushima, P.C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.* 15 (1980) 783
- [29] J. Molenda, A. Stoklosa, T. Bak, *Solid State Ionics* 36 (1989) 53
- [30] M. Menetrier, I. Saadoune, S. Levasseur, C. Delmas, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 1135
- [31] T. Itoh, H. Sato, T. Nishina, T. Matue, I. Uchida, *J. Power Sources* 68 (1997) 333

**Chapitre III :
L'oxyde de Manganèse lithié « LiMn_2O_4 »**

Sommaire

I. Etat de l'art	71
II. Résultats	82
II.1. Caractérisation structurale de LiMn_2O_4	82
II.1.1. Diffraction des RX.....	82
II.1.2. Spectroscopie Raman.....	85
II.2. Comportement électrochimique de LiMn_2O_4	94
II.3. Etude des changements structuraux dans les phases $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ et $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$	98
II.3.1. Région 4V, premier cycle.....	99
a. Diffraction des RX.....	99
b. Spectroscopie Raman.....	107
II.3.2. Région 4V, après cyclages.....	121
a. Diffraction des RX.....	122
b. Spectroscopie Raman.....	122
II.3.3. Région 3V.....	126
a. Diffraction des RX.....	126
b. Spectroscopie Raman.....	137
III. Conclusions	144
Bibliographie	145

Après un état de l'art sur les propriétés structurales et électrochimiques de LiMn_2O_4 , on étudie dans ce chapitre les changements structuraux intervenant pendant les réactions de charge-décharge dans les deux régions de potentiel (3 V et 4 V) en mettant en œuvre la diffraction des RX et la spectroscopie Raman.

I. Etat de l'art

LiMn_2O_4 est un composé qui appartient au système ternaire Li-Mn-O. Il se situe sur la ligne relative aux phases spinelles stoechiométriques de formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1.33$), reliant les composés Mn_3O_4 ($x = 0$) et $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ($x = 1.33$) (Figure I.1). La valence du Manganèse dans LiMn_2O_4 est égale à 3.5 du fait d'une distribution égale de cations Mn^{3+} et Mn^{4+} dans les interstices du réseau d'oxygène, et le rapport (Lithium + Manganèse) /Oxygène, égal à $\frac{3}{4}$, est caractéristique des phases Li-Mn-O stoechiométriques.

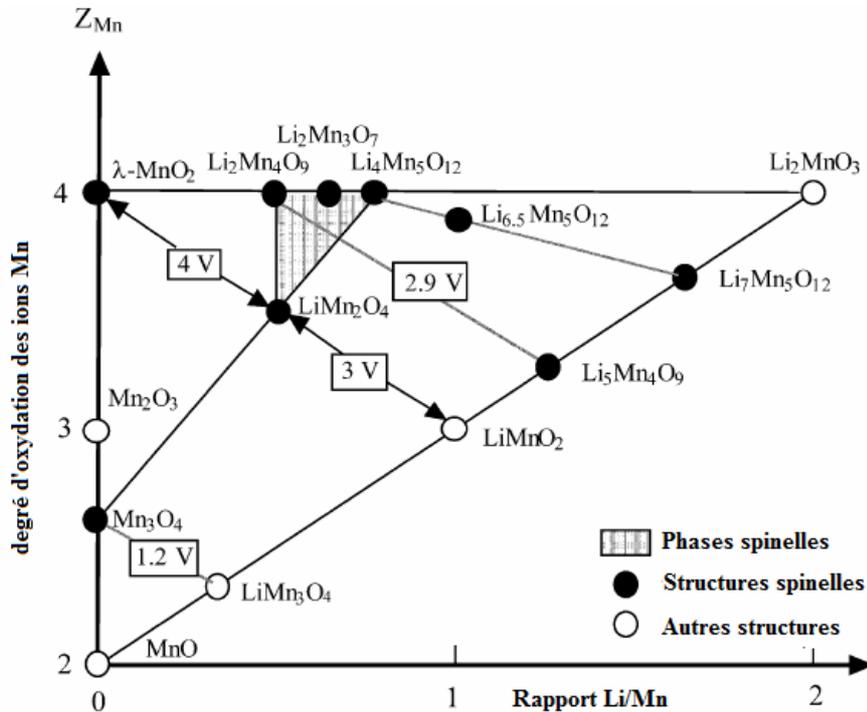


Figure I.1 : Diagramme de phase du système ternaire Li-Mn-O [1]

Des phases ternaires non stoechiométriques peuvent également exister, du fait de lacunes cationiques, donnant lieu à des composés comme $\text{Li}_{1-\delta}\text{Mn}_{2-2\delta}\text{O}_4$ [2, 3] ($\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$, membre

final, $\delta=0.11$) ou du fait d'un excès en oxygène avec des phases de type $\text{LiMn}_2\text{O}_{4+\delta}$ [4, 5]. Ces différentes formes ont des comportements électrochimiques différents [2], d'où l'importance de bien contrôler la stoechiométrie

Du point de vue structural [6], LiMn_2O_4 présente une structure cubique spinelle directe (groupe d'espace $\text{Fd-}3\text{m}$) qui peut être représentée par la formule suivante $\{\text{Li}\}_{8\text{a}}[\text{Mn}_2]_{16\text{d}}\text{O}_4$. Les atomes de lithium occupent des sites tétraédriques **8a** alors que les atomes de Manganèse sont en position **16d** (sites octaédriques), les atomes d'oxygène sont placés dans les sites **32e** formant un empilement compact du type réseau cubique à faces centrées (Figure I.2).

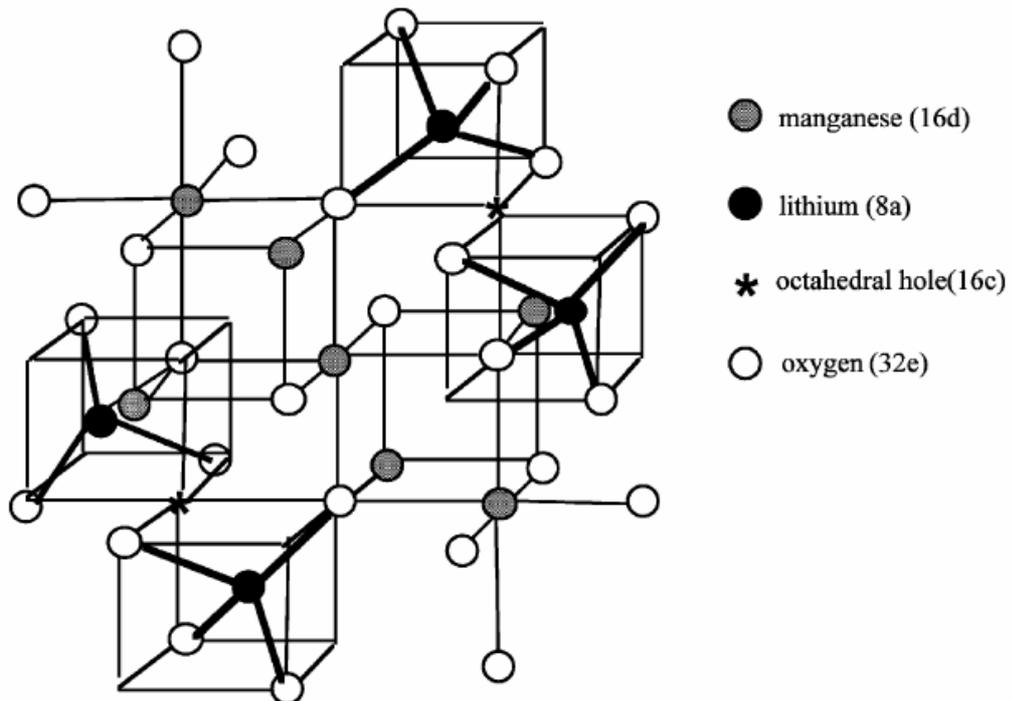


Figure I.2 : Représentation schématique de la structure spinelle de LiMn_2O_4 [1]

On distingue dans cette structure des octaèdres MnO_6 connectés les uns aux autres dans les trois dimensions grâce au partage de leurs arêtes avec six autres octaèdres adjacents (Figure I.3). Les tétraèdres occupés (8a) partagent leurs faces avec quatre octaèdres anioniques vides (16c) dont la face opposée est commune avec un autre site tétraédrique occupé (8a). Une telle

architecture offre de ce fait un chemin de diffusion possible pour les ions Li^+ (8a-16c-8a) (Figure I.3).

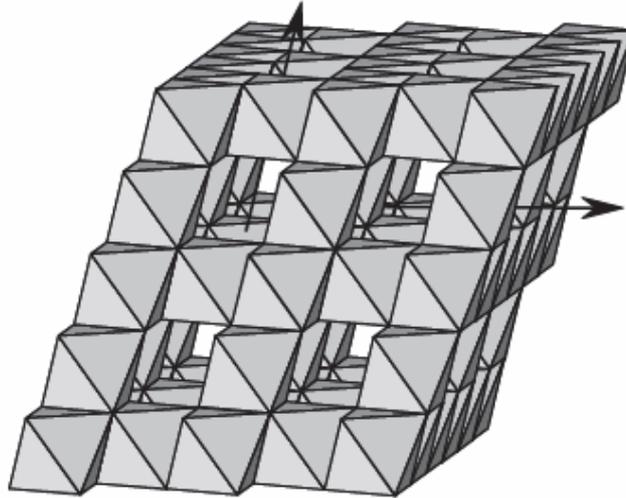


Figure I.3 : Chemin de diffusion du lithium dans LiMn_2O_4 (8a-16c-8a) [7]

Du point de vue électrochimique, LiMn_2O_4 est un matériau d'électrode attractif grâce à son faible coût et sa faible toxicité par rapport à LiCoO_2 , matériau d'électrode commercialisé depuis près de vingt ans dans les batteries Li-ion. Malgré ces avantages, ce matériau pose des problèmes en terme de performances en cyclages dans le domaine 4 V, notamment à température relativement élevée (55°C). Les raisons sont multiples et font intervenir notamment la dissolution du manganèse [4], et l'oxydation de l'électrolyte [8]. Certains auteurs invoquent des variations de volume importantes que subit la structure en fonctionnement au voisinage de 3V [9].

Des progrès ont cependant été réalisés pour minimiser la perte de capacité par l'amélioration, par exemple, de la stabilité des électrolytes en modifiant la composition du sel de fond. Des additifs comme l'éthanol amine ont permis de réduire la perte de capacité de 50% [10], ou encore l'heptamethyldisilazane HMDS [11] qui a conduit, après 200 cycles, à seulement 3.8 mAh/g de perte de capacité. On cite aussi l'effet protecteur du coating (tel que La_2O_3 par exemple [12]), mais aussi l'intérêt des synthèses de chimie douce qui conduisent à des tailles nanométriques de LiMn_2O_4 [13, 14], connues pour favoriser la cinétique de la réaction électrochimique.

Une autre voie d'amélioration consiste à modifier la composition du matériau d'électrode via des substitutions partielles du manganèse Mn^{3+} par d'autres cations métalliques M (M = Co, Ni, Cr, Cu, Fe dans $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ [15]). Des matériaux plus riches en lithium de type $\text{Li}_{1+\delta}\text{Mn}_{2-\delta}\text{O}_4$ [16] ou lacunaires de type $\text{Li}_{1-\delta}\text{Mn}_{2-\delta}\text{O}_4$ [2] ont été aussi proposés.

Comme illustré sur la figure I.4, le lithium peut être électrochimiquement extrait de LiMn_2O_4 dans un domaine de potentiel compris entre 3 V et 4.2 V (région I et II), et ceci de façon pratiquement complète suivant la réaction d'oxydation suivante :



On peut réduire aussi LiMn_2O_4 en une seule étape située à 3V (région III) en insérant 1 lithium au maximum comme le montre l'évolution du potentiel d'équilibre de $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ pour $0 < x < 1$ (Figure I.4). La réaction de réduction correspondant à cette région est la suivante :

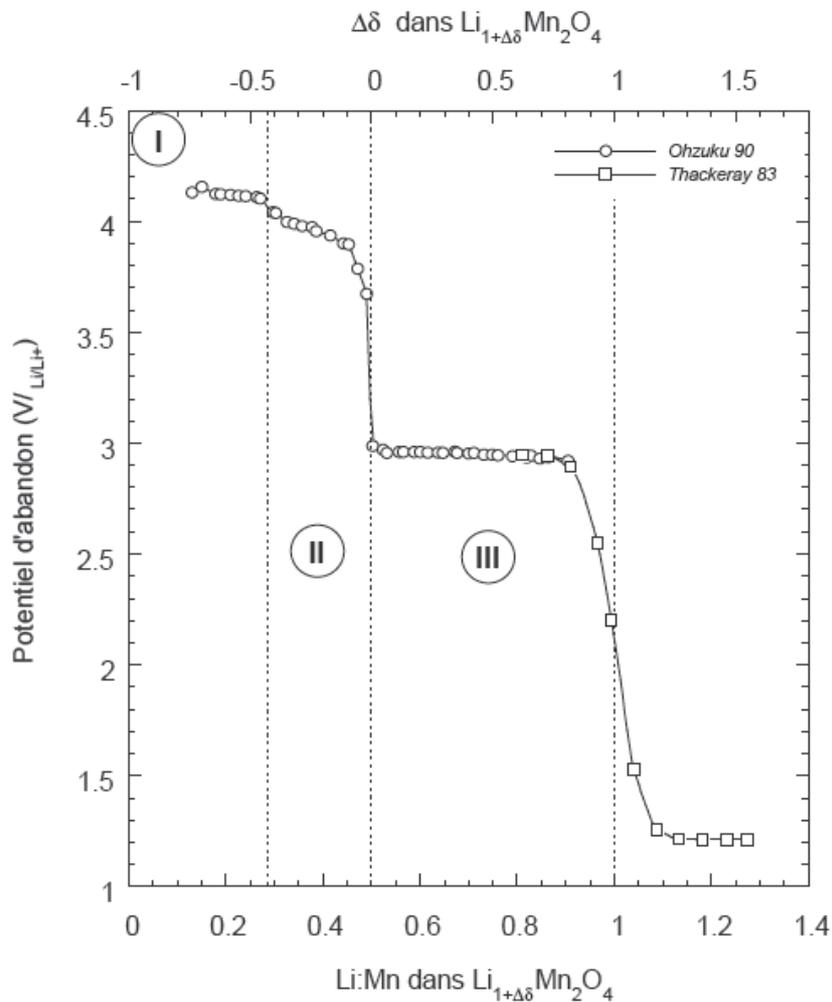


Figure I.4 : Evolution du potentiel d'équilibre (OCV) en fonction du taux $1+\Delta\delta$ de lithium dans $\text{Li}_{1+\Delta\delta}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (d'après Ohzuku et al [17] et Thackeray et al [18]), $x=+\Delta\delta$ dans la région 3V et $x=-\Delta\delta$ dans la région 4V

La réaction de désinsertion des ions lithium (1) dans la région « haut potentiel 4V » correspond à la charge et s'accompagne de l'oxydation théorique d'une mole de Mn^{3+} en Mn^{4+} . La réaction inverse de décharge correspond à la réduction du Mn^{4+} en Mn^{3+} .

Comme illustré sur la figure I.4, la courbe électrochimique d'oxydation comporte deux régions :

- Une première région vers ~ 4V (région II) caractérisée par une augmentation continue du potentiel dans un domaine de composition correspondant à l'extraction d'environ la moitié des ions Li^+ des sites 8a ($0 \leq x < \sim 0.5$) ;
- Une deuxième région de potentiel caractérisée par un plateau de potentiel aux alentours de 4.15 V (région I) dans un domaine de composition ($0.5 \leq x < 1$).

La phase Li_xMnO_2 peu riche en lithium obtenue après extraction d'une grande partie du lithium peut être réversiblement convertie en LiMn_2O_4 à travers une réduction comme l'illustre la figure I.5 qui représente la charge et la décharge complète de LiMn_2O_4 , ainsi que quelques cycles. Sur cette figure, on observe que le taux maximum de lithium extrait est d'environ 0.9 Li/mole en première charge. D'autre part la première réduction n'est pas quantitative et une perte irréversible d'environ 0.1 Li/mole entraine une capacité de second cycle qui n'excède pas 0.8 F/mole (120 mAh.g^{-1}).

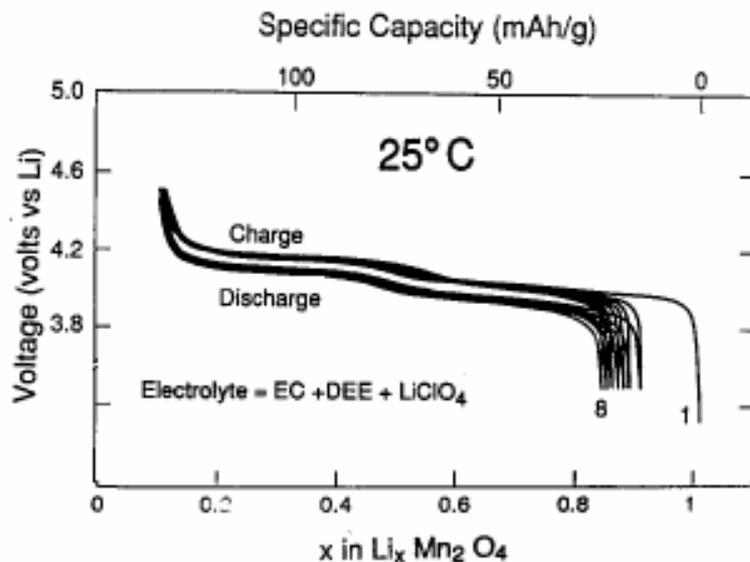


Figure I.5 : Courbes de charge-décharge typiques de LiMn_2O_4 obtenues au régime C/22 [8]

Dans le tableau suivant sont regroupées les performances de poudres de LiMn_2O_4 , élaborées selon des voies de synthèses variées et testées électrochimiquement dans différentes conditions de densité de courant et dans des domaines de potentiel différents.

Tableau I.1 : Performances de LiMn_2O_4 en cyclage dans la région 4V selon la littérature

Méthode de synthèse	Bornes de potentiel (V)	I ou régime	Electrolyte	Capacité 1 ^{ère} charge	Capacité à la 1 ^{ère} et n ^{ème} décharge	Perte de capacité (%) au cycle n
Guyomard [8] $\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{MnO}_2$ (800°)	3.5/4.5	0.4 mA/cm ² C/22	EC, DEE, LiClO_4	136 mAh/g (x=0.92)	119 mAh/g (x=0.8, n=1)	-
Oh [4] Sol gel (800°)	3.6/4.3	1 mA/cm ²	PC, DME, LiClO_4	134 mAh/g (x=0.9)	128 mAh/g (x=0,86, n = 1) 107 mAh/g (x=0.72, n= 60)	n = 60 16%
Tarascon [16] $\text{Li}_2\text{CO}_3+\text{MnO}_2$ (800°)	3.4/4.5	C/5	EC, DMC, LiPF_6	-	118 mAh /g (x=0.8, n=1) 74 mAh /g (x=0.54, n=100)	n = 100 37%
Barboux [19] Sol gel (800°)	3.5/4.5	0.6 mA/cm ²	PC, LiClO_4	136 mAh/g (x~0.9)	118 mAh /g (x=0.8, n=1) 115 mAh /g (x=0.78, n=3)	
Gummow [2] $\text{LiOH.H}_2\text{O}+\text{MnO}_2$ (650°)	3.5/4.45	0.2-0.4 mA/cm ²	PC, LiClO_4	-	118 mAh /g (x=0.8, n=1) 110 mAh/g (x=0.74, n=20)	n = 20 7%
Yoshio [20] Echantillon A : « Melt impregnation »	3.5/4.5	C/3		136 mAh/g (x=0.9)	127 mAh/g (x =0.85, n=1) 107 mAh/g (x=0.72, n=80)	n= 80 15%
Richardson [21] LiMn_2O_4 commercial	3.5/4.35	C/6	EC, DEC, LiPF_6	-	98 mAh/g (x=0.66, n= 1) 68 mAh/g (x=0.46, n=25)	n= 25 31%
Wu [11]	3.3/4.35	2C	EC,DMC,EMC,L iPF_6 + HDMS (additif)	-	106,6 mAh/g (x= 0,71, n=1) 102,8 mAh/g (x = 0.68, n=200)	n =200 3%
Tang [14]	3/4.6	2C	EC, DEC, DMC, LiClO_4	-	102 mAh/g (x =0.68, n = 1) 90 mAh/g (x = 0.6, n = 50)	n= 50 11%

On note que les performances dépendent grandement des conditions de synthèse : nature des précurseurs, température, méthode de synthèse, vitesse de refroidissement, taille des particules, nature de l'électrolyte. En termes de tenue en cyclages, LiMn_2O_4 présente une capacité moyenne de $x \approx 0.7$ (≈ 105 mAh/g) obtenue après 80 cycles pour la limite supérieure et de $x \approx 0.5$ (75 mAh/g) après 100 cycles pour la limite inférieure. Ces valeurs restent faibles par rapport à celles de LiCoO_2 dont les capacités moyennes se situent entre 120-140 mAh/g [22].

En modifiant la composition du sel de fond et en limitant la profondeur de charge, les performances en cyclages sont nettement améliorées avec une perte de capacité réduite à 3% après 200 cycles permettant de disposer d'une valeur de 103 mAh/g [11]. Par ailleurs, l'utilisation de particules nanométriques permet de récupérer encore 90 % de la capacité après 50 cycles [14].

Plusieurs auteurs [2, 4, 8, 23] se sont intéressés aux raisons associées aux pertes de capacité en cyclage de LiMn_2O_4 .

La **dissolution du Manganèse** a été démontrée selon *Oh et al* [4] comme la raison la plus importante qui explique la baisse de capacité constatée au cours des cyclages. L'analyse par polarographie des solutions d'électrolytes d'échantillons de LiMn_2O_4 préparés à 600, 700 et 800° et cyclés dans le domaine de potentiel 3.6/4.3V a permis de constater que la proportion de Mn^{2+} en solution augmente avec le nombre de cycles. Cette proportion augmente d'autant plus que la surface spécifique est élevée (plus importante pour les échantillons synthétisés à basse température).

Il a été démontré que l'oxydation de l'électrolyte ainsi que le taux de carbone sont des facteurs favorables à la dissolution du manganèse. En revanche, l'analyse du taux de Mn^{2+} pour des cellules chargées au dessous de 4V, ne montre aucune trace de Mn^{2+} . Il s'agirait donc d'intermédiaires générés par l'oxydation de l'électrolyte au-delà de 4V et qui contribueraient à dissoudre le manganèse. Le carbone est également considéré comme responsable de la dissolution du manganèse dans la mesure où la proportion de Mn^{2+} augmente quand la teneur en carbone est plus importante dans les électrodes.

Un autre mécanisme qui expliquerait la présence du Mn^{2+} selon [2] serait la réaction de dismutation : $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$. Cette hypothèse est cependant mise en doute par *Oh et al* [4], la présence de Mn^{2+} étant effective seulement en fin d'oxydation ($U > 4\text{V}$) alors que le taux de Mn^{3+} est paradoxalement très faible.

On note également un phénomène de *polarisation* [4] plus prononcée au cours des cyclages car la dissolution du manganèse, qui est elle-même une conséquence de l'*oxydation de l'électrolyte* [8, 23], est aggravée. Comme cette dernière prend place à l'interface électrode /électrolyte, ainsi la surface dépourvue de manganèse demeure inactive d'où une augmentation de la résistance [4].

Certains auteurs évoquent une *transition de phase* [24] à des températures proches de la température ambiante ($T= 290 \text{ K}$), et qui est associée aux pertes de capacités observées dans LiMn_2O_4 . Cette transition de phase (cubique vers orthorhombique) entraîne effectivement une diminution de la conductivité. A plus faibles températures (allant jusqu'à 1.5 K) la structure orthorhombique est toujours maintenue.

Comme mentionné en introduction, LiMn_2O_4 mélange de Mn^{3+} et Mn^{4+} peut se réduire en une seule étape vers 3 V selon la réaction (2).

Le signal électrochimique correspondant (Figure I.6) est caractérisé par :

- La présence en décharge, d'un plateau de potentiel vers 2.9 V
- La présence en charge d'un plateau de potentiel à un potentiel plus élevé vers $3.1\text{-}3.2 \text{ V}$.

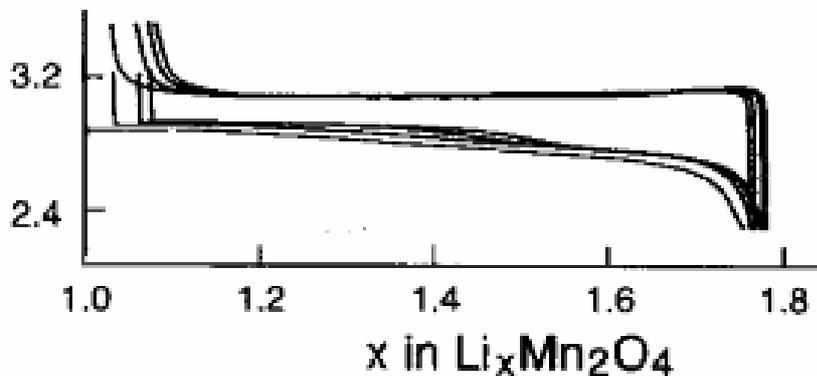


Figure I.6 : Premiers cycles chronopotentiométriques de décharge-charge de LiMn_2O_4 dans le domaine de potentiel $3.5/2.2 \text{ V}$ [19]

On recense dans le tableau I.2, les capacités (en mAh/g) récupérées en 1^{ère} décharge et après n cycles, ainsi que la perte au n^{ème} cycle.

Tableau I.2 : Capacité obtenues en 1^{ère} décharge et après cyclage de LiMn_2O_4 dans la région 3V, en fonction de la température de synthèse de LiMn_2O_4 , des bornes de cyclage, du régime, et de l'électrolyte

	T synthèse (°C)	Bornes de potentiel (V)	I (mA/cm ²) ou régime	Electrolyte	Capacité à la 1 ^{ère} et n ^{ème} décharge	Perte de capacité (%) au cycle n
<i>Koksbang</i> [25]	-	3.3-2.5	0.2 mA/cm ²	EC, PC, LiPF ₆	-	n=30 45%
<i>Thackeray</i> [26]	700°C	3.3-2.2	0.25 mA/cm ²	LiAsF ₆ , PC	115 mAh/g (x=0.77, n = 1) 50 mAh/g (x=0.33, n = 11)	n=11 57%
<i>Barboux</i> [19]	300°C	3.5-2.2	0.4 mA/cm ²	PC, LiClO ₄	134 mAh /g (x=0.9, n = 1) 119 mAh/g (x=0.8, n = 5)	n=5 11%
<i>Tarascon</i> [27]	-	3.5-2.2	C/14	PC, LiClO ₄	126 mAh/g (x=0.85, n = 1) 90 mAh/g (x=0.6, n = 30)	n= 30 30%
<i>Yamada</i> [28]	850°C	3.5-2.0	1 mA/cm ²	PC, DME, LiClO ₄	110 mAh/g (x=0.73, n = 1) 40 mAh/g(x=0.26, n =40)	n=40 64%

D'après le tableau I.2, 0.9 Li^+ sont insérés quand la température de synthèse est de 300°C [19] alors que 0.7-0.8 Li^+ sont insérés pour des températures entre $700\text{-}850^\circ\text{C}$ [26-28].

Contrairement au comportement enregistré à haut potentiel 4.2-3.5 V, les cyclages dans le domaine 3 V-2 V sont médiocres avec des pertes de capacité comprises entre 30-60 % après une quarantaine de cycles.

Les principales raisons invoquées pour expliquer ces pertes de capacité sont les suivantes :

i) **Une augmentation du volume** lors de la transformation de LiMn_2O_4 de structure cubique à $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ de structure tétragonale. Cette variation est de l'ordre de 5% (de 6.5% pour Thackeray et al [18], 5.6% pour Ohzuku et al [17] et 5% pour Tarascon et al [27])

ii) **Une limitation cinétique**, traduite par une importante polarisation entre la charge et la décharge. Koksbang [28] mesure un coefficient de diffusion 10 fois plus faible à 3 V qu'à 4 V. Cette faible cinétique a aussi été soulignée par d'autres auteurs [27, 29].

iii) **L'effet Jahn-Teller** :

Lorsqu'un élément de transition est introduit dans un environnement de ligands, il y a levée de dégénérescence à cause des répulsions électrostatiques entre les électrons d du métal de transition et deux des ligands oxygène [7]. Ainsi, les orbitales d se séparent en deux niveaux d'énergie t_{2g} (associée aux orbitales d_{xy}, d_{yz} et d_{xz}) et e_g (associée aux orbitales $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$). (Figure I.7)

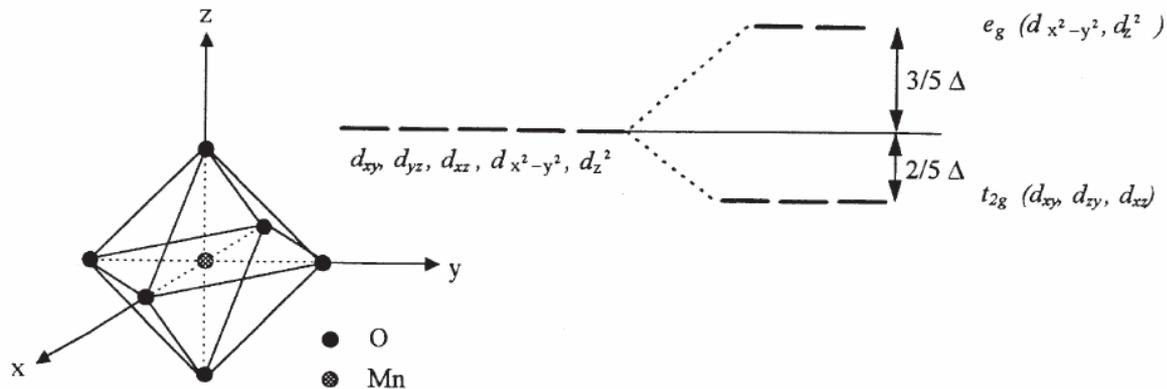


Figure I.7 : Levée de dégénérescence de la configuration 3d

La configuration électronique de $\text{Mn}^{4+}(3d^3)$ implique une occupation symétrique des orbitales t_{2g} ($t_{2g}^3 e_g^0$) tandis que celle de $\text{Mn}^{3+}(3d^4)$ engendre une occupation asymétrique de l'électron supplémentaire sur les orbitales e_g selon la configuration à spin fort (Figure I.8). Dans LiMn_2O_4 , 85% des Mn^{3+} sont haut spin. La présence de l'électron supplémentaire sur

l'orbitale d_{z^2} exerce une forte répulsion sur les ligands O^{2-} dans la direction z entraînant un allongement des octaèdres selon l'axe z . Cette distorsion du site associée à une baisse de symétrie est appelée *effet Jahn-Teller*. Cet effet se manifeste donc quand le taux d'occupation des sites octaédriques par Mn^{3+} atteint une fraction critique avoisinant les 50-60%. Dans LiMn_2O_4 , 50% des ions manganèses sont sous forme Mn^{3+} , on peut donc dire qu'on est à la limite de l'effet Jahn-Teller. Un changement dans la configuration des octaèdres induirait une distorsion tétragonale susceptible d'affecter la tenue en cyclage de LiMn_2O_4 .

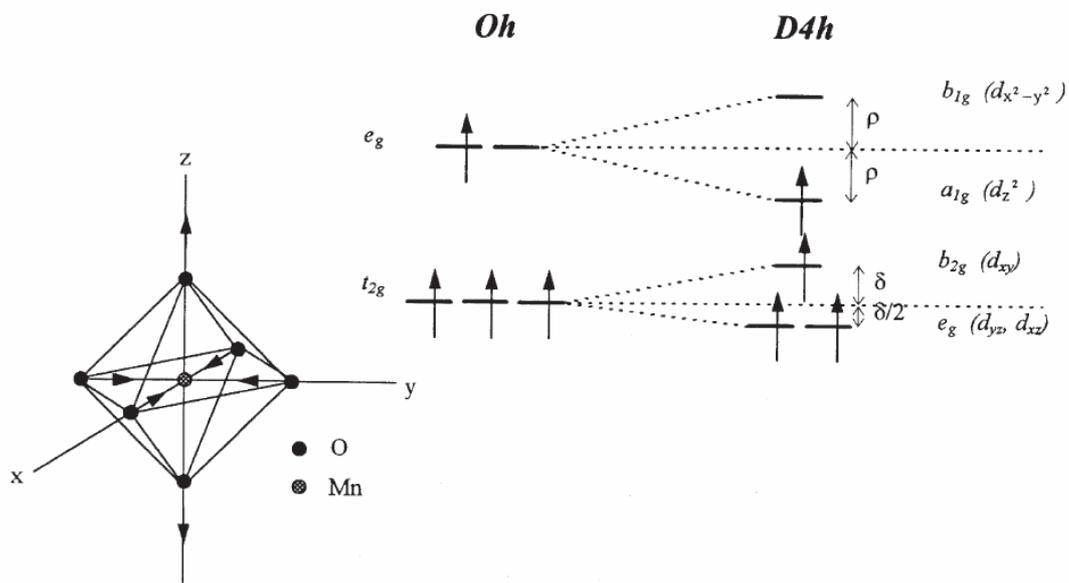


Figure I.8 : Représentation de la déformation Jahn-Teller d'un octaèdre MnO_6 , entraînant une baisse de symétrie du site

II. Résultats

II.1. Caractérisation structurale de LiMn_2O_4

II.1.1. Diffraction des RX

Le composé LiMn_2O_4 étudié est un produit du commerce de la marque SIGMA Aldrich. Sa structure a été déterminée par diffraction des RX au moyen d'un diffractomètre doté d'une anticathode au cobalt. On représente sur la figure **II.1** le diffractogramme obtenu dans la région $13 < 2\theta < 90^\circ$.

On retrouve bien une maille cubique spinelle (Figure **II.2**) appartenant au groupe d'espace $Fd-3m$, de paramètres $a = b = c = 8.241 \text{ \AA}$, en accord avec les valeurs de la littérature (8.245 Å) [26]. Le tableau **II.1** rassemble les angles de diffraction en 2θ et les indices hkl des raies observées. On rappelle aussi dans le tableau **II.2**, les positions de Wyckoff associées à chaque atome, la position de l'oxygène est renseignée selon la référence [30].

Les valeurs des distances Mn-O, Li-O et Mn-Mn sont présentées dans le tableau **II.3** selon la référence [22] ainsi que les environnements octaédriques et tétraédriques autour du manganèse et du lithium respectivement (Figure **II.3**).

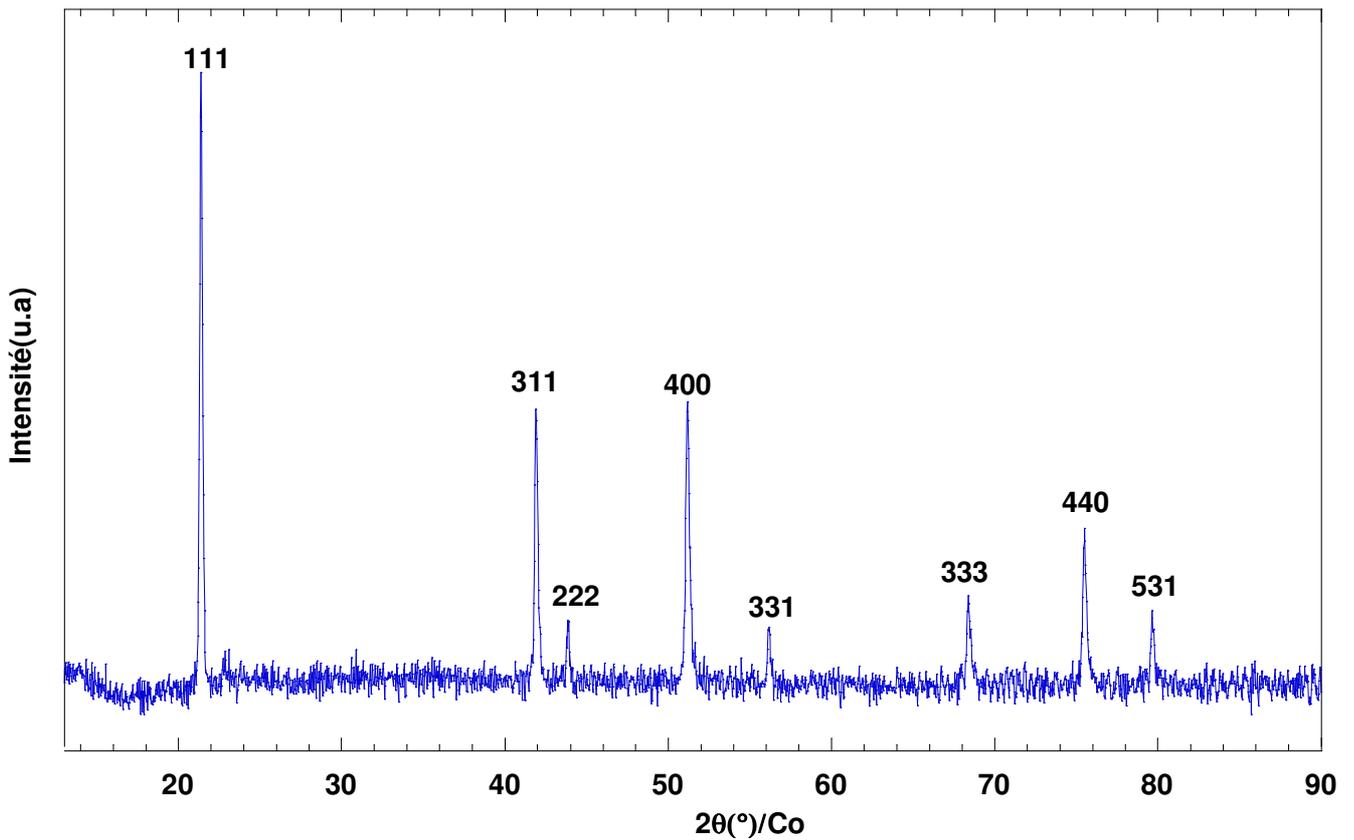


Figure II.1: Diagramme de diffraction des RX de LiMn_2O_4 (Fd-3m), $\text{CoK}\alpha_1=1.7890 \text{ \AA}$

Tableau II.1 : Position des raies de diffraction (2θ) et distances réticulaires observées pour LiMn_2O_4 (Fd-3m)

hkl	2θ ($^\circ$)	d (\AA)
111	21.6	4.75
311	41.94	2.48
222	43.91	2.37
400	51.21	2.06
331	56.22	1.89
333	68.41	1.58
440	75.5	1.45
531	79.64	1.39

Tableau II.2. Positions des atomes dans le groupe d'espace Fd-3m [30]

Atomes	Positions de Wyckoff	x	y	z
Li	8a	1/8	1/8	1/8
Mn	16d	1/2	1/2	1/2
O	32e	0.261	0.261	0.261

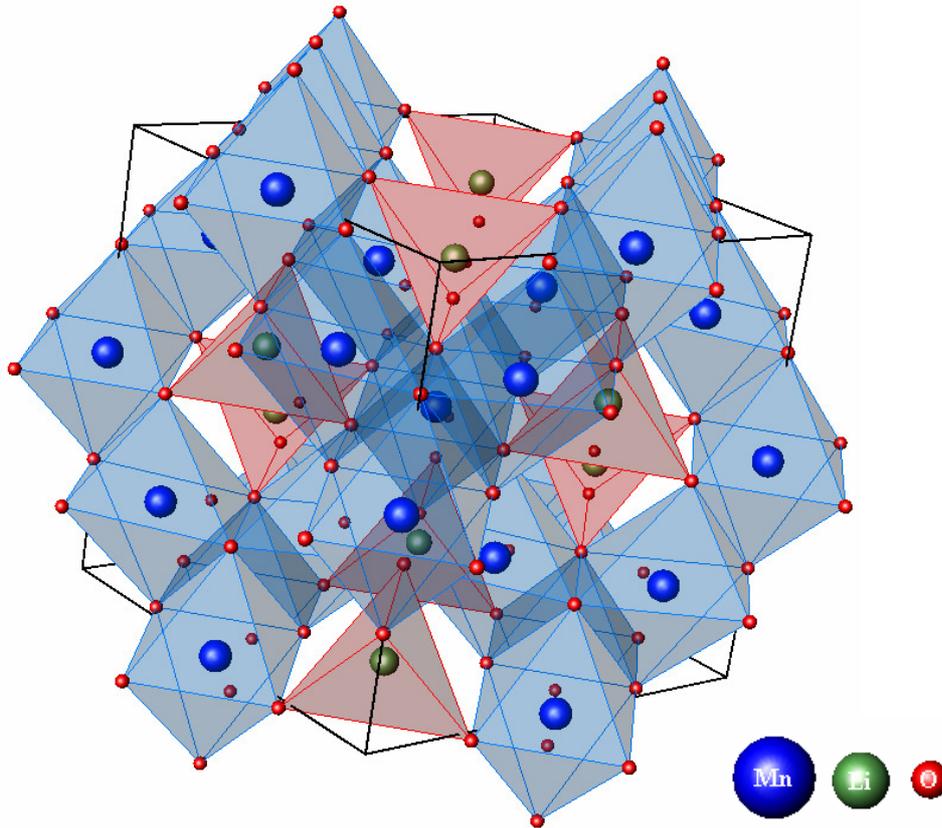


Figure II.2: Structure cubique spinelle de LiMn_2O_4 Fd-3m

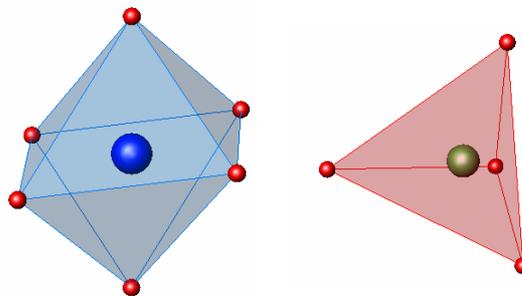


Figure II.3 : Représentation des tétraèdres LiO_4 et des octaèdres MnO_6

Tableau II.3 : Longueurs des liaisons dans LiMn_2O_4 (Fd-3m) [22]

Liaison	Distance (Å)
Li-O	1.962
Mn-O	1.962
Mn-Mn	2.50

II.1.2. Spectroscopie Raman

Introduction

Il existe très peu d'études spectroscopiques sur LiMn_2O_4 ainsi que sur les phases formées pendant le fonctionnement électrochimique. *Tarte et al* [31, 32] publient pour la première fois dans les années 60 des spectres infrarouge sur des composés de structure spinelle sans fournir d'attribution. *White et al* [33] proposent un peu plus tard une interprétation des spectres infrarouge et Raman des oxydes de structure spinelle à partir d'une analyse par théorie des groupes. En ce qui concerne LiMn_2O_4 , les interprétations des spectres infrarouge et Raman sont restées limitées à des comparaisons empiriques et il existe une grande incertitude en ce qui concerne les schémas d'attribution proposés. La spectroscopie IR a été mise en oeuvre pour observer les évolutions spectrales dans une série de composés oxydés de formule $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0.1 < x < 1$) (*Richardson et al* [34], *Julien et al* [35]) mais ces études n'ont pas permis une identification claire des différentes phases lithiées. *Masquelier et al* [36] ont par ailleurs employé la spectroscopie IR afin de mettre en évidence le phénomène d'ordre de charge des ions Mn identifié lors de la transition de phase de LiMn_2O_4 qui s'opère à $T=290\text{K}$ (cubique vers orthorhombique). La spectroscopie Raman a été mise en oeuvre dans un dispositif de microelectrode constituée d'un monocristal de LiMn_2O_4 par *Scherson et al.* [37], qui identifie des empreintes Raman nouvelles au cours de la charge, attribuées aux phases de composition $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ et $\lambda\text{-MnO}_2$. Quelques travaux sont également rapportés sur des films minces (*Kanoh et al* [38], *Ammundsen et al* [39], *Mohamedi et al* [40]), des poudres lithiées par voie chimique (*Julien et al* [1, 41, 42]) ou électrochimique (*Frech et al* [43]). Cependant, les spectres Raman sont souvent peu informatifs et analysés de façon spéculative, donnant lieu à des attributions contradictoires. La mise en oeuvre il y a dix ans de méthodes de simulation atomistique utilisant des procédures de minimisation d'énergie a permis de calculer les modes de vibration de phases $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 1$; $x = 0.5$, $x = 0$) sans que ne soit toutefois résolu le problème d'interprétation des spectres de vibration (*Ammundsen et al* [39]).

Un obstacle levé seulement récemment grâce aux progrès en instrumentation Raman réside dans l'obtention d'un spectre Raman de bonne qualité de LiMn_2O_4 . En effet, les oxydes de manganèse lithiés sont de faibles diffuseurs Raman. Cette caractéristique provient des propriétés électroniques de $\text{Li}[\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+}]\text{O}_4$, semi conducteur polaronique du fait de l'existence de sauts d'électrons entre les deux états d'oxydation (+III) et (+IV) du manganèse [44]. Une augmentation de la conductivité réduit la profondeur de pénétration du rayonnement

excitateur dans la région visible (forte absorption optique), d'où la faible intensité des spectres Raman des oxydes de manganèse lithiés. D'autre part, comme il a été démontré récemment dans le cas de phases lithiées du type $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ [45], des conditions d'illumination trop sévères sont souvent responsables d'échauffements locaux importants pouvant conduire à des produits de dégradation dans le cas où les phases illuminées sont instables.

On démontre dans ce travail de quelle façon la mise en place d'une approche expérimentale rigoureuse nous a permis d'obtenir une signature Raman univoque de LiMn_2O_4 , de lever les contradictions relevées dans la littérature en terme d'observation et d'attribution des bandes Raman de LiMn_2O_4 et de proposer un suivi détaillé des différentes phases produites au cours de la charge d'une électrode composite de LiMn_2O_4 .

Analyse spectroscopique de LiMn_2O_4

Une analyse complète des modes normaux de vibration prévus pour la structure spinelle « idéale » du type AB_2O_4 a été effectuée par *White et al* [33]. Dans le groupe ponctuel de symétrie O_h , les modes normaux de la structure spinelle sont classés dans le tableau II.4.

Tableau II.4 : Classification des modes normaux prévus pour la structure spinelle
Groupe ponctuel de symétrie O_h (d'après [33])

Espèces de symétrie	Nombre total de modes	Modes acoustiques	Modes de translation	Modes de rotation	Modes internes	Règles de sélection
A_{1g}	1	0	0	0	1(A_1)	Raman
A_{2g}	0	0	0	0	0	---
E_g	1	0	0	0	1(E)	Raman
T_{1g}	1	0	0	1	0	Inactive
T_{2g}	3	0	1	0	2(T_2)	Raman
A_{1u}	0	0	0	0	0	---
A_{2u}	2	0	1	0	1(A_1)	Inactive
E_u	2	0	1	0	1(E)	Inactive
T_{1u}	5	1	2	0	2(T_2)	IR
T_{2u}	2	0	1	1	0	Inactive

On a donc :

$$\Gamma_{\text{tot}} = \Gamma_{\text{acous}} + \Gamma_{\text{vib}}$$

$$\Gamma_{\text{vib}} = \Gamma_{\text{trans}} + \Gamma_{\text{rot}} + \Gamma_{\text{int}}$$

$$\Gamma_{\text{tot}} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + 3T_{2g} + 2A_{2u} + 2E_u + 5T_{1u} + 2T_{2u}$$

$$\Gamma_{\text{acous}} = T_{1u}$$

On en déduit que la représentation irréductible de symétrie Γ_{vib} s'écrit :

$$\Gamma_{\text{vib}} = \Gamma_{\text{tot}} - \Gamma_{\text{acous}} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + 3T_{2g} + 2A_{2u} + 2E_u + 4T_{1u} + 2T_{2u}$$

Les modes A_{1g} , E_g et T_{2g} sont actifs en Raman, les modes T_{1u} sont actifs en infrarouge. Cette analyse prévoit donc 5 modes de vibrations en Raman et 4 modes de vibration en IR pour les structures spinelles « idéales », répartis de la façon suivante :

$$\Gamma_{\text{Raman}} = A_{1g} + E_g + 3T_{2g} = \underbrace{1(A_1) + 1(E) + 2(T_2)}_{\text{Modes internes}} + \underbrace{T_{2g}(T)}_{\text{Mode de translation}}$$

$$\Gamma_{\text{IR}} = 4T_{1u} = \underbrace{2(T_2)}_{\text{Modes internes}} + \underbrace{2T_{1u}(T)}_{\text{Modes de translation}}$$

Cette analyse doit être considérée avec précaution dans le cas de LiMn_2O_4 dans la mesure où ce composé n'est pas un cubique parfait. En effet, la double présence d'ions Mn^{3+} et Mn^{4+} dans les sites octaédriques d'une part, et la distorsion Jahn-Teller induite par la présence d'ions Mn^{3+} d'autre part sont susceptibles d'entraîner une rupture au niveau des règles de sélection IR et Raman et l'apparition de modes de vibration supplémentaires.

Elucidation du spectre Raman de LiMn_2O_4

Le Tableau II.5 présente les nombres d'onde des modes Raman observés pour LiMn_2O_4 ainsi que leurs attributions selon *Ammundsen* [39] et *Julien et al* [1, 41, 42], reprises par l'ensemble de la littérature.

Tableau II.5 : Nombres d'onde des modes Raman observés et calculés pour LiMn_2O_4 ainsi que leurs attributions selon *Ammundsen* [39] et *Julien* [1, 41, 42]

Calculé [39]	Observé [39]	Observé [1]	Observé [41]	Observé [42]
				154 $T_{2g}(1)$
		300 <i>unexpected</i>	295 E_g	304 E_g
354 $T_{2g}(1)$	365	382 $T_{2g}(1)$	382 $T_{2g}(1)$	364 $T_{2g}(2)$
434 E_g	432	426 E_g	432 <i>unexpected</i>	
455 $T_{2g}(2)$	480	483 $T_{2g}(2)$	483 $T_{2g}(2)$	480 $T_{2g}(3)$
597 $T_{2g}(3)$	590	580 $T_{2g}(3)$	583 $T_{2g}(3)$	580 A'
598 A_g	625	625 A_g	625 A_g	625 A_g

L'examen de ce tableau souligne la contradiction existante à la fois en ce qui concerne les données expérimentales et les schémas d'attribution. En effet, l'observation des modes à 154 et 426 cm^{-1} n'est pas systématique et les auteurs ne s'expliquent pas sur ce point. D'autre part, *Julien et al.* [1, 41, 42] citent un mode à 300 cm^{-1} qui n'est pas observé dans les travaux d'*Ammundsen* [39]. Les schémas d'attribution sont spéculatifs et contradictoires, même si l'on compare les travaux réalisés par le même auteur [1, 41, 42]. Pour exemple, un mode non prévu par le dénombrement est identifié tantôt à 300 cm^{-1} , tantôt à 432 cm^{-1} . Certains modes sont attribués de façon incohérente sans justification aucune, à savoir le mode E_g (tantôt à 295/304 tantôt à 426 cm^{-1}), le mode $T_{2g}(1)$ (tantôt à 154 tantôt à 365/ 382 cm^{-1}), le mode $T_{2g}(3)$ (tantôt à 480 tantôt à 580/583 cm^{-1}), le mode A_g (tantôt simple, tantôt dédoublé en A' et A_g).

Il s'est donc avéré indispensable d'élucider dans un premier temps le spectre Raman de LiMn_2O_4 avant d'aborder l'étude des phases $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$. Sauf indication particulière, le protocole expérimental suivant a été observé pour acquérir les spectres Raman des phases $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$. Un laser de longueur d'onde $\lambda = 632\text{ nm}$ a été utilisé comme source de lumière monochromatique excitatrice. Un filtre de densité optique placé entre le faisceau incident et l'échantillon permet de réduire la puissance incidente du laser d'un facteur 100 (la puissance mesurée à la surface de l'échantillon est de l'ordre de 200 μWatts). En contrepartie, l'utilisation d'un microscope confocal équipé d'un objectif $\times 100$ permet de réduire les dimensions de la zone analysée à quelques μm^2 , d'où une forte luminosité qui permet de compenser la réduction de puissance du laser incident et d'obtenir un spectre présentant un bon rapport signal/bruit en quelques minutes d'acquisition.

Le spectre Raman de la poudre de LiMn_2O_4 est présenté sur la figure II.4. Il est dominé par deux bandes intenses situées à 578 et à 625 cm^{-1} . Un épaulement est observé dans le pied de la bande intense située à 625 cm^{-1} , qui correspond à un mode de nombre d'onde 653 cm^{-1} , comme le met en évidence l'analyse du profil spectral par décompositions de bandes. A moyenne fréquence, on distingue deux bandes larges et peu intenses situées à 343 et 421 cm^{-1} . Enfin un mode de plus faible intensité est observé à 163 cm^{-1} .

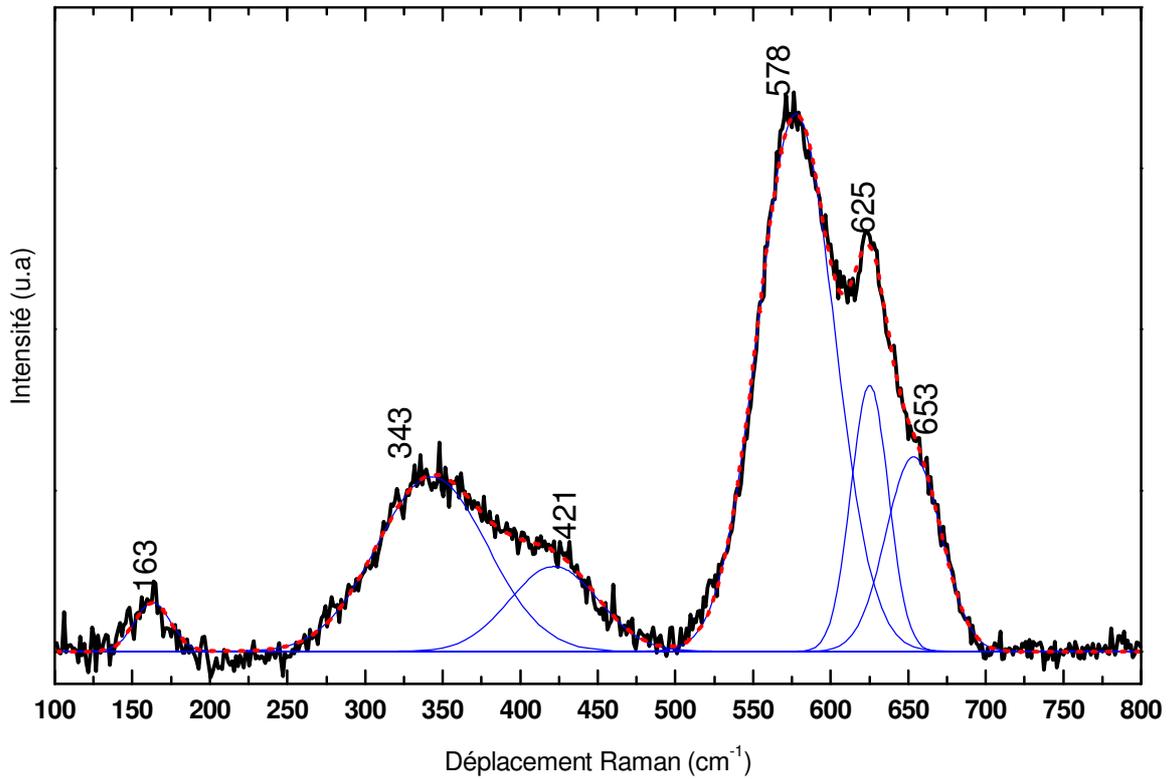


Figure II.4 : Spectre Raman de LiMn_2O_4 ($\lambda_{\text{excitatrice}} = 632 \text{ nm}$)

La comparaison de ces données expérimentales avec celles calculées et/ou observées par différents auteurs [1, 39, 41, 42, 46] (tableau II.5) appelle les commentaires suivants :

(i) Le nombre de modes Raman observés dans ce travail (6) est supérieur à celui prévu par la théorie des groupes dans le cas d'une structure spinelle idéale (5);

(ii) Deux modes supplémentaires sont identifiés à 163 et 653 cm^{-1} .

Le mode à 163 cm^{-1} n'est observé qu'une seule fois dans la littérature (à 154 cm^{-1}) par un auteur qui ne le citera plus dans ses travaux postérieurs (voir Tableau II.5) [42]. Les calculs d'*Ammundsen* [39] ne prévoient qu'un mode IR de symétrie T_{2u} inactif à 118 cm^{-1} dans la région des modes de translation du réseau où un mode de symétrie $T_{2g}(T)$ est pourtant attendu. Pour comparaison, et comme le montre le tableau II.6, ce mode $T_{2g}(T)$ est observé à 116 et 93 cm^{-1} dans le cas des spinelles Na_2MoO_4 et Na_2WO_4 respectivement [47], à 194 cm^{-1} dans Co_3O_4 [48], à 186 cm^{-1} dans ZnCr_2O_4 [49] et à 195 cm^{-1} dans CoCr_2O_4 [49].

Tableau II.6: Fréquences du mode T_{2g}(T) observées dans d'autres composés de structure spinelle

Composés	Fréquence T _{2g} (T) en cm ⁻¹	Référence
Na ₂ MoO ₄	116	[47]
Na ₂ WO ₄	93	[47]
Co ₃ O ₄	194	[48]
ZnCr ₂ O ₄	186	[49]
CoCr ₂ O ₄	195	[49]

Le mode à 653 cm⁻¹ quant à lui, clairement identifié à partir de nos décompositions spectrales, n'est jamais cité dans la littérature. Il apparaît dans la région des modes internes d'élongation des liaisons Mn-O ;

(iii) Certains modes observés dans les études antérieures ne sont pas observés, notamment le mode à 483 cm⁻¹ ;

(iv) Le mode observé par différents auteurs à 365/382 cm⁻¹ et calculé à 354 cm⁻¹ est observé à 343 cm⁻¹ ;

(v) On observe une inversion de l'intensité relative des modes haute fréquence situés à 580/625 cm⁻¹, le mode à 625 cm⁻¹ étant classiquement plus intense que celui à 580 cm⁻¹.

En augmentant la puissance incidente du laser d'un facteur 5 ou 10, on observe l'évolution illustrée sur la figure **II.5** qui montre l'apparition d'une bande Raman supplémentaire vers 470/483 cm⁻¹, un déplacement du mode à 343 cm⁻¹ vers les plus grands nombres d'onde (374/383 cm⁻¹) ainsi qu'une augmentation de l'intensité relative du mode à 625 cm⁻¹ et la disparition des mode à 163 et 653 cm⁻¹ (Tableau **II.7**).

Ces résultats soulignent la sensibilité particulière de LiMn₂O₄ aux conditions d'illumination (puissance mais aussi temps d'exposition), une transformation progressive du composé lithié en sous oxydes du type Mn₃O₄ ayant déjà été décrite **[50, 51]**

Au final, les spectres Raman obtenus sous des puissances de 1 et 2 mW présentent de fortes analogies avec les signatures habituellement décrites dans la littérature et résumées dans le tableau **II.5**. L'utilisation de puissances de laser trop importantes explique probablement les contradictions relevées et décrites plus haut dans les points (iii), (iv) et (v).

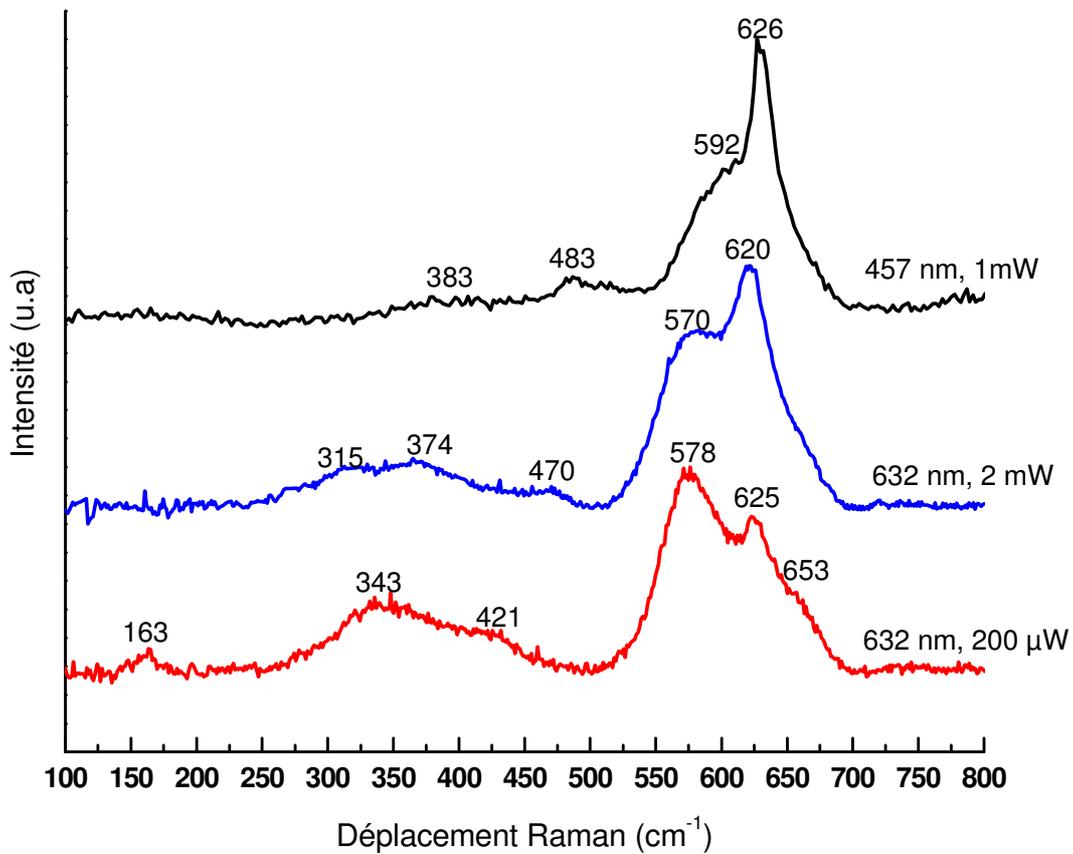


Figure II.5 : Spectres Raman d'une poudre de LiMn_2O_4 en fonction de la puissance incidente et de la longueur d'onde utilisé ($\lambda=632$ nm ou 457 nm)

Attribution du spectre Raman de LiMn_2O_4

L'attribution du spectre Raman de LiMn_2O_4 n'est pas aisée du fait de l'absence de données en Raman polarisé sur monocristal d'une part et de calculs théoriques mettant en œuvre des méthodes *ab initio* d'autre part. Les attributions ponctuelles que l'on peut trouver dans la littérature reprennent celles proposées en 1999 par l'équipe d'*Ammundsen* [39] (voir Tableau II.5). Les modes supplémentaires sont dénommés comme « non attendus », des effets de désordre et/ou de pertes d'invariance par translation étant évoqués pour expliquer leur présence [1, 41].

Sur la base de données XANES/EXAFS, *Hwang et al* [46] ont remis en question les attributions des deux modes haute fréquence de LiMn_2O_4 , proposées initialement par *Ammundsen et al.* [39] et reprises par la majorité des auteurs. Dans cette étude, les deux bandes situées vers 580 et 620 cm^{-1} sont toutes deux attribuées à l'espèce de symétrie A_g , la

présence d'octaèdres réguliers $\text{Mn}^{+IV}\text{O}_6$ et d'octaèdres déformés $\text{Mn}^{+III}\text{O}_6$ étant à l'origine d'un dédoublement de ce mode. Dans cette nouvelle description, le mode à 586 cm^{-1} habituellement attribué au mode $T_{2g}(3)$ est attribué à la vibration d'élongation totalement symétrique $\text{Mn}^{+IV}\text{-O}$ dans les octaèdres réguliers et le mode à 625 cm^{-1} à la vibration d'élongation totalement symétrique $\text{Mn}^{+III}\text{-O}$ dans les octaèdres déformés par l'effet Jahn Teller. Les auteurs constatent qu'il leur manque néanmoins un mode par rapport au dénombrement dans le groupe ponctuel de symétrie O_h^7 et présument que le mode $T_{2g}(3)$ attendu dans la même région et non observé sur leurs spectres Raman est masqué par les contributions intenses des modes A_g . Ainsi, selon cette description, 6 modes au lieu de 5 sont attendus pour la phase « non idéale » LiMn_2O_4 , en accord avec le commentaire (i) de la section précédente.

A partir des nouvelles données expérimentales obtenues dans ce travail, une nouvelle attribution du spectre Raman de LiMn_2O_4 est proposée dans le Tableau II.7 et la figure II.6.

Tableau II.7 : Modes Raman de LiMn_2O_4 et leurs attributions comparées à celles d'Ammundsen [39] *modes observés sous irradiation laser à 1 mW

Observé* [ce travail]	Observé [ce travail]	Calculé [39]	Observé [39]
---	163 $T_{2g}(T)$		----
383	343 E_g	354 $T_{2g}(1)$	365
	421 $T_{2g}(2)$	434 E_g	432
483		455 $T_{2g}(2)$	480
592	578 A_g	597 $T_{2g}(3)$	590
626	625 A_g	598 A_g	625
---	653 $T_{2g}(3)$		----

En accord avec les calculs et observations d'Ammundsen [39], cette attribution propose :

- une séquence $\nu(T_{2g}(T)) < \nu(E_g) < \nu(T_{2g}(2)) < \nu(A_g, T_{2g}(3))$
- $\nu(A_g)$ et $\nu(T_{2g}(3))$ proches en fréquence
- $\nu(A_g) = 625\text{ cm}^{-1}$;

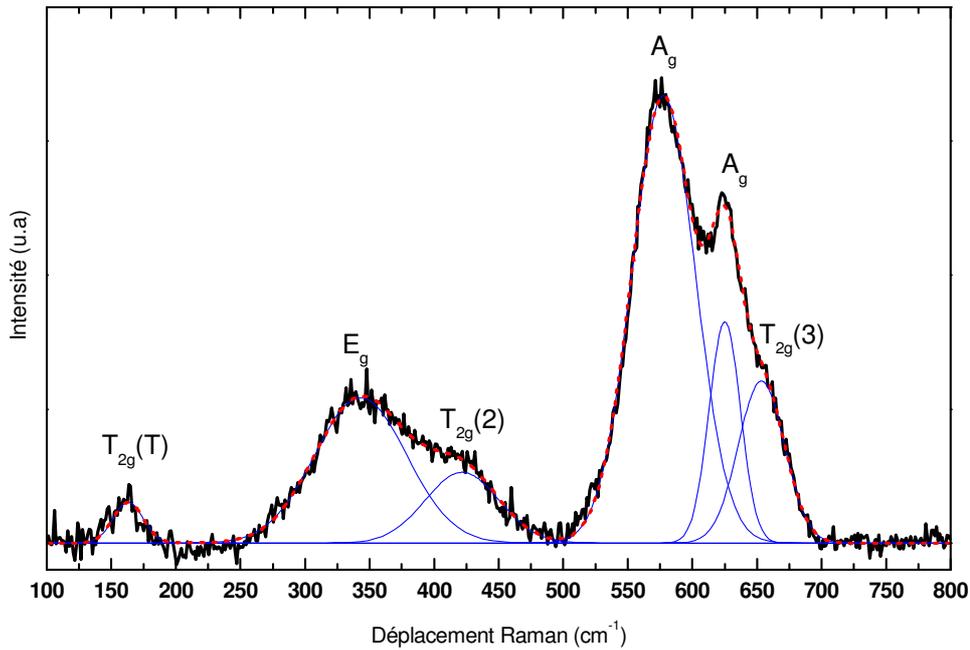


Figure II.6 : Attribution des modes Raman de LiMn_2O_4

De façon différente par rapport à la littérature, on observe les points suivants :

- les modes E_g et $T_{2g}(2)$, calculés à des fréquences très proches (434 et 455 cm^{-1} respectivement) [39], sont observés à 343 et 421 cm^{-1} ;
- Aux basses fréquences, le mode observé à 163 cm^{-1} est attribué au mode externe de translation $T_{2g}(T)$. Ce mode est largement surestimé en fréquence par les calculs d'Ammundsen (354 cm^{-1}) ;
- En accord avec les observations de *Hwang et al* [46], le mode A_g relatif aux vibrations d'élongation des liaisons Mn-O est dédoublé en deux composantes situées à 578 cm^{-1} ($(\nu\text{Mn}^{\text{IV}}\text{-O})$) et 625 cm^{-1} ($(\nu\text{Mn}^{\text{III}}\text{-O})$);
- Le mode $T_{2g}(3)$, dont l'intensité diminue jusqu'à disparaître complètement quand la puissance du laser augmente, est clairement identifié à 653 cm^{-1} grâce à l'analyse par décompositions de bandes (Figure II.4).

II.2. Comportement électrochimique de LiMn_2O_4

Les trois premiers cycles de charge–décharge d’une électrode de LiMn_2O_4 préparée à partir d’une poudre commerciale dans la région de potentiel 3.2-4.5 V/ Li^+/Li à un régime C/5 sont représentés sur la figure II.7.

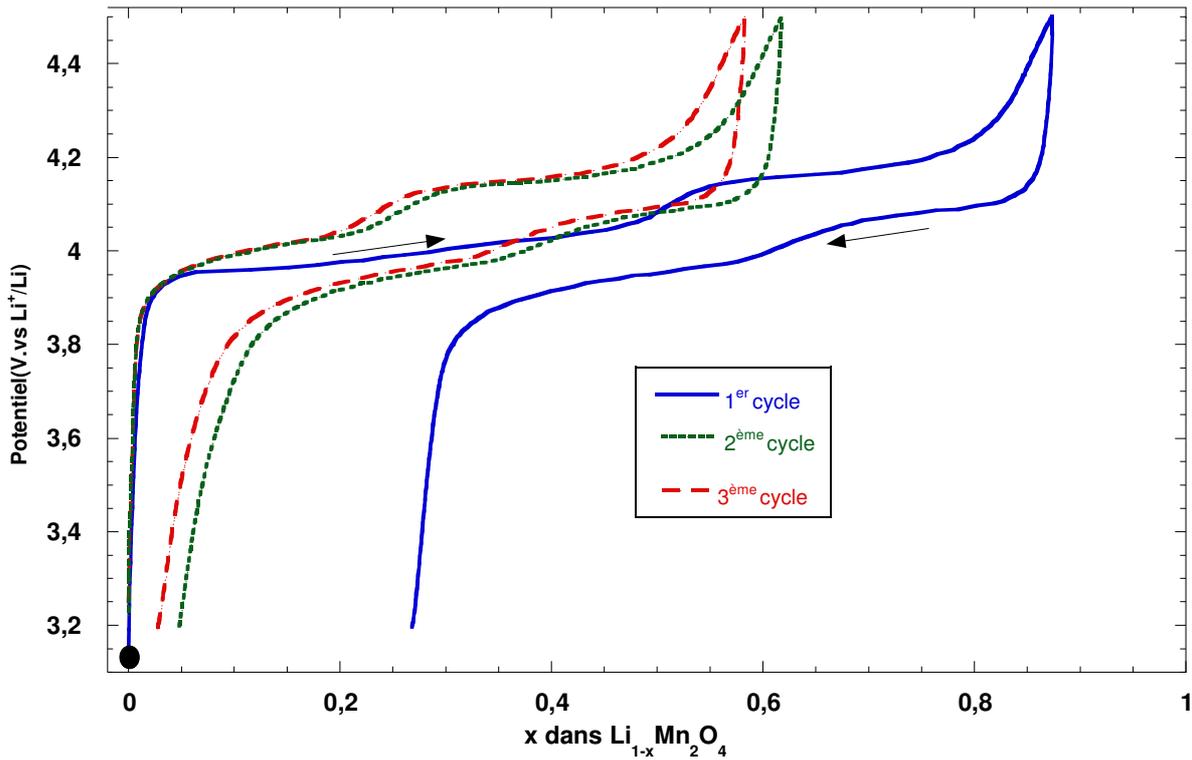


Figure II.7: Premiers cycles de charge –décharge de LiMn_2O_4 entre 3.2 et 4.5 V/ Li^+/Li , régime C/5

La courbe galvanostatique de 1^{ère} charge est caractérisée par :

- La présence d’un premier plateau de potentiel à 3.95 V/ Li^+/Li qui correspond à l’extraction d’environ 0.5 moles de Li^+
- Une deuxième étape d’oxydation caractérisée par un second plateau de potentiel vers 4.15 V suivi d’une augmentation du potentiel jusqu’à la valeur de fin de charge à 4.5 V. Cette dernière région correspond à l’extraction d’environ 0.4 mole de Li^+ .

Du point de vue quantitatif, il est possible d’extraire électrochimiquement près de 0.9 Li^+ de LiMn_2O_4 à un régime C/5, ce qui est en accord avec les données bibliographiques [8, 19, 20] du tableau I.1.

Le signal de réduction présente également deux étapes, la première vers ~ 4.05 V qui correspond à l'insertion de ~ 0.3 Li^+ /mol et la deuxième étape vers ~ 3.95 V qui correspond à l'insertion de ~ 0.3 Li^+ /mol. La capacité réversible est donc de $\sim x = 0.6$ Li^+ /mol. En se référant au tableau **I.1**, on constate que la capacité réversible au 1^{er} cycle rapportée dans la littérature se situe entre $x=0.66$ (97 mAh/g) et $x=0.8$ (118 mAh/g). Cet écart peut s'expliquer par une différence de granulométrie.

D'autre part, la perte irréversible au 1^{er} cycle ($x=0.26$ Li^+) est peu décrite dans la littérature. *Guyomard et al* [8] mentionnent également une perte de $x=0.2$ Li^+ après extraction de 0.9 Li^+ au 1^{er} cycle pour un régime C/22, et l'attribuent à une déconnexion électrique entre les particules.

A partir du 2^{ème} cycle, une rechargeabilité satisfaisante est observée (Figure **II.7**). On peut alors penser que le 1^{er} cycle implique la formation d'une SEI dont on s'affranchit aux cycles suivants.

Le cyclage de LiMn_2O_4 entre ces mêmes bornes de potentiel à un régime lent C/20, conduit à l'évolution de la capacité en décharge représentée sur la figure **II.8**.

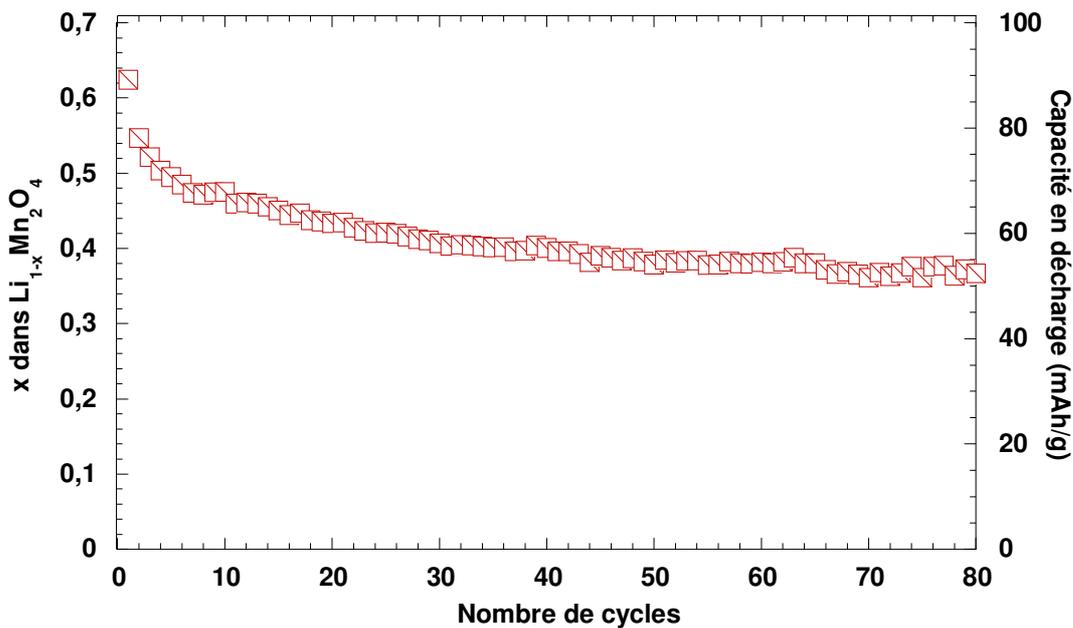


Figure II.8 : Evolution de la capacité en décharge de LiMn_2O_4 entre 3.2 et 4.5V/ Li^+ / Li à C/20

La capacité récupérée en 1^{ère} décharge ne dépasse pas 100 mAh/g ($x=0.7$). Elle n'est plus que de 54 mAh/g ($x=0.36$) après 80 cycles, soit une perte de 50% de la capacité en décharge initiale. Nos valeurs sont inférieures à la capacité moyenne en cyclage de $x\approx 0.7$ (≈ 105 mAh/g) après 80 cycles (Tableau **I.1**).

La courbe galvanostatique de décharge-charge de LiMn_2O_4 à C/20 dans la région de potentiel 3.3/2.5V/ Li^+/Li est représentée sur la figure II.9 :

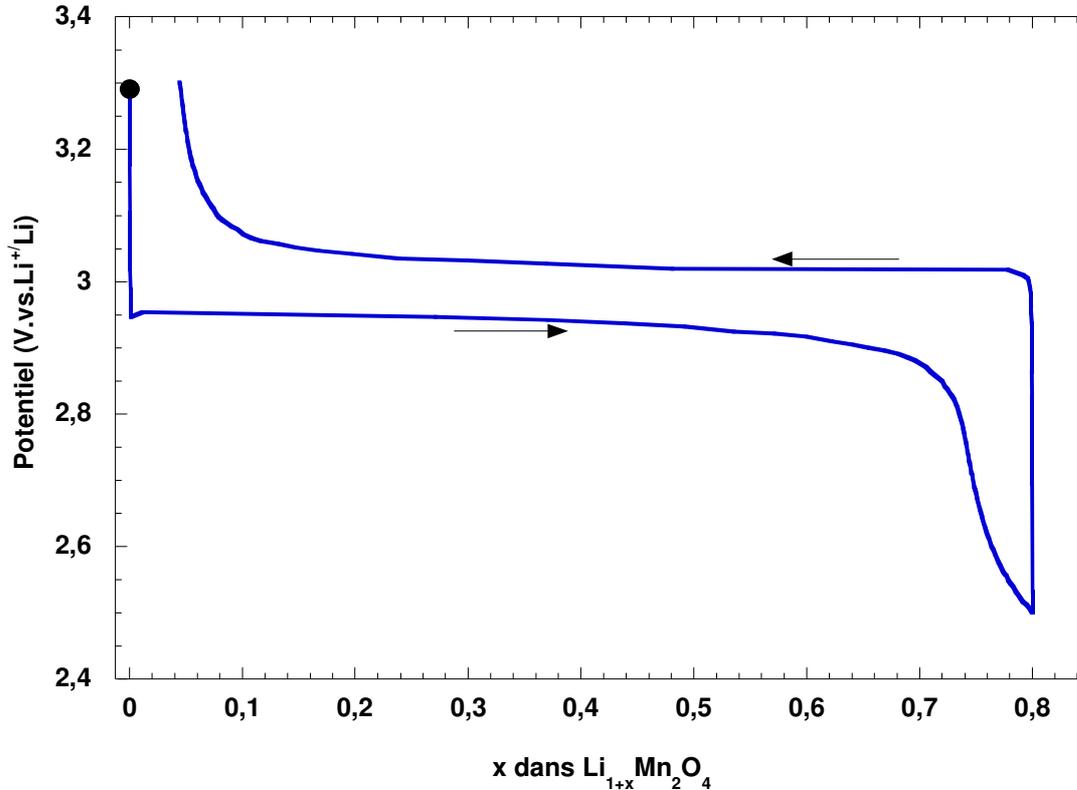


Figure II.9 : Décharge- charge de $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ entre 3.3 et 2.5V/ Li^+/Li à C/20.

Ce signal est caractérisé par la présence d'un palier de potentiel en décharge vers 2.95 V/ Li^+/Li qui correspond à l'insertion de 0.8 Li^+ , ainsi que d'un palier en charge vers 3V/ Li^+/Li qui correspond à l'extraction de 0.75 Li^+ . Comme présenté dans le tableau I.2, la quantité de lithium susceptible d'être insérée dans LiMn_2O_4 à 3 V, d'après la littérature, se situe entre $x=0.7$ [26, 28] pour la limite inférieure et $x=0.9$ [19] pour la limite supérieure. Il faut également noter que ce taux de lithium est lié à la température de synthèse, comme cela a été décrit par *Barboux et al* [19] qui montrent qu'en passant d'une température de synthèse de 800°C à 300°C, la quantité de lithium insérée est respectivement égale à 0.8 et 0.9. Cette capacité supérieure obtenue à basse température est liée à la faible taille des particules : (0.03-0.1 μm) à 300°C contre (0.1-3 μm) à 800 °C

La Figure II.10 représente la courbe de décharge de LiMn_2O_4 jusqu'à 2.5 V/ Li^+/Li obtenues pour les régimes C/5, C/20 et C/100

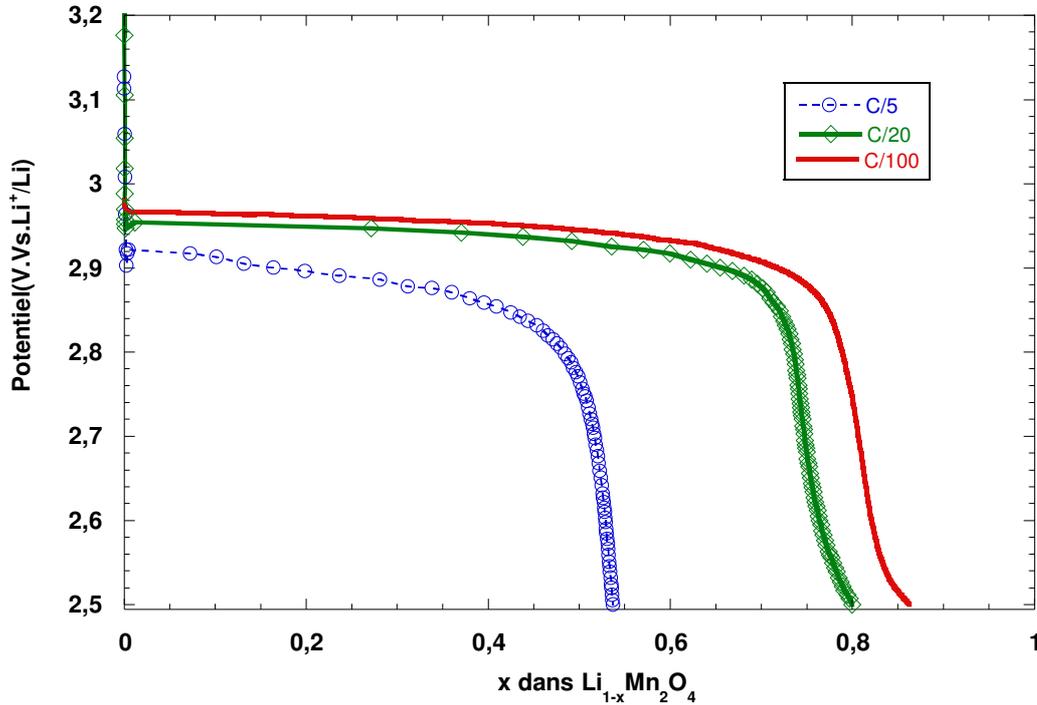


Figure II.10 : Courbes de décharge de $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ obtenues à différents régimes dans la région de potentiel 3V/2.5V

On constate que l'amplitude du plateau vers 2.9 V diminue lorsque le régime augmente. Ainsi, la quantité de lithium insérée passe de 0.53 Li^+ /mol à C/5 à 0.86 Li^+ /mol à C/100 confirmant que la cinétique de la réaction d'insertion est contrôlée par la diffusion du lithium [28].

II.3. Etude des changements structuraux dans les phases $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ et $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$

La connaissance des changements structuraux intervenant dans le matériau d'électrode en fonctionnement est fondamentale pour comprendre les performances électrochimiques. Cette analyse structurale se fait généralement en mettant en œuvre des techniques longue distance telles que la diffraction de RX ou des neutrons, et dans le cas de LiMn_2O_4 , de nombreux travaux ont permis de proposer une description détaillée de la structure moyenne des phases cristallines impliquées pendant le processus d'extraction-insertion du lithium [17, 18, 20, 29, 30, 52-61]. Cependant ces techniques ne permettent pas d'atteindre une description de la structure locale des phases ne présentant pas d'ordre à longue distance. Des méthodes d'analyse structurale à l'échelle locale ont été également mises en œuvre comme les techniques EXAFS/XANES [62, 63], XPS [64, 65], RMN [66, 67] qui ont fourni des informations concernant l'état de valence et la coordination des atomes de manganèse au cours des processus de charge-décharge.

Dans la littérature, quelques travaux proposent des spectres Raman pour les phases $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ délithiées produites par oxydation chimique [1, 41, 42]. D'autre part, la spectroscopie Raman a été ponctuellement mise en œuvre pendant le processus de charge de LiMn_2O_4 , sous forme de film mince [38-40] ou de monocristal [37]. Un seul auteur (*Frech et al* [43]) propose un suivi sur une électrode composite de LiMn_2O_4 , mais cette étude ne permet pas d'identifier les signatures Raman des phases produites en oxydation, les spectres Raman étant peu intenses et très mal résolus. Par ailleurs, les travaux de *Mohamedi et al* [40] sur des films minces en dispositif *in situ* sont affectés par la position de la fenêtre optique en saphir qui se positionne au niveau de la bande intense à 630 cm^{-1} , ce qui empêche la visualisation de la zone spectrale principale située dans la région des modes de vibration Mn-O. Au final, c'est l'étude effectuée par *Ammundsen et al* [39] à partir de films minces d'oxydes LiMn_2O_4 et $\lambda\text{-MnO}_2$ respectivement délithiés et lithiés électrochimiquement, qui propose les données Raman expérimentales et calculées les plus abouties sur les phases mises en jeu au cours de la charge de LiMn_2O_4 .

On présente donc dans ce travail un suivi par spectroscopie Raman du processus électrochimique de charge et de décharge d'une électrode composite dans les deux régions de potentiel (4V et 3V). Une étude par diffraction des RX a été systématiquement couplée à l'analyse locale. Un traitement détaillé des spectres Raman basé sur des décompositions de bandes permet pour la première fois d'identifier clairement les différentes phases produites

au cours des processus de charge et de décharge de l'électrode composite LiMn_2O_4 ainsi que celles produites au cours des cyclages galvanostatiques.

II.3.1. Région 4V, premier cycle

a) Diffraction des RX

* *1^{ère} charge* :

Des électrodes composites de composition $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8; 0.87$) ont été obtenues en première charge à un régime C/5 et caractérisées après une heure d'équilibre dans la cellule électrochimique.

Les diagrammes RX obtenus pour les différentes compositions d'électrodes sont représentés sur la figure II.11. On remarque dans un premier temps que les raies les plus intenses du diagramme RX (raies 111, 311, 400, 440) de la phase initiale LiMn_2O_4 sont conservées, ce qui indique que la structure cubique de LiMn_2O_4 est maintenue durant l'extraction du lithium. Les raies de plus faible intensité (331, 333 et 531) sont difficilement observables au-delà du point $x = 0.1$. On note également une augmentation de la largeur des pics. Cet effet a été attribué à une perte de cristallinité des particules de LiMn_2O_4 lors du processus d'extraction [52]. Sur cette figure, ainsi que sur l'agrandissement (figure II.12) on observe un déplacement des raies 111, 311, 400 et 440 vers les grands angles quand le taux de lithium extrait augmente.

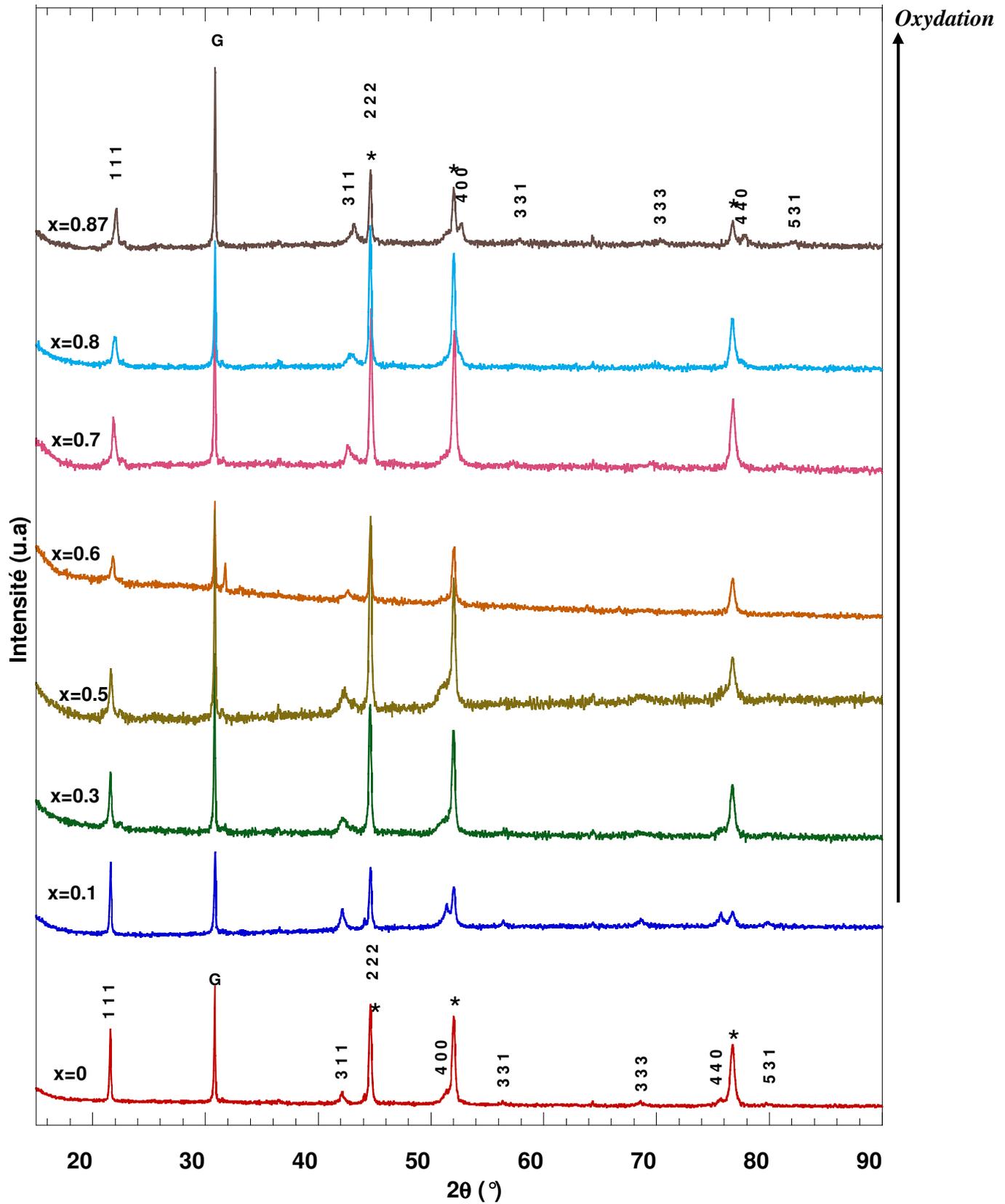


Figure II.11 : Diagrammes RX de $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ en charge de 3.2 à 4.5V/ Li^+/Li ,
 G : Graphite,* : Grille en Aluminium, $\text{Co } K_{\alpha 1} = 1.7890 \text{ \AA}$

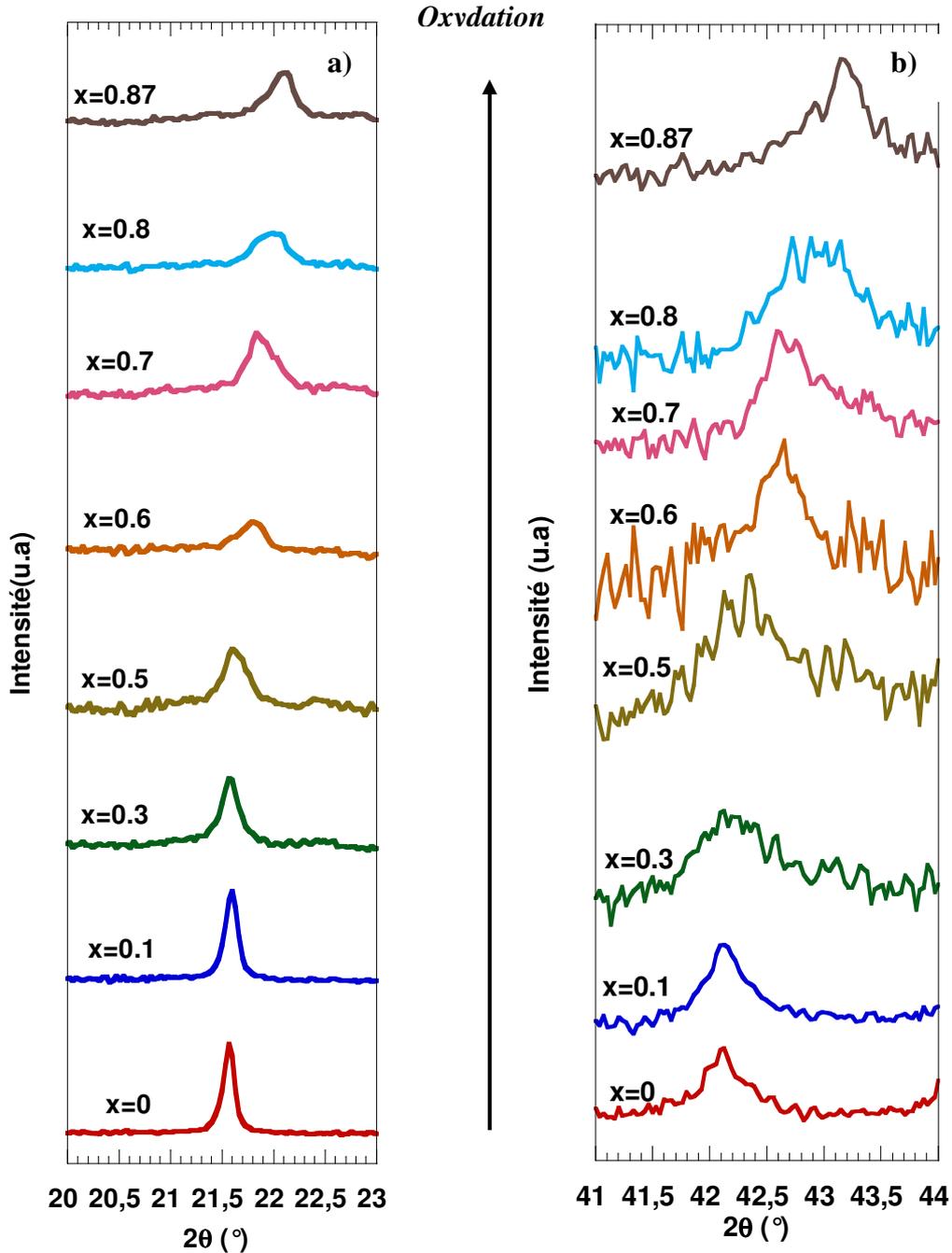


Figure II.12 : Evolution des raies 111 (a) et 311 (b) en fonction du taux de lithium x désinséré dans $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$,* : Grille, $\text{Co K}_{\alpha 1} = 1.7890 \text{ \AA}$

Pour exemple, la raie 111 située initialement à 21.6° en 2θ est observée à 22.13° pour $x = 0.87$, soit une augmentation de 0.53° . La raie 311, initialement à 42.1° est observée à 43.15° à $x = 0.87$, soit un écart de 1.05° . Ces déplacements de raies reflètent une diminution de la valeur du paramètre de maille a de la phase cubique.

Ce paramètre d'une valeur initiale de 8.24 \AA et dont l'évolution en fonction de x est représentée sur la figure II.13, est pratiquement constant jusqu'à 10% en charge et a une valeur de $8.24\text{-}8.23 \text{ \AA}$. Il diminue ensuite pour atteindre 8.15 \AA pour le point $x = 0.7$. Au-delà de cette composition, le paramètre a chute rapidement pour atteindre 8.05 \AA pour $x=0.87$.

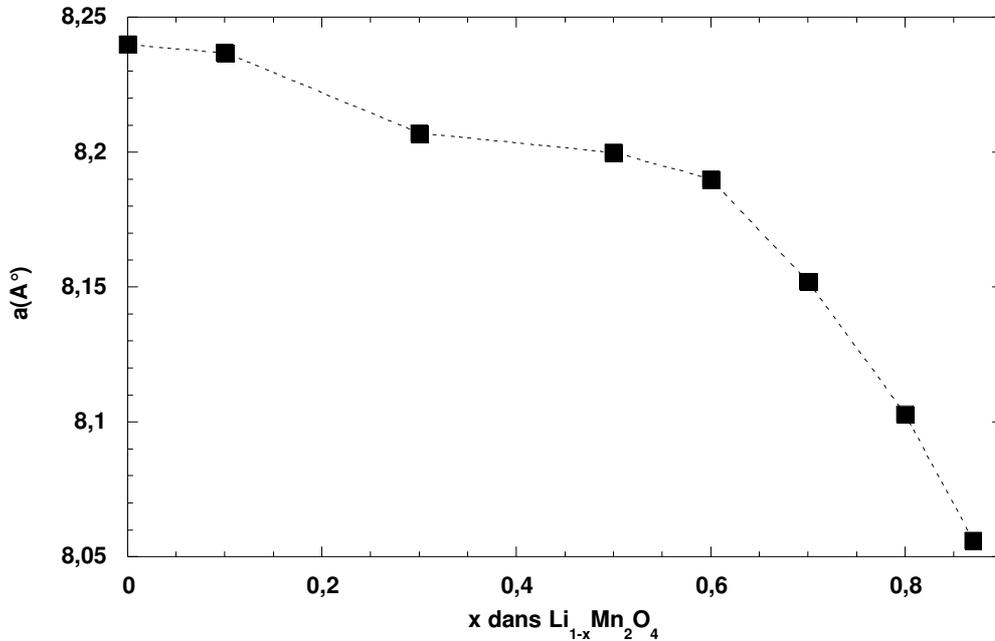


Figure II.13: Evolution du paramètre de maille de $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ en charge

Dans la région 4 V, des études par DRX *ex situ* [17, 20, 30, 52, 54, 55, 58, 61] et *in situ* [53, 59] mais aussi par diffraction des neutrons [3, 54, 60] ont été réalisées.

D'une façon générale, un processus de transition de phase biphasique a été mis en évidence au cours du processus d'extraction du lithium de $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (figure II.14). Après un domaine de solution solide correspondant à une contraction de la maille cubique a_1 de la phase initiale (notée 1 dans la figure II.14) de 8.24 à 8.15 \AA , un domaine biphasé est décrit où la phase 1 coexiste avec une nouvelle phase cubique pauvre en lithium, $\lambda\text{-MnO}_2$ (notée 2 dans la figure II.14), caractérisée par un paramètre de maille a_2 légèrement plus faible (8.1 à 8.03 \AA). Ainsi l'extraction du lithium provoque une réduction du paramètre de la maille de l'ordre de 2%. Certains travaux mentionnent ce système biphasé à partir de $x = 0.5$ [17, 61], alors que d'autres le signalent plus tardivement, à partir de $x = 0.7/0.75$ [20, 53]. De façon différente, quelques travaux décrivent l'existence d'un modèle à trois phases [54, 56] qui se distingue du modèle à deux phases précédent par l'existence d'une phase intermédiaire (notée PI dans la figure II.14) dans un domaine de composition $0.5 < x < 0.85$.

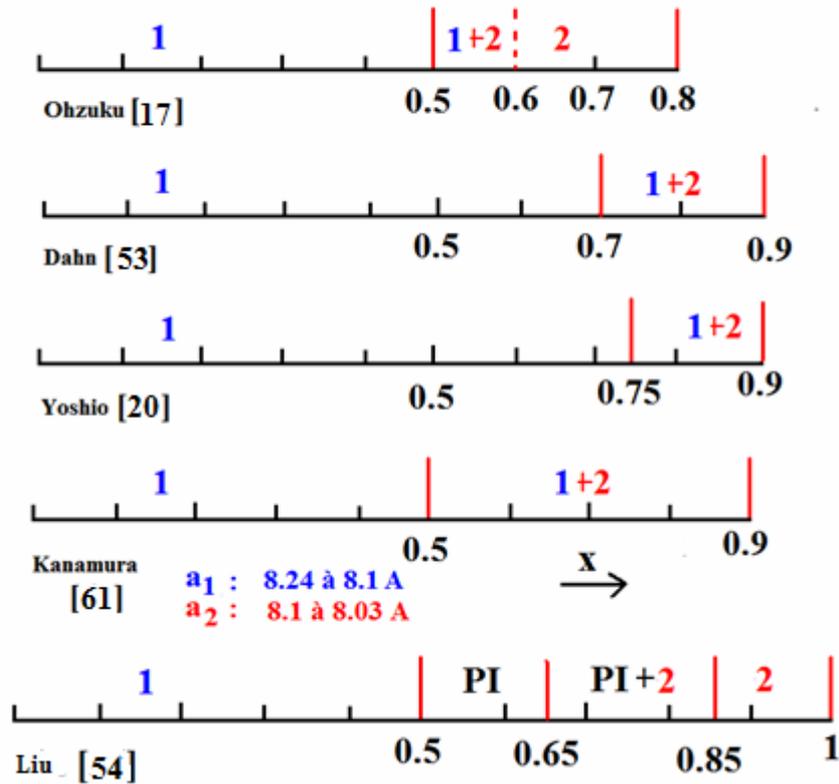


Figure II.14 : Modèles à 2 phases et 3 phases proposés à partir de mesures par diffraction des RX pendant la charge d'une électrode $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$. 1 et 2 réfèrent aux deux phases cubiques lithiées ($x=0$) et délithiées ($x \sim 1$) respectivement, de paramètres a_1 et a_2 , PI à la phase intermédiaire ($x \sim 0.5$) du modèle à trois phases.

Dans ce travail, on observe une diminution du paramètre de maille de 8.24 Å à 8.05 Å dans le domaine de composition $0 < x < 0.9$ cohérente avec les données de la littérature. Cependant, il n'a pas été possible dans nos conditions de mesure de mettre en évidence les régions de biphasage décrites par certains auteurs [20, 53, 61].

*** 1^{ère} décharge :**

On se propose dans cette partie d'étudier les changements structuraux pendant le processus inverse de décharge dans la même région de potentiel 4.5/3.2V/Li⁺/Li.

Soit x le taux de lithium présent dans $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ en décharge, trois points ont été étudiés en décharge, à savoir $x = 0.3 ; 0.44$ et 0.73 . Les diagrammes RX obtenus pour chaque composition sont présentés sur la figure II.15, dans laquelle on reporte aussi le diagramme RX obtenu en fin de charge correspondant à la composition $\text{Li}_{0.13}\text{Mn}_2\text{O}_4$.

De bas en haut, soit de l'état le plus chargé ($x = 0.13$) à l'état le plus déchargé ($x = 0.73$), on constate que l'ensemble des raies est conservé ce qui indique que la symétrie Fd-3m est maintenue pendant la décharge. Un élargissement des zones angulaires 20-24° et 40-44° (Figure **II.16**) permet de constater que les raies 111 et 311 respectivement se déplacent vers les angles les plus faibles, ce qui traduit une augmentation du paramètre de maille de 8.05 à 8.2 Å (figure **II.17**). Ainsi, après un premier cycle charge-décharge, l'électrode Li_{0.73}Mn₂O₄ est caractérisée par un paramètre de maille de 8.2 Å légèrement inférieur à celui du matériau de départ LiMn₂O₄ (8.24 Å).

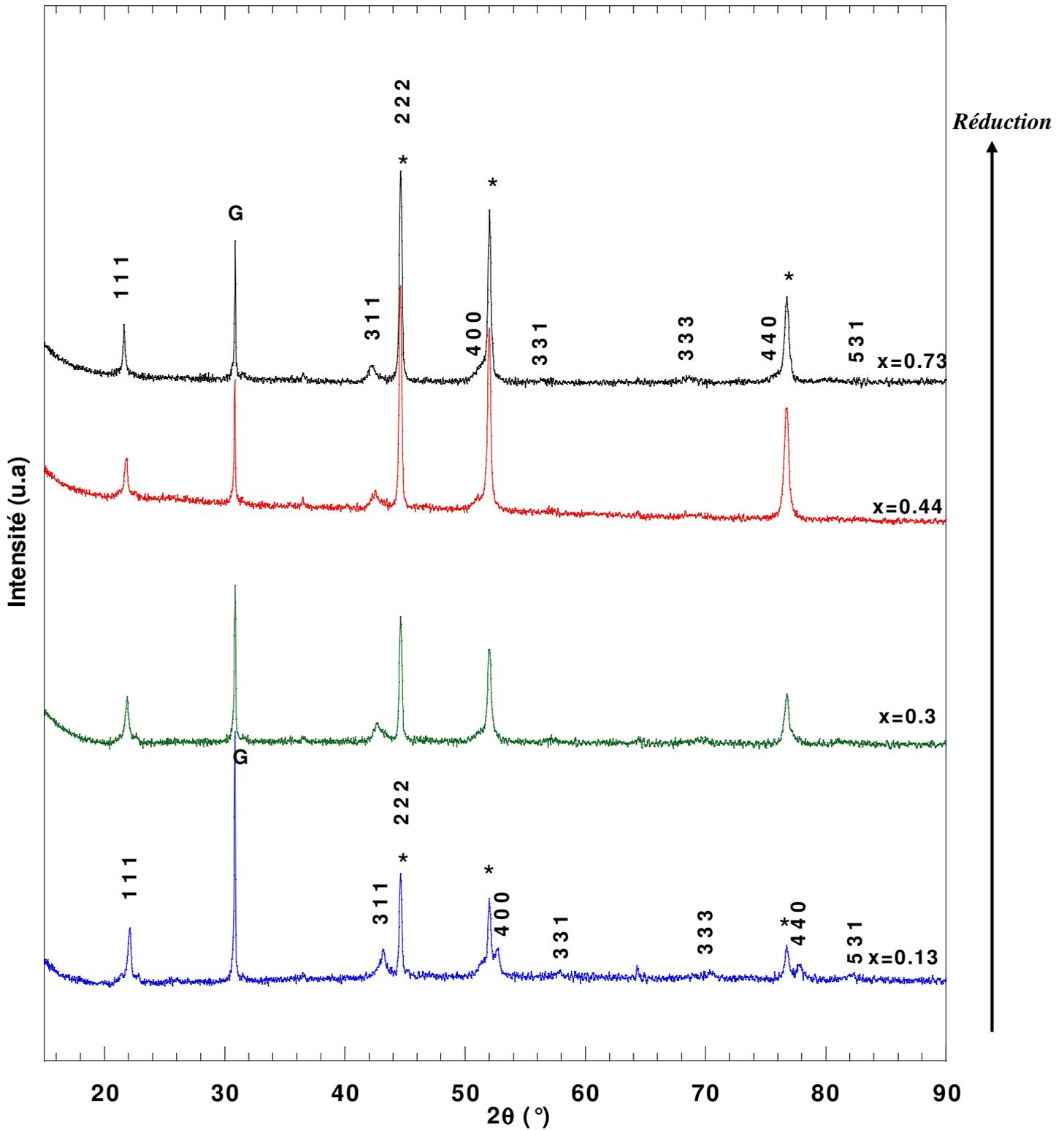


Figure II.15 : Evolution des diagrammes RX de $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ en décharge de 4.5 à 3.2 V, G : Graphite, * : Grille en Aluminium

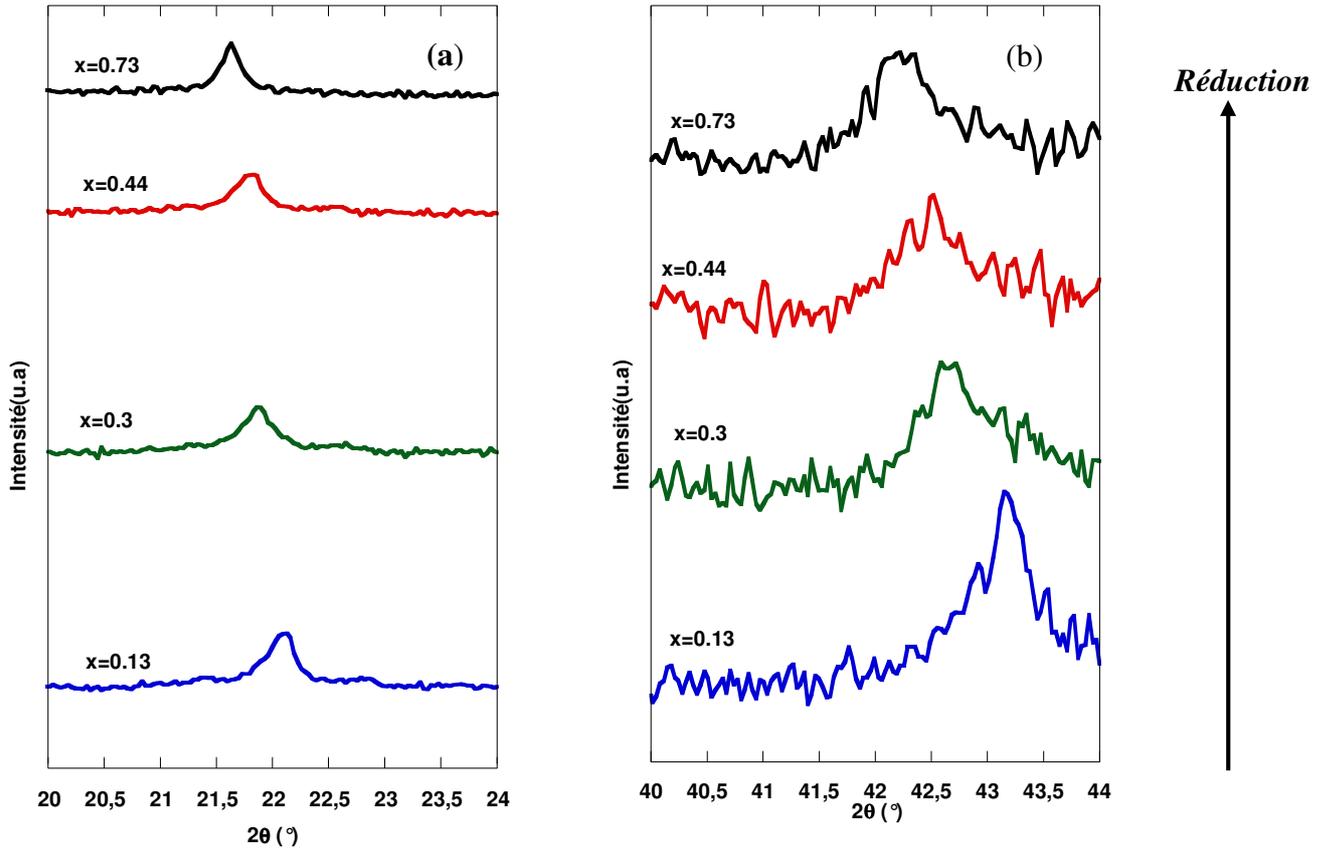


Figure II.16: Evolution des raies 111 (a) et 311 (b) en décharge en fonction de x dans $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$

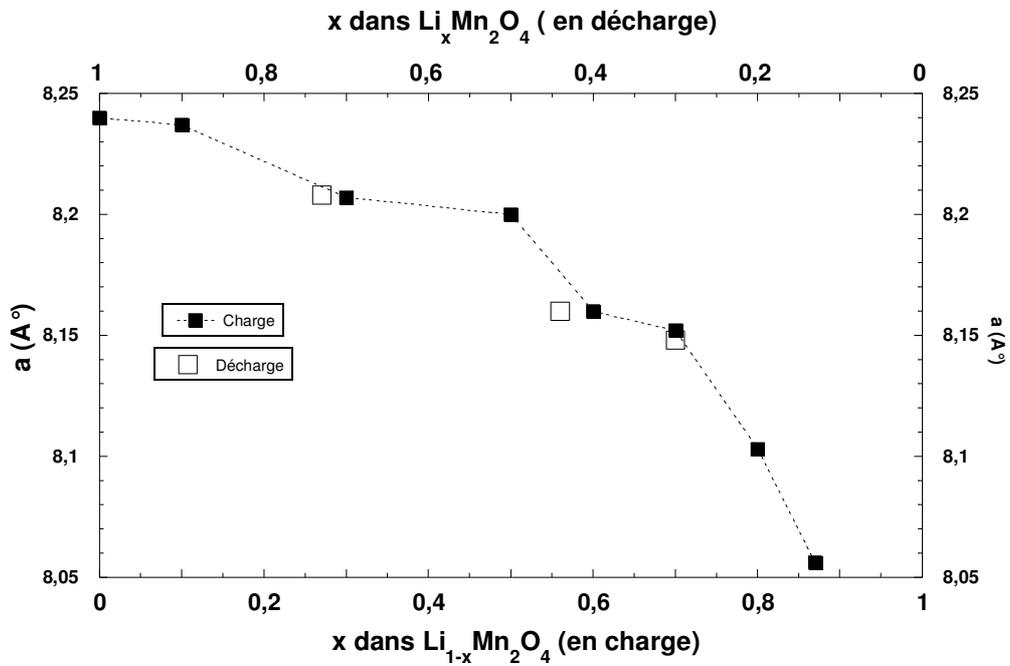


Figure II.17: Evolution des paramètres de maille en charge et en décharge de LiMn_2O_4

b) Spectroscopie Raman

* 1^{ère} charge

Les électrodes composites de composition $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8; 0.87$) obtenues en première charge à un régime C/5 ont également été caractérisées *ex situ* par spectroscopie Raman. (Figure II.18). L'analyse par décomposition de bandes, présentée sur la figure II.19 permet d'identifier en détail les évolutions spectrales induites par l'extraction du lithium.

Jusqu'à la composition $x = 0.1$, la signature Raman de LiMn_2O_4 caractérisée par des modes larges (repérés par des triangles verts) situés à 343, 421, 578, 625 et 653 cm^{-1} est conservée. A partir de $x = 0.3$, trois nouveaux modes (repérés par des ronds rouges) sont observés à 458, 491 et 594 cm^{-1} , tandis que les raies les moins intenses observées dans LiMn_2O_4 , situées à 343 et 424 cm^{-1} , disparaissent. Cette empreinte est conservée pour $x = 0.5$ avec toutefois l'apparition de modes supplémentaires à plus faible nombre d'onde (à 223, 281, 315, 345, 387 cm^{-1}). Pour $x = 0.7$, on observe la disparition totale de la signature de LiMn_2O_4 dans la région 500-700 cm^{-1} (modes à 575, 625, 653 cm^{-1}) au profit d'une nouvelle structure de bandes dans cette région (551, 569, 597, 614, 658 cm^{-1}). Dans la région 200-500 cm^{-1} , le spectre Raman est mieux déconvolué et présente une succession de bandes situées à 218, 284, 315, 347, 398, 431, 454, 471, 491 et 506 cm^{-1} . Pour $x=0.8$, le spectre très fourni observé pour $x = 0.7$ est fortement éclairci, seuls les quatre modes situés à 565, 592, 613 et 660 cm^{-1} étant conservés pendant que la contribution à plus basse fréquence se réduit à deux nouvelles composantes larges et peu intenses situées à 463 et 495 cm^{-1} (repérées par des carrés bleus). Pour $x = 0.87$, la signature Raman est encore allégée avec la disparition des deux modes à 613 et 660 cm^{-1} et la présence au final d'un mode intense dans la région 500-700 cm^{-1} , situé à 591 cm^{-1} , ainsi que d'un mode large et peu intense identifié à 630 cm^{-1} .

Le tableau II.8 recense les fréquences des bandes Raman observées pour chaque composition $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$. Ainsi trois systèmes de raies correspondant à trois phases bien distinctes sont identifiables au cours du processus de charge de LiMn_2O_4 : le composé initial (phase 1), qui est pur jusque $x = 0.1$, puis une phase intermédiaire (phase 2) qui apparaît pour $x = 0.3$, en mélange biphasé avec la phase initiale jusque $x = 0.5$, pour être pure pour la composition $x = 0.7$, enfin on observe à partir de $x = 0.8$ l'émergence d'une phase pauvre en lithium (phase 3), en mélange avec la phase intermédiaire, et qui est pure pour la composition de fin de charge $x = 0.87$.

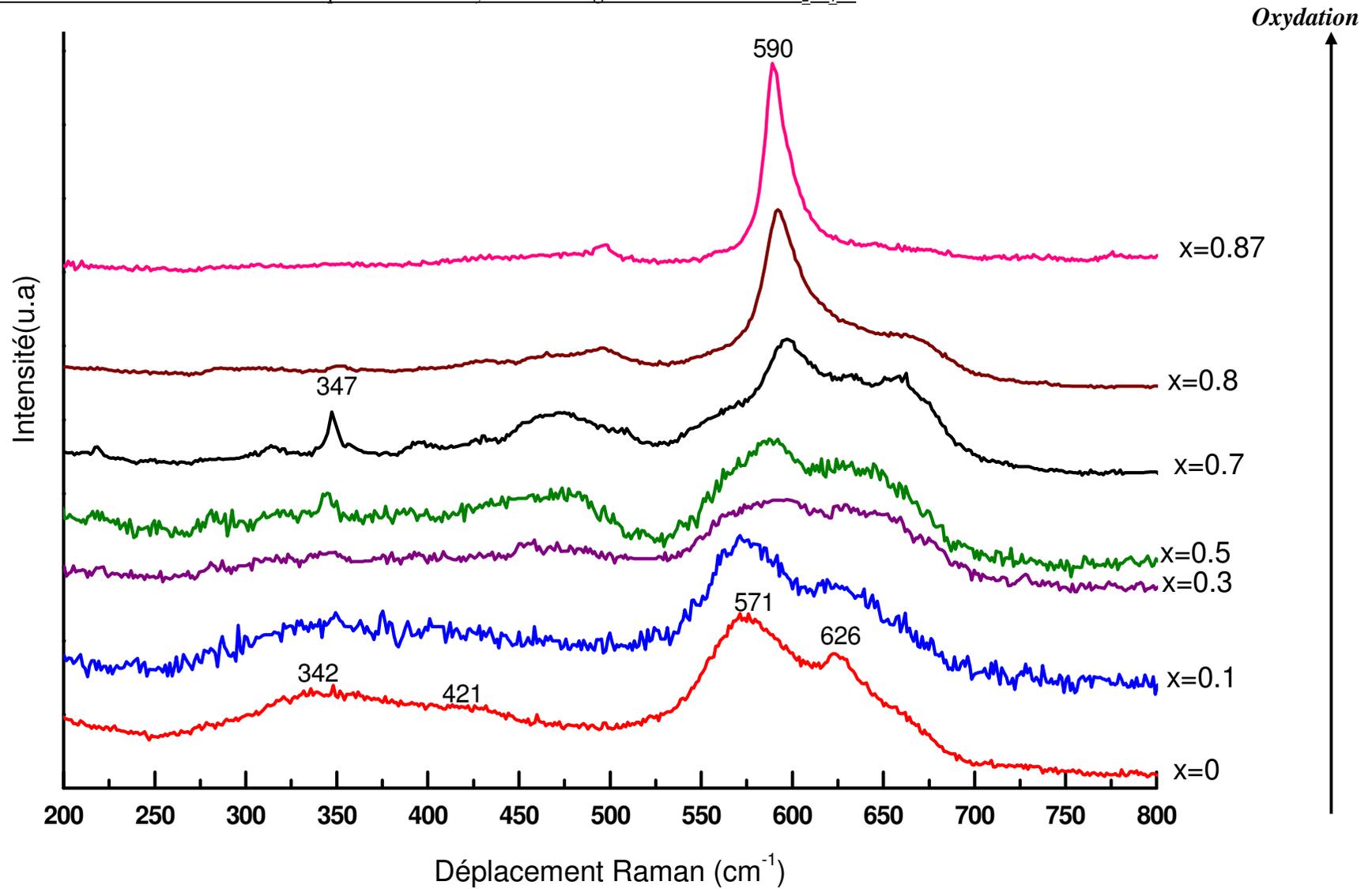


Figure II.18 : Spectres Raman obtenus pour $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ pendant la charge au régime C/5 dans la région de potentiel 3.2/4.5 V vs. Li^+/Li , $\lambda=632 \text{ nm}$

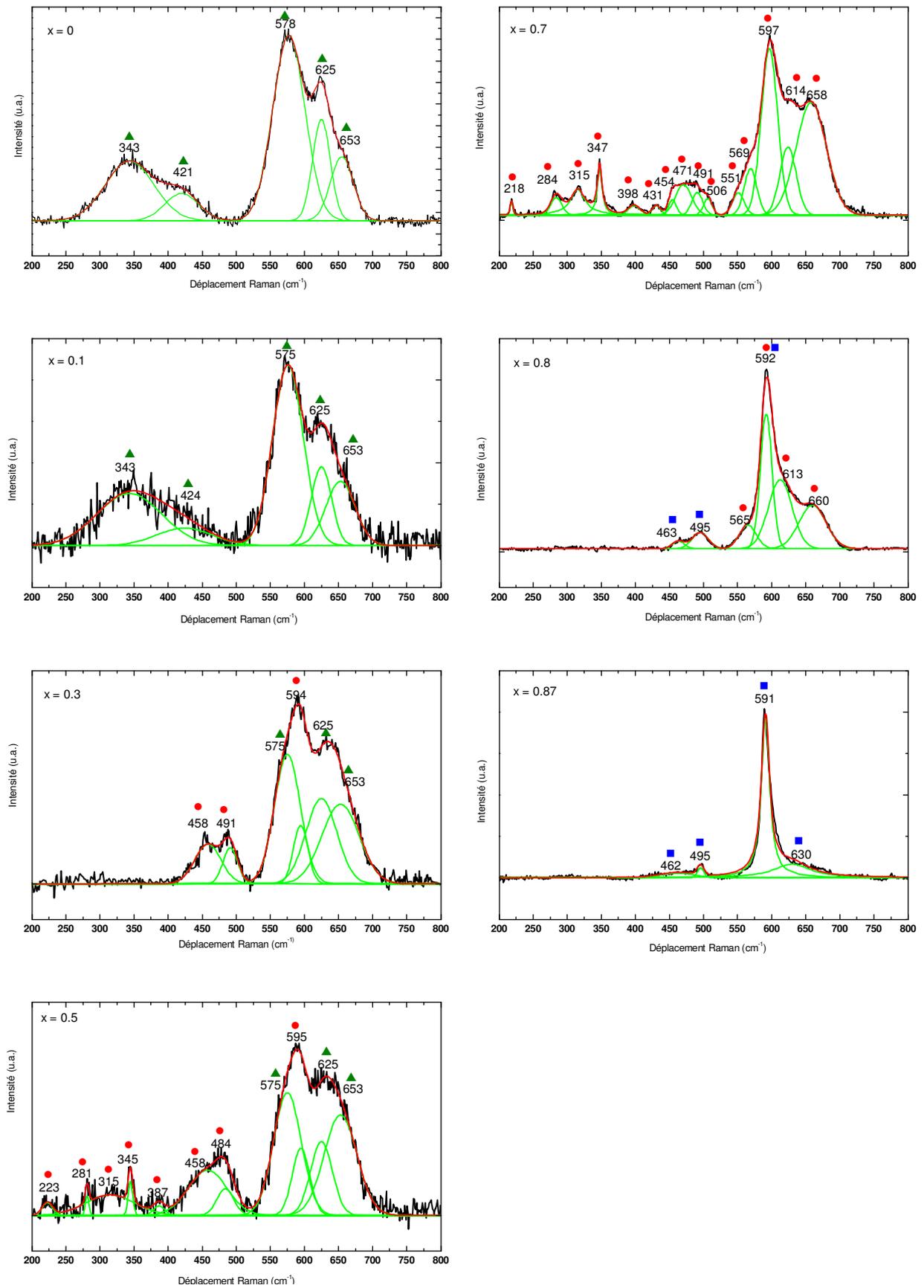


Figure II.19: Déconvolutions des spectres Raman obtenus pour $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ pendant la charge au régime C/5 dans la région de potentiel 3.2/4.5 V vs. Li^+/Li , $\lambda=632 \text{ nm}$ ($0 \leq x \leq 0.87$)

▲ Phase LiMn_2O_4 ● Phase intermédiaire ■ Phase fin de charge

Tableau II.8 : Fréquences Raman (en cm^{-1}) observées pendant la charge d'une électrode $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.87$) dans la gamme de nombre d'onde 200-800 cm^{-1}

x = 0	x = 0.1	x = 0.3		x = 0.5		x = 0.7	x = 0.8		x = 0.87
Phase 1	Phase 1	Phase 1	Phase 2	Phase 1	Phase 2	Phase 2	Phase 2	Phase 3	Phase 3
					223	218			
					281	284			
					315	315			
343	343				345	347			
					387	398			
420	424					431			
			458		458	454		463	462
						471			
			491		484	491		495	495
						507			
						551			
577	575	575		575		569	565		
			594		595	597	592	592	591
						614	613		
625	625	625		625					630
655	653	653		653		658	660		

Tableau II.9 : Fréquences Raman (en cm^{-1}) observées pour la phase intermédiaire $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0.5 \leq x \leq 0.7$). Les attributions dans le groupe d'espace $F\bar{4}3m$ sont également indiquées.

Ce travail		Ammundsen [39]				Julien [1]	Scherson [37]
<i>Obs.</i>	<i>Attribution</i>	<i>Obs.</i>	<i>Calc.</i>	<i>Attribution</i>		<i>Obs.</i>	<i>Obs.</i>
169	T ₁ ?	160	80	T ₁	Inactive		
218	?	216				205	-
284	T ₂	296	313	T ₂	IR/Raman	296	-
315	E	-	317	E	Raman	-	-
347	T ₁ ?	-	342	T ₁	Inactive	-	-
398	T ₂	-	385	T ₂	IR/Raman	380	-
431	T ₁ ?	-	449	T ₁	Inactive	425	-
454	E	-	457	E	Raman	-	-
471	?	-				-	-
491	T ₂	493	481	T ₂	IR/Raman	483	493
507	T ₂	-	537	T ₂	IR/Raman	522	-
551	A ₁	560	559	A ₁	Raman	-	-
569	E	-	586	E	Raman	563	561
597	A ₁	597	593	A ₁	Raman	596	595
614	T ₂	612	615	T ₂	IR/Raman	611	613
-		630	646	T ₂	IR/Raman	-	-
658	T ₂ , A ₁	657	665	A ₁	Raman	648	-

Tableau II.10 : Fréquences Raman (en cm^{-1}) observées et calculées pour la phase de début de charge LiMn_2O_4 et pour la phase de fin de charge « $\lambda\text{-MnO}_2$ » et leur attribution. [1] Poudres $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ délithiées par voie chimique ; [39] Films minces $\lambda\text{-MnO}_2$ lithiés électrochimiquement ; [37] Monocristal $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ délithié électrochimiquement.

$\text{LiMn}_2\text{O}_4 (Fd-3m)$					$\lambda\text{-MnO}_2 (Fd-3m)$					
Ce travail		Ammundsen [39]			Ce travail	Ammundsen [39]			Julien [1]	Scherson [37]
Obs.	Attribution	Obs.	Calc.	Attribution		Obs.	Calc.	Attribution	Obs.	Obs.
163	$T_{2g}(T)$	-	-							
343	E_g	365	354	$T_{2g}(1)$	462	463	479	E_g	462	465
420	$T_{2g}(2)$	432	434	E_g	495	498	511	$T_{2g}(2)$	501	502
		480	455	$T_{2g}(2)$						
577	A_g	590	597	$T_{2g}(3)$	591	592	592	A_{1g}	596	592/602
625	A_g	625	598	A_g						
655	$T_{2g}(3)$				630	647	630	$T_{2g}(3)$	644	646

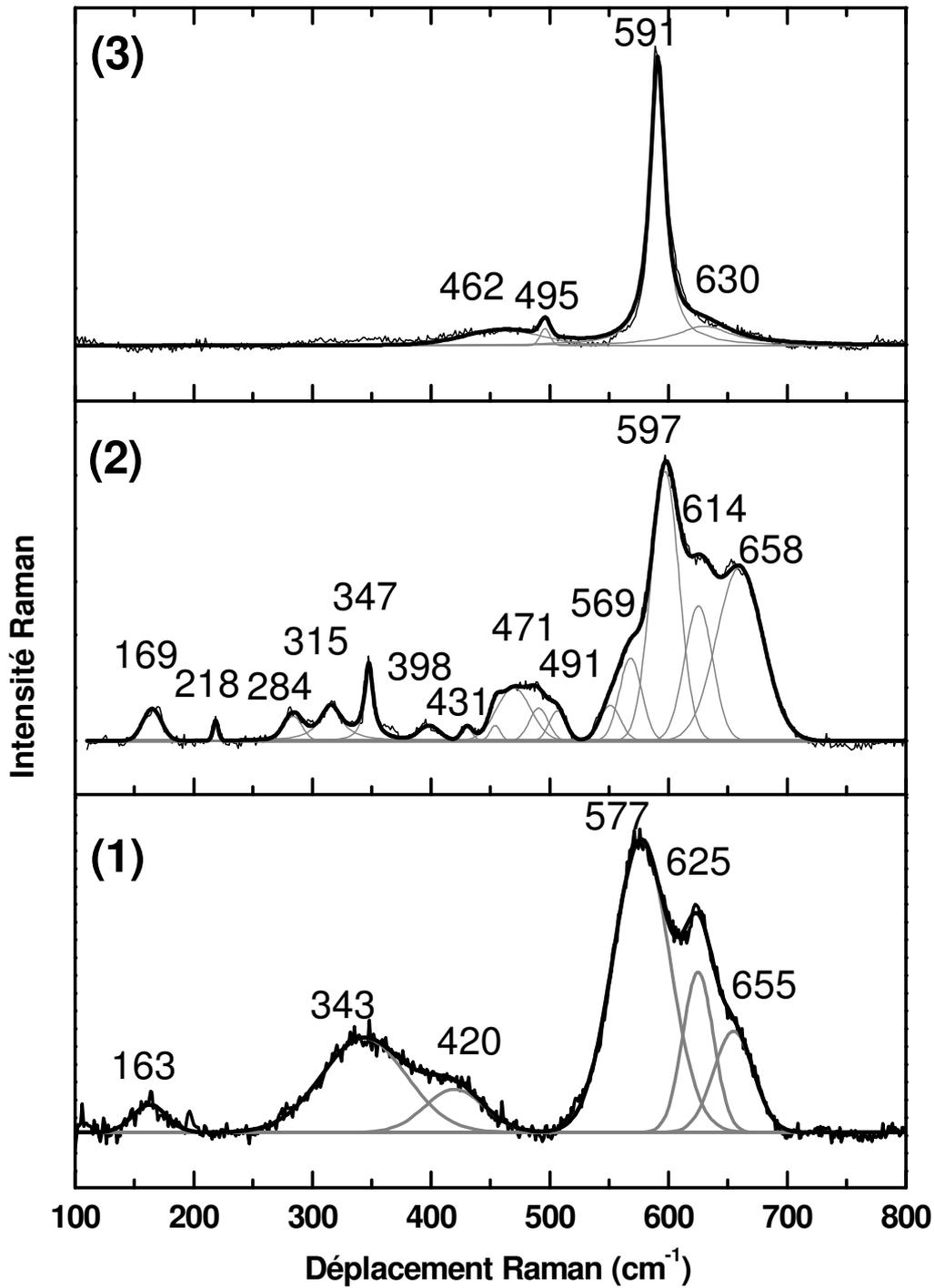


Figure II.20 : Spectres Raman des phases observées pendant la charge d'une électrode composite $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$; (1) phase initiale LiMn_2O_4 (2) phase partiellement délithiée « $\text{Li}_{0.3}\text{Mn}_2\text{O}_4$ » (3) phase de fin de charge « $\lambda\text{-MnO}_2$ »

Les signatures Raman de ces trois phases sont isolées dans la figure **II.20**. Les tableaux **II.9** et **II.10** rassemblent les fréquences Raman observées dans ce travail et celles disponibles dans la littérature : il s'agit de données Raman expérimentales sur (i) des poudres $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ délithiées par voie chimique [1], (ii) des films minces $\lambda\text{-MnO}_2$ lithiés électrochimiquement [39], (iii) un monocristal $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ délithié électrochimiquement [37], mais aussi des valeurs de fréquence calculées et les attributions qui en ont été déduites [39]. En accord avec ces données expérimentales, et comme l'indiquent les tableaux **II.9** et **II.10**, il est possible d'identifier dans ce travail trois signatures Raman distinctes au cours de la charge d'une électrode composite $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ correspondant à une phase riche en lithium LiMn_2O_4 , une phase partiellement délithiée de composition « $\text{Li}_{0,3}\text{Mn}_2\text{O}_4$ » et une phase pauvre en lithium du type « $\lambda\text{-MnO}_2$ ». L'analyse spectroscopique de chacune de ces phases est présentée ci-après :

- Rappelons que dans le cas de LiMn_2O_4 (groupe ponctuel de symétrie $Fd3m$), on a :

$$\Gamma_{\text{Raman}} = A_{1g} + E_g + 3 T_{2g}$$

Le mode A_{1g} étant dédoublé en deux composantes attribuées aux espèces Mn^{4+} et Mn^{3+} , le spectre expérimental de LiMn_2O_4 comporte 6 modes situés à 163, 343, 420, 577, 625 et 655 cm^{-1} (tableau **II.10**). Les déplacements atomiques calculés pour chacun de ces modes [39] indiquent un déplacement prédominant des ions lithium pour le mode T_{2g} situé à plus bas nombre d'onde et des déplacements plus ou moins importants des anions oxygène pour les autres modes.

- En ce qui concerne la phase complètement délithiée, « $\lambda\text{-MnO}_2$ » (groupe ponctuel de symétrie $Fd3m$ également), le spectre Raman est particulièrement intense du fait d'un phénomène de résonance à la longueur d'onde de l'excitatrice utilisée ($\lambda = 632 \text{ nm}$), attribué à la présence d'ions Mn^{4+} [68]. Ce spectre présente quatre modes $A_{1g} + E_g + 2 T_{2g}$ situés à 462, 495, 591 et 630 cm^{-1} . Ainsi, quand le lithium est totalement extrait de la structure cubique de LiMn_2O_4 , on observe (**Tableau II.10**):

- la disparition du mode T_{2g} à 168 cm^{-1} , attribué principalement aux vibrations du sous réseau Li, en bonne cohérence avec les déplacements atomiques calculés pour LiMn_2O_4 [39] ;
- un déplacement vers les plus grands nombres d'onde des modes E_g (de 343 à 462 cm^{-1}) et $T_{2g}(2)$ (de 420 à 495 cm^{-1}), en accord avec les prédictions issues des simulations [39].

- la disparition du mode A_g à 625 cm^{-1} attribué à la vibration d'élongation symétrique $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-O}$, cohérente avec la présence exclusive d'ions Mn^{IV} en fin de charge.

- Pour les compositions $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ comprises entre LiMn_2O_4 et $\lambda\text{-MnO}_2$ ($0 < x < 1$), la symétrie, et en particulier la symétrie locale, ne relève plus du groupe d'espace $Fd3m$. Ainsi, certains modes qui étaient inactifs dans le groupe d'espace $Fd3m$ vont apparaître dans le spectre Raman des composés partiellement délithiés. La modélisation de la phase cubique $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ dans un groupe d'espace de moindre symétrie $\overline{F43m}$ a permis de préciser cet aspect [39]. Dans cette structure, un site tétraédrique sur deux est vide de lithium, ce qui induit un arrangement ordonné qui a été décrit par plusieurs auteurs [25, 39, 41, 54, 57, 69].

Des mesures MET [70] et synchrotron [71] ont par ailleurs montré qu'il existe, dès $x=0.1$ Li^+ extrait, une distorsion de la phase cubique initiale et le début de nucléation d'une nouvelle phase de moindre symétrie qui est totalement formée après extraction de la moitié des Li^+ .

Les calculs de dynamique de réseau pour la phase intermédiaire $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ donnent lieu à 15 modes de vibration répertoriés dans le tableau II.9, qui dérivent de LiMn_2O_4 de la façon suivante (les modes actifs sont indiqués en caractères gras/rouge) :

$$\Gamma_{\text{vib}} (\text{LiMn}_2\text{O}_4) = \underbrace{A_{1g}} + 2A_{2u} + \underbrace{E_g} + 2E_u + \underbrace{3T_{2g}} + 3T_{1u} + T_{1u} + 2T_{2u} + T_{1g}$$

$$\Gamma_{\text{vib}} (\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4) = \mathbf{3A_1} + \mathbf{3E} + \mathbf{6T_2} + 3T_1$$

Les modes T_1 sont inactifs, les modes T_2 sont actifs en IR et Raman

12 modes Raman sont ainsi attendus pour la phase $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ selon :

$$\Gamma_{\text{Raman}} (\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4) = 3A_1 + 3E + 6T_2$$

On observe que ces modes Raman actifs dans le groupe d'espace $\overline{F43m}$ proviennent des modes A_{1g} , E_g et T_{2g} actifs dans le groupe de symétrie $Fd3m$ mais aussi de l'activation dans le groupe d'espace $\overline{F43m}$ de modes IR inactifs dans le groupe $Fd3m$ (A_{2u} et E_u) ou actifs seulement en IR (T_{1u}).

En accord avec ces calculs, le spectre Raman expérimental obtenu dans ce travail pour la phase intermédiaire « $\text{Li}_{0.3}\text{Mn}_2\text{O}_4$ » (figure II.20 et tableau II.9) présente une structure de bandes beaucoup plus riche que les phases LiMn_2O_4 et « $\lambda\text{-MnO}_2$ », avec 16 modes observés dans la gamme de nombre d'onde $100\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$. Notons que cette signature expérimentale est la plus complète observée à ce jour, notamment dans la région $300\text{-}550 \text{ cm}^{-1}$, avec de nouveaux modes situés à $315, 347, 398, 431, 454, 471, 507$ et 569 cm^{-1} . Ces résultats

confortent les calculs de phonons qui prévoyaient plusieurs modes dans cette région de nombre d'onde, à 317 (E), 342 (T_1), 385 (T_2), 449 (T_1), 457 (E), 537 (T_2) 586 (E) [39] sans pour autant que l'expérience ne les confirme avant ce travail. Les bandes observées à 169, 347 et 431 cm^{-1} semblent correspondre à des modes calculés à 80, 342 et 449 cm^{-1} . Cependant, il s'agit de modes de symétrie T_1 théoriquement inactifs. On ne peut donc pas exclure la prise en compte de considérations structurales plus complexes (surstructure, défauts) pour expliquer la présence de ces modes, ainsi que ceux observés à 218 et 471 cm^{-1} [39].

En conclusion, l'étude par spectroscopie Raman au cours de la première charge d'une électrode composite de LiMn_2O_4 permet d'observer l'évolution structurale suivante, schématisée sur la figure II.21, où x désigne le taux de lithium extrait dans $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$

- * $0 \leq x < 0.3$: LiMn_2O_4 (1)
- * $0.3 \leq x < 0.7$: LiMn_2O_4 (1) + Phase intermédiaire « $\text{Li}_{0.3}\text{Mn}_2\text{O}_4$ » (2)
- * $x = 0.7$: Phase intermédiaire « $\text{Li}_{0.3}\text{Mn}_2\text{O}_4$ » (2)
- * $0.7 < x \leq 0.8$: Phase intermédiaire « $\text{Li}_{0.3}\text{Mn}_2\text{O}_4$ » (2) + « $\lambda\text{-MnO}_2$ » (3)
- * $x > 0.8$: « $\lambda\text{-MnO}_2$ » (3)

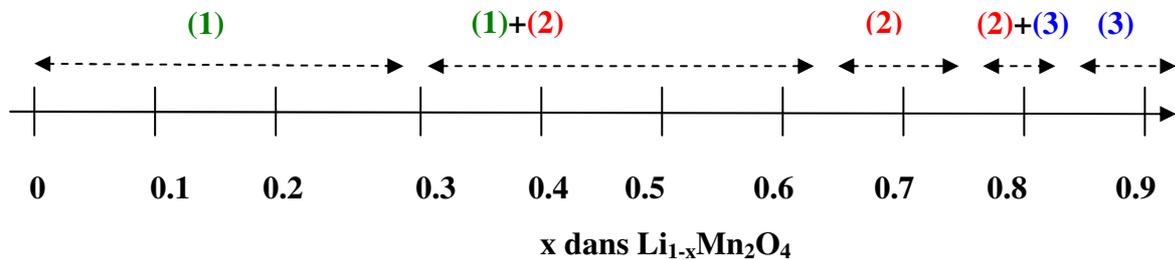


Figure II.21 : Phases observées par spectroscopie Raman pendant la charge d'une électrode composite $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ au régime C/5 dans la région de potentiel 3.2/4.5 V vs. Li^+/Li

Ces résultats sont très cohérents avec le mécanisme structural à trois phases décrit à partir de mesures par diffraction des RX par certains auteurs [54, 56], et schématisé sur la figure II.22 :

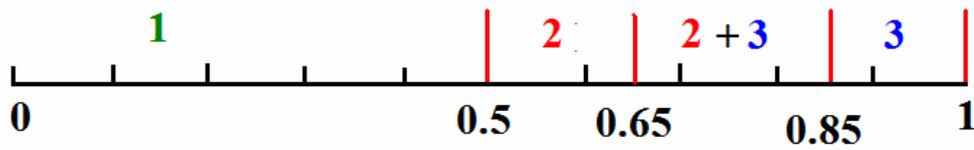


Figure II.22 : Phases observées par diffraction des RX pendant la charge d'une électrode composite $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ au régime C/10 dans la région de potentiel 3.2/4.5 V vs. Li^+/Li [56]

Notons que la région biphasée LiMn_2O_4 (1) + Phase intermédiaire (2) identifiée par spectroscopie Raman dans l'intervalle de composition $0.3 \leq x < 0.7$ n'a pas été observée par DRX [56], les auteurs invoquant une transition du second ordre dans ce domaine de composition. De plus, ces mêmes auteurs démontrent que le mécanisme à deux et trois phases ne peut être observé par DRX que dans des conditions très proches de l'équilibre (densité de courant $\leq C/10$), un seul domaine monophasé étant mis en évidence au cours d'une charge complète au régime C/6 [56]. Cette particularité explique probablement la difficulté que nous avons eu à observer des domaines biphasés par DRX au cours de ce travail, un régime C/5 ayant été utilisé. En revanche, à la différence de la DRX qui permet de caractériser le cœur du grain sur une profondeur de l'ordre du micron, la spectroscopie Raman, qui sonde l'électrode sur une épaisseur 10 fois plus faible (quelques centaines de nm), est capable de saisir de façon prématurée les phases délithiées déjà formées en surface, mais dont la cinétique de diffusion très faible empêche l'observation par DRX aux régimes de courant trop élevés.

*** 1^{ère} décharge :**

La spectroscopie Raman a également été mise en œuvre pendant le processus électrochimique de décharge de l'électrode $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ dans la région de potentiel 4.5/3.2V/Li⁺/Li. Le taux x de lithium dans l'oxyde varie de $x \sim 0.13$ pour l'état le plus chargé à $x = 0.73$ en fin de décharge. Sur la figure **II.23**, on présente les spectres Raman obtenus pendant la décharge et l'analyse par décompositions de bandes. Le tableau **II.11** recense les fréquences des bandes obtenues à partir de cette analyse.

Environ au tiers du processus de décharge, pour $x = 0.3$, on observe l'apparition de nouveaux modes situés à 565, 617 et 657 cm^{-1} signant la présence de la phase intermédiaire (phase 2, identifiée par des ronds rouges), qui coexiste à ce stade d'avancement de la réaction avec la phase de fin de charge (phase 3, repérée par des carrés bleus). A mi-charge, pour la composition $\text{Li}_{0.44}\text{Mn}_2\text{O}_4$, les modes Raman à 462, 495 et 630 cm^{-1} attribués à la phase de fin de charge ont totalement disparu pour donner lieu à une signature Raman très riche et très bien résolue présentant la totalité des modes caractéristiques de la phase intermédiaire (à 217, 288, 322, 351, 398, 438, 461, 477, 491, 512, 568, 598, 614 et 658 cm^{-1}), qui est donc pure pour cette composition. En fin de décharge, pour $x=0.73$, la phase LiMn_2O_4 est identifiée par des modes larges situés à 575, 625 et 652 cm^{-1} , en mélange biphasé avec la phase intermédiaire (modes à 455, 490, 565 et 596 cm^{-1}). La présence d'une fraction (probablement très faible) de la phase intermédiaire en fin de décharge est cohérente avec le bilan électrochimique non quantitatif obtenu ($x = 0.73$ au lieu de 1), qui suggère que la totalité du lithium n'est pas réinséré dans la structure.

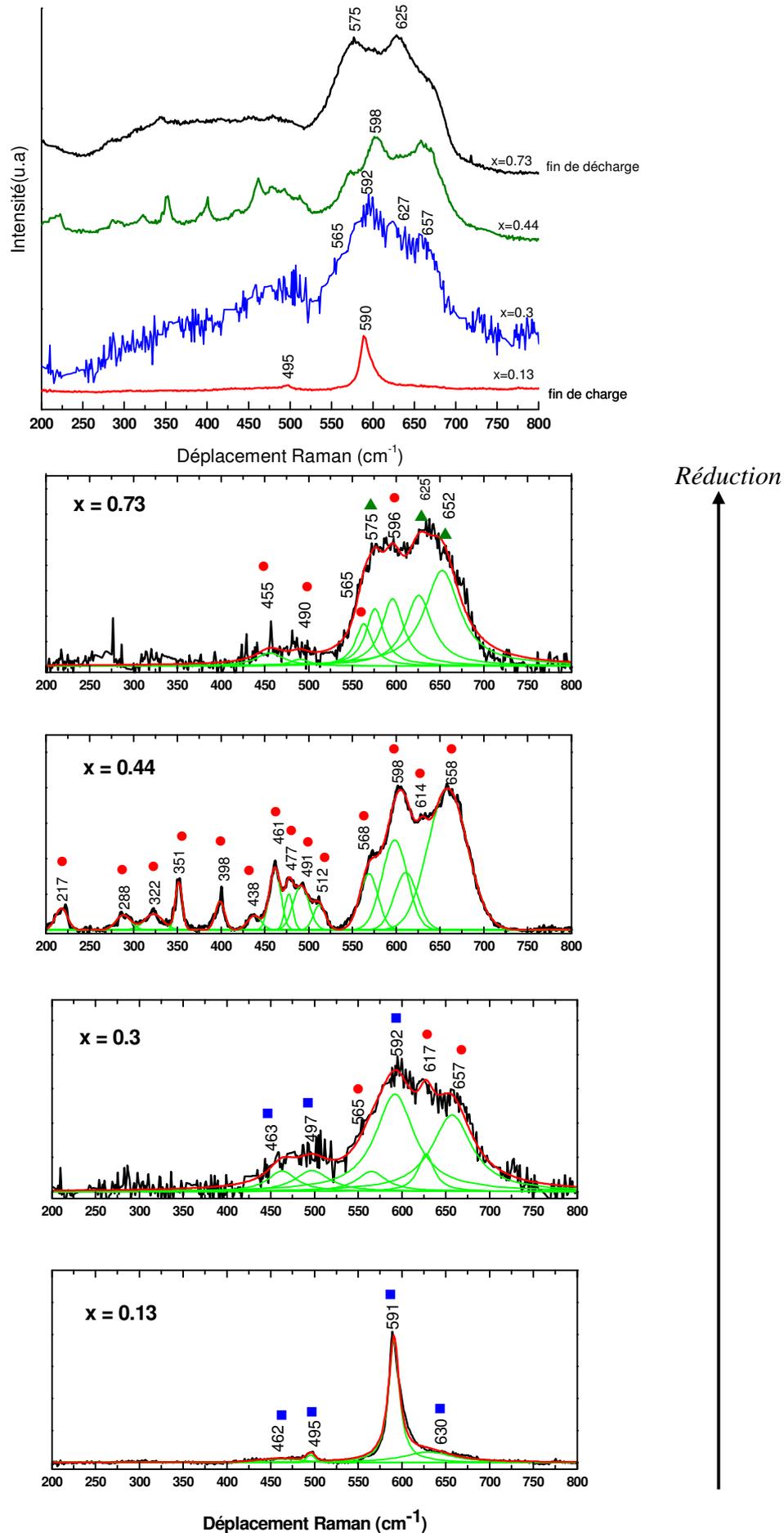


Figure II.23: Spectres Raman obtenus pour $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ pendant la décharge au régime C/5 dans la région de potentiel 3.2/4.5 V vs. Li^+/Li et leurs déconvolutions (les triangles verts, ronds rouges et carrés bleus correspondent aux phases LiMn_2O_4 , à la phase intermédiaire et à « λ - MnO_2 » respectivement)

Tableau II.11 : Fréquences Raman (en cm^{-1}) observées pendant la décharge d'une électrode $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0.13 \leq x \leq 0.73$) dans la gamme de nombre d'onde 200-800 cm^{-1}

x = 0.13	x = 0.3		x = 0.44	x = 0.73	
Phase 3	Phase 3	Phase 2	Phase 2	Phase 2	Phase 1
			217		
			288		
			322		
			351		
			398		
			438		
462	463		461	455	
			477		
495	497		491	490	
			512		
		565	568	565	575
591	591		598	596	
		617	614		
630	630				625
		657	658		652

II.3.2. Région 4V, après cyclages

Le problème connu [2, 4, 8, 23] de la faible tenue en cyclage de LiMn_2O_4 nous a incité à analyser la structure de LiMn_2O_4 après cyclages prolongés. On représente sur la figure II.24 80 cycles de charge-décharge d'une électrode composite de LiMn_2O_4 obtenus au régime C/20 et sur la figure II.25 l'évolution de la capacité (et capacité spécifique) en décharge en fonction du nombre de cycles.

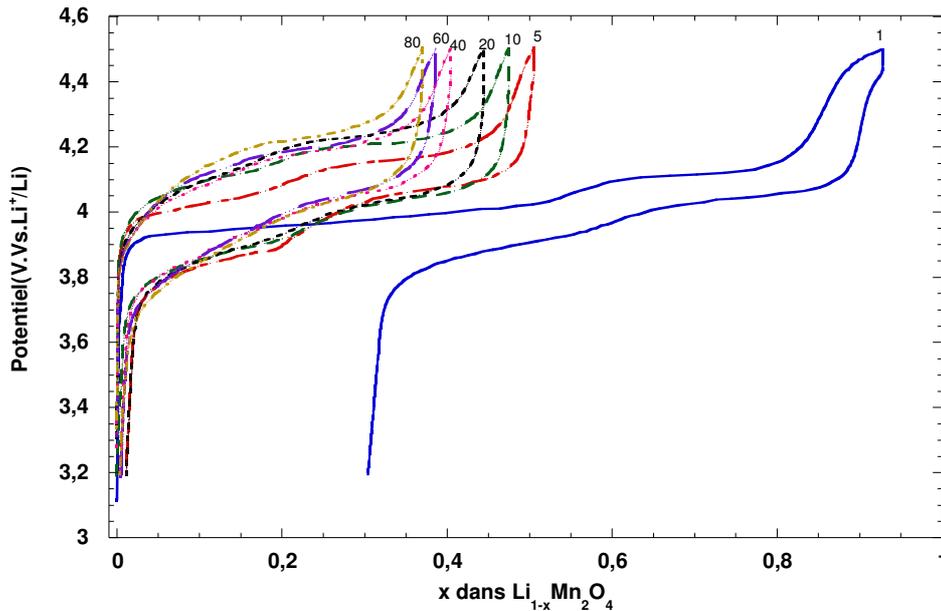


Figure II.24 : Cycles galvanostatiques de charge-décharge de LiMn_2O_4 , régime C/20

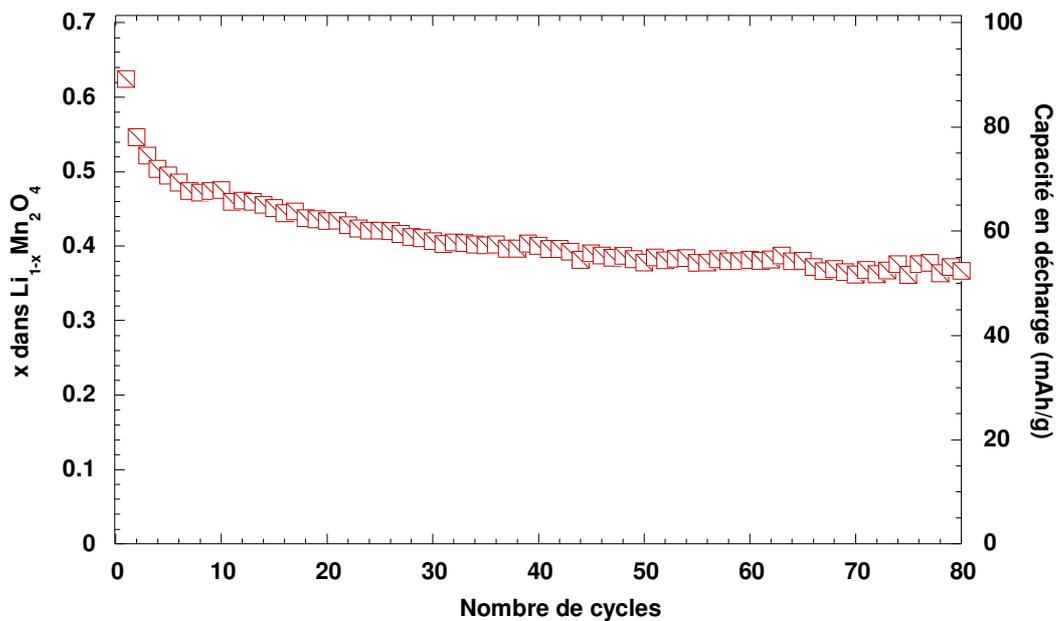


Figure II.25 : Evolution de la capacité spécifique en décharge de LiMn_2O_4 en fonction du nombre de cycles (régime C/20)

a) Diffraction des RX

L'analyse par DRX de l'électrode LiMn_2O_4 après une centaine de cycles charge-décharge donne un paramètre de maille de 8.14 \AA , ce qui permet de situer cette valeur sur le graphe de la figure II.26 qui représente l'évolution du paramètre de maille cubique au cours de la première charge. A cette valeur de paramètre de maille correspond un taux de lithium extrait d'environ 0.75, ce qui indique qu'après cyclages, le système a du mal à réinsérer la totalité du lithium car son paramètre de maille se rapproche plus de celui d'une structure délithiée ($a = 8.05 \text{ \AA}$) que de LiMn_2O_4 complètement lithié ($a = 8.24 \text{ \AA}$).

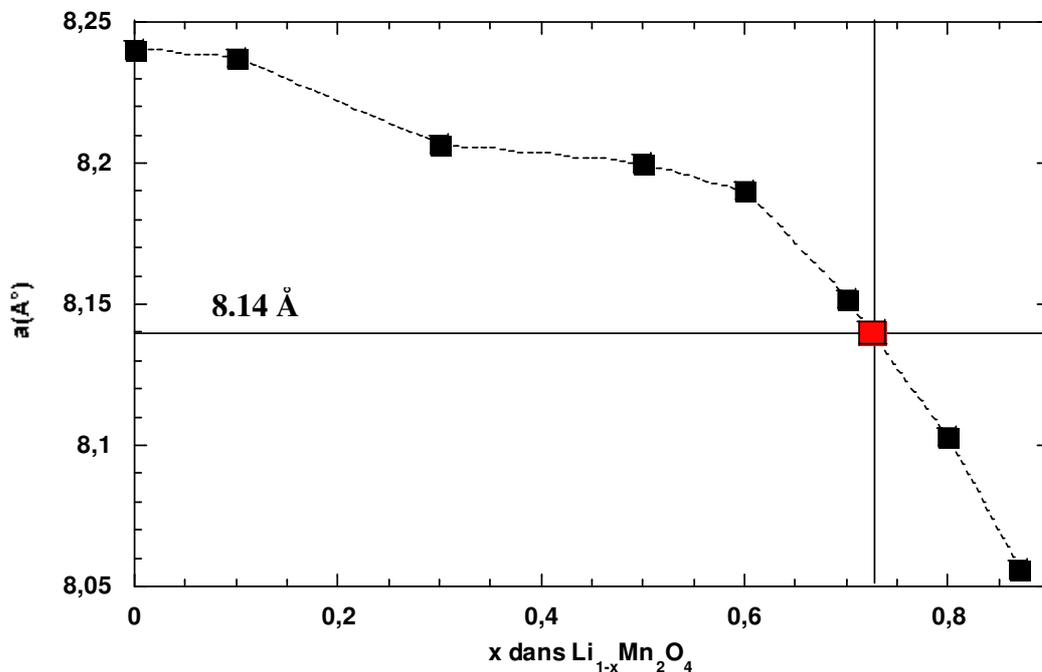


Figure II.26 : Paramètre de maille de LiMn_2O_4 après une centaine de cycles charge-décharge comparé au paramètre de maille en première charge en fonction du taux de Li^+ extrait

b) Spectroscopie Raman

Le spectre Raman de l'électrode cyclée révèle une signature typique de la phase intermédiaire ordonnée. Ceci est illustré sur la figure II. 27 qui présente les signatures Raman après 1 cycle et après une centaine de cycles et auxquelles sont superposés les spectres Raman de la phase initiale LiMn_2O_4 et la phase intermédiaire ordonnée obtenue en charge. La figure II.28 présente les déconvolutions correspondantes.

Comme il a été discuté dans la partie précédente, après 1 cycle de charge/décharge, on identifie par spectroscopie Raman la présence de LiMn_2O_4 (bandes à 578 ; 625 et 653 cm^{-1}) en mélange avec une fraction minoritaire de phase intermédiaire (bandes à 565 et 596 cm^{-1}). Après une centaine de cycles, la situation est aggravée dans la mesure où la signature Raman, qui présente la totalité des bandes bien résolues correspondant à l'empreinte de la phase intermédiaire, suggère que cette phase est maintenant fortement majoritaire dans l'électrode.

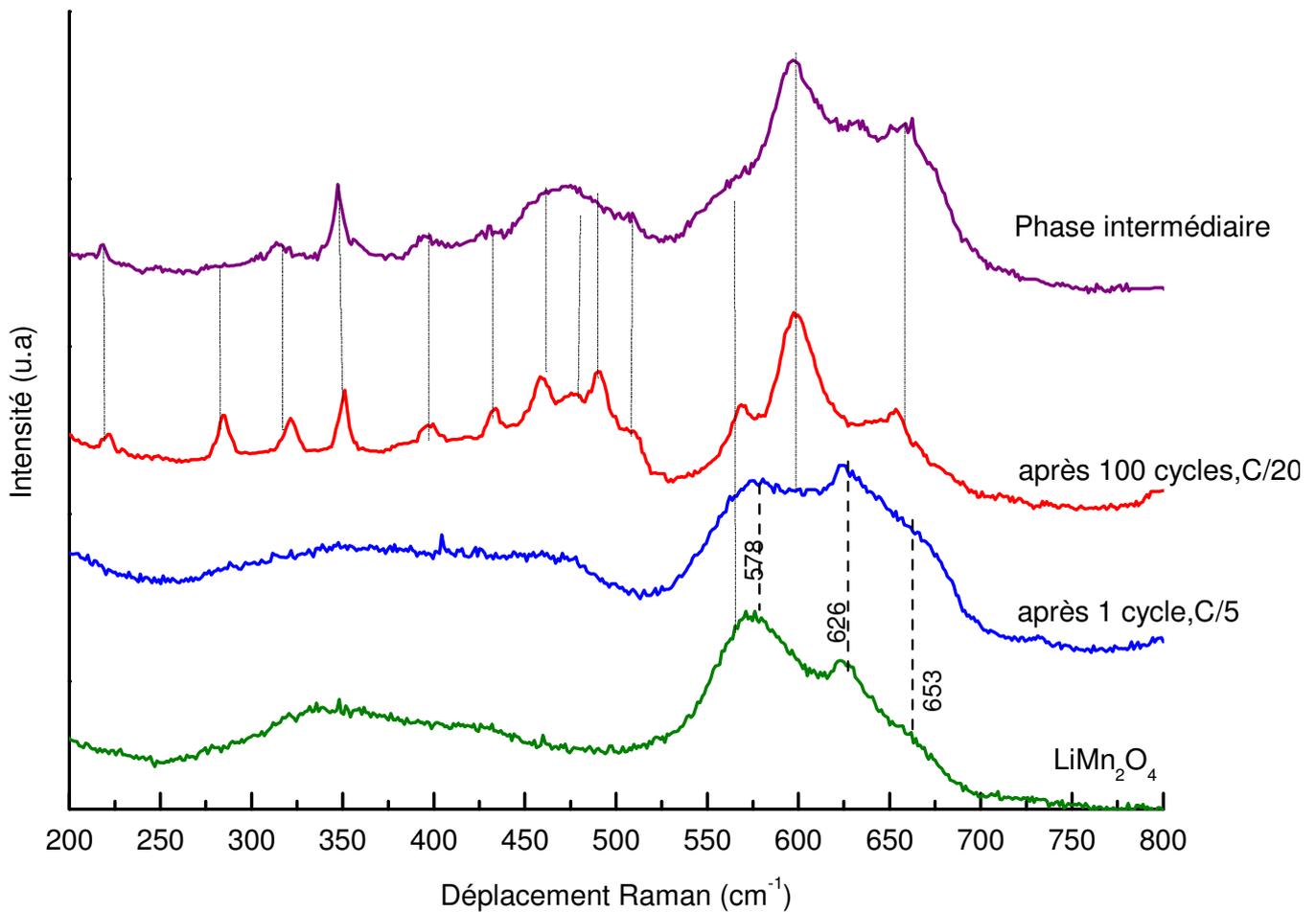


Figure II.27 : Spectres Raman de LiMn_2O_4 initial, après un cycle, après 100 cycles, et de la phase intermédiaire ordonnée

Ce résultat explique probablement la faible tenue en cyclage de LiMn_2O_4 , la perte de rechargeabilité électrochimique étant liée à une irréversibilité structurale qui s'aggrave au cours des cycles successifs de charge-décharge.

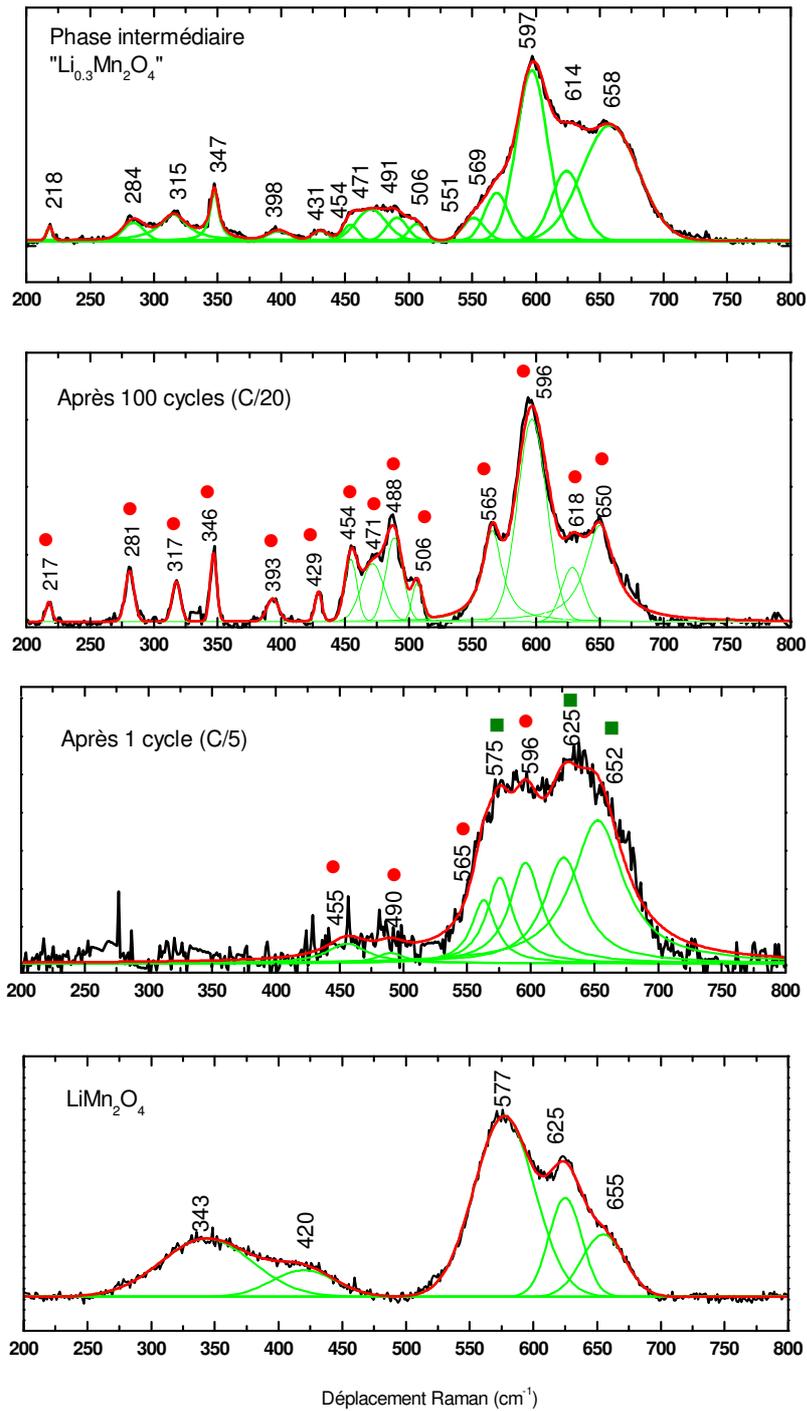


Figure II.28 : Spectres Raman de LiMn_2O_4 , de l'électrode après un cycle et 100 cycles de charge-décharge, et de la phase intermédiaire ordonnée,
 ● : Phase intermédiaire, ▲ : LiMn_2O_4

Conclusion générale de l'étude structurale à 4V :

Alors que la diffraction des RX ne met en évidence que des variations modérées de paramètre de maille, on démontre pour la première fois dans une configuration d'électrode composite, que l'empreinte Raman de LiMn_2O_4 au cours de la charge subit des modifications importantes liées à la modification de l'ordre local provoquée par l'extraction du lithium. Un mécanisme de changements structuraux à trois phases (LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{0,3}\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_{0,13}\text{MnO}_2$) faisant intervenir des domaines monophasés et biphasés a pu être décrit. Chacune de ces phases lithiées est caractérisée par une signature Raman révélatrice de l'ordre local : $Fd3m$ pour les phases extrêmes, $\overline{F}43m$ pour la phase partiellement délithiée. De plus, on met en évidence pour la phase intermédiaire ordonnée une empreinte Raman très riche, qui est cohérente avec les calculs de dynamique de réseau de la littérature et qui complète les données expérimentales connues jusqu'alors.

La présence majoritaire de cette phase intermédiaire en décharge après des cyclages prolongés révèle une fatigue structurale importante qui explique au moins en partie la faible tenue en cyclage de LiMn_2O_4 .

II.3.3- Région 3 V

Dans cette partie, on s'est attachés à caractériser par spectroscopie Raman les phases impliquées pendant le premier cycle de décharge-charge de LiMn_2O_4 dans la région 3 V, ce qui à notre connaissance n'a jamais été effectué.

a) Diffraction des RX

* Etude de la réduction jusqu'à 1.8 V/Li⁺/Li

La figure II.29 montre la courbe de réduction de $\text{Li}_1\text{Mn}_2\text{O}_4$ obtenue au régime C/20 dans la région de potentiel 3/1.8 V. Cinq électrodes de composition $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0.1$, $x = 0.2$, $x = 0.42$, $x = 0.72$ et 0.91) obtenues par réduction électrochimique de $\text{Li}_1\text{Mn}_2\text{O}_4$ ont été étudiées.

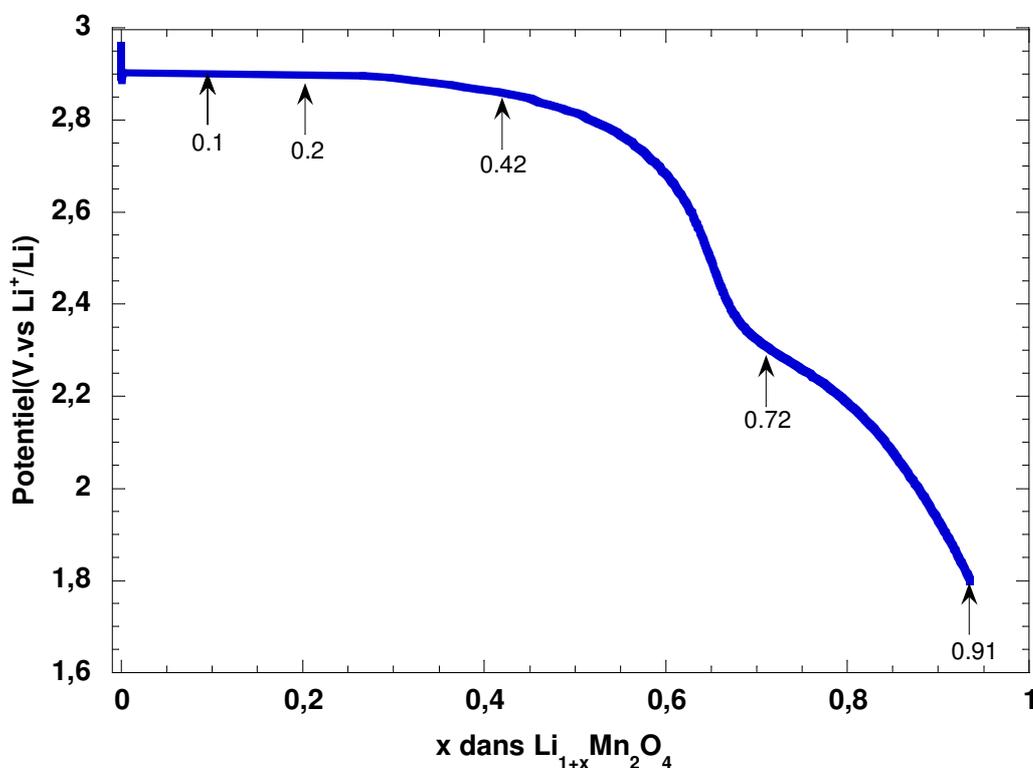


Figure II.29: Points analysés en décharge à C/20 d'une électrode LiMn_2O_4 de 3 à 1.8V/Li⁺/Li.

La figure II.30 rassemble les diagrammes de diffraction des RX obtenus pour ces différentes compositions. On remarque l'apparition d'un nouveau système de raies dès le point $x = 0.2$. En effet, en plus des raies principales du réseau cubique de LiMn_2O_4 ($x = 0$, $x = 0.1$), on voit émerger de nouvelles raies de diffraction RX dans le pied de la raie *111* et juste après la raie *400*. Au-delà, l'intensité de ces raies augmente et l'apparition de 6 nouvelles raies est observée.

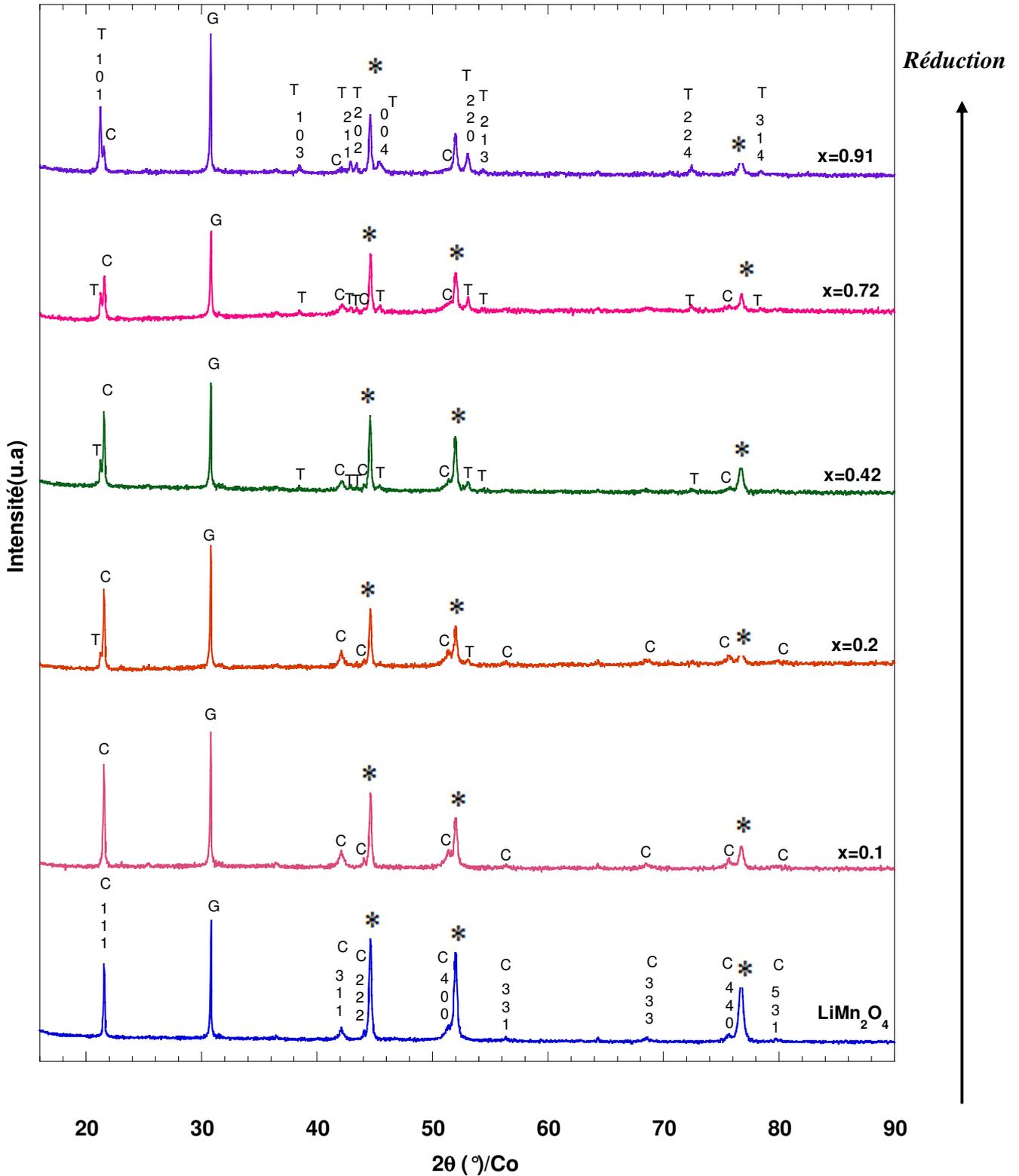
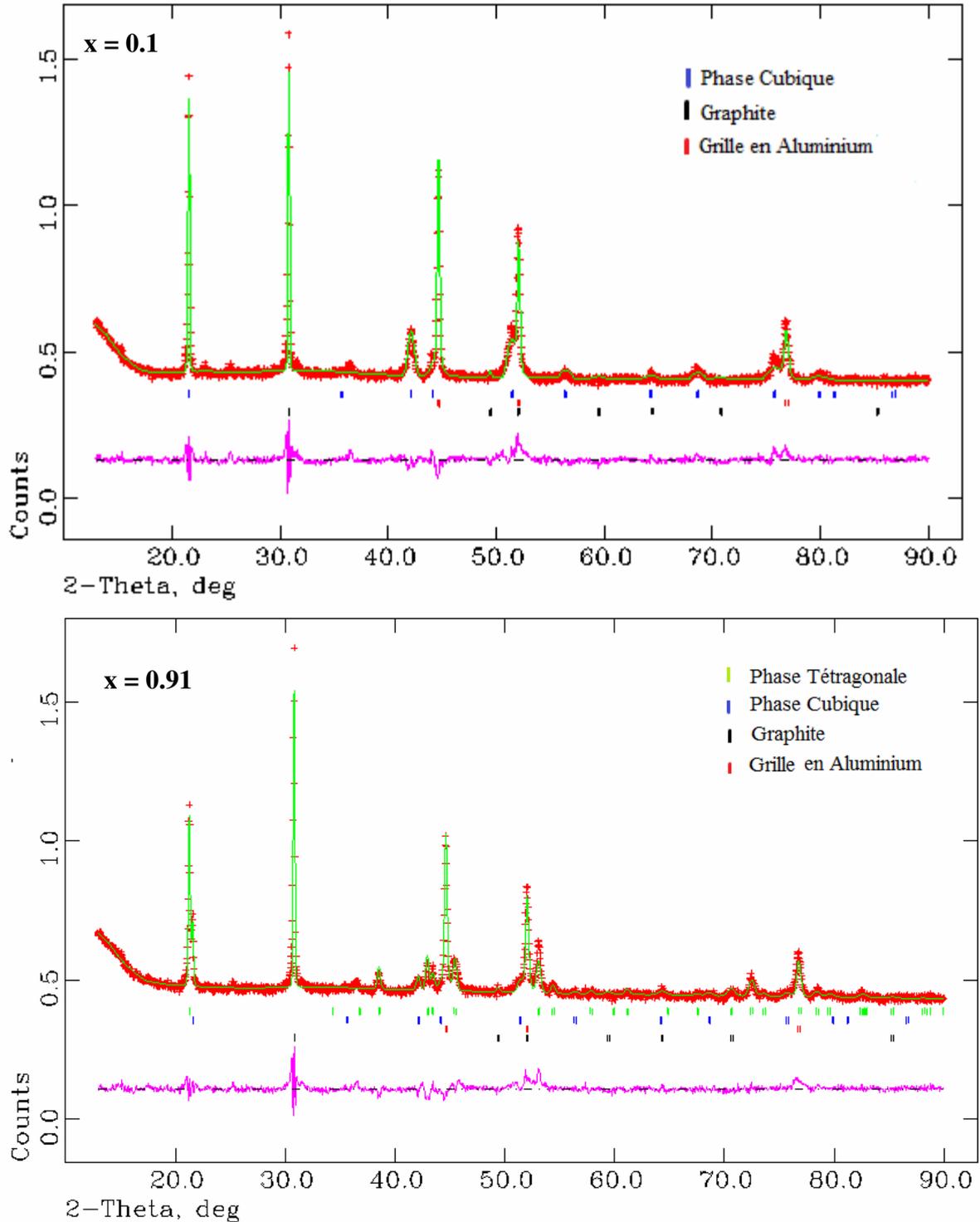


Figure II.30 : Diagrammes RX de $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ en décharge de 3 à 1.8V/ Li^+/Li
 C: Phase cubique, T : Phase tétragonale, G : Graphite,* : Grille en Aluminium
 $\text{Co K}_{\alpha 1}=1.7890 \text{ \AA}$

Un affinement Rietveld des données de diffraction avec le logiciel G-SAS a été réalisé pour les différents diffractogrammes obtenus en décharge. Il a permis notamment d'identifier ces nouvelles raies comme appartenant à une phase tétragonale. On représente sur la figure **II.31** deux exemples d'affinement pour les points $x = 0.1$ où la phase cubique est pure et $x = 0.91$ où la phase tétragonale est très majoritaire.



**Figure II.31 : Affinement Rietveld de $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ avec $x = 0.1$ et $x = 0.91$
 $\text{Co K}\alpha_1 = 1.7890 \text{ \AA}$**

La figure II.32 (a) montre l'agrandissement de la figure II.30 dans la région 20-23° où on constate plus clairement le début d'apparition d'une raie vers 21.3°, c'est-à-dire dans le pied de la raie cubique 111 et qui augmente progressivement en intensité jusqu'à $x = 0.91$ au détriment de la raie 111 de la phase cubique. De plus, sur la figure II.32 (b) qui représente l'agrandissement de la zone 40-47°, on remarque l'apparition de pics de faible intensité vers environ 42.9°, 43.5° et 45.5° à partir de $x = 0.42$ d'intensité croissante aux dépens des raies 311 et 222 de la phase cubique.

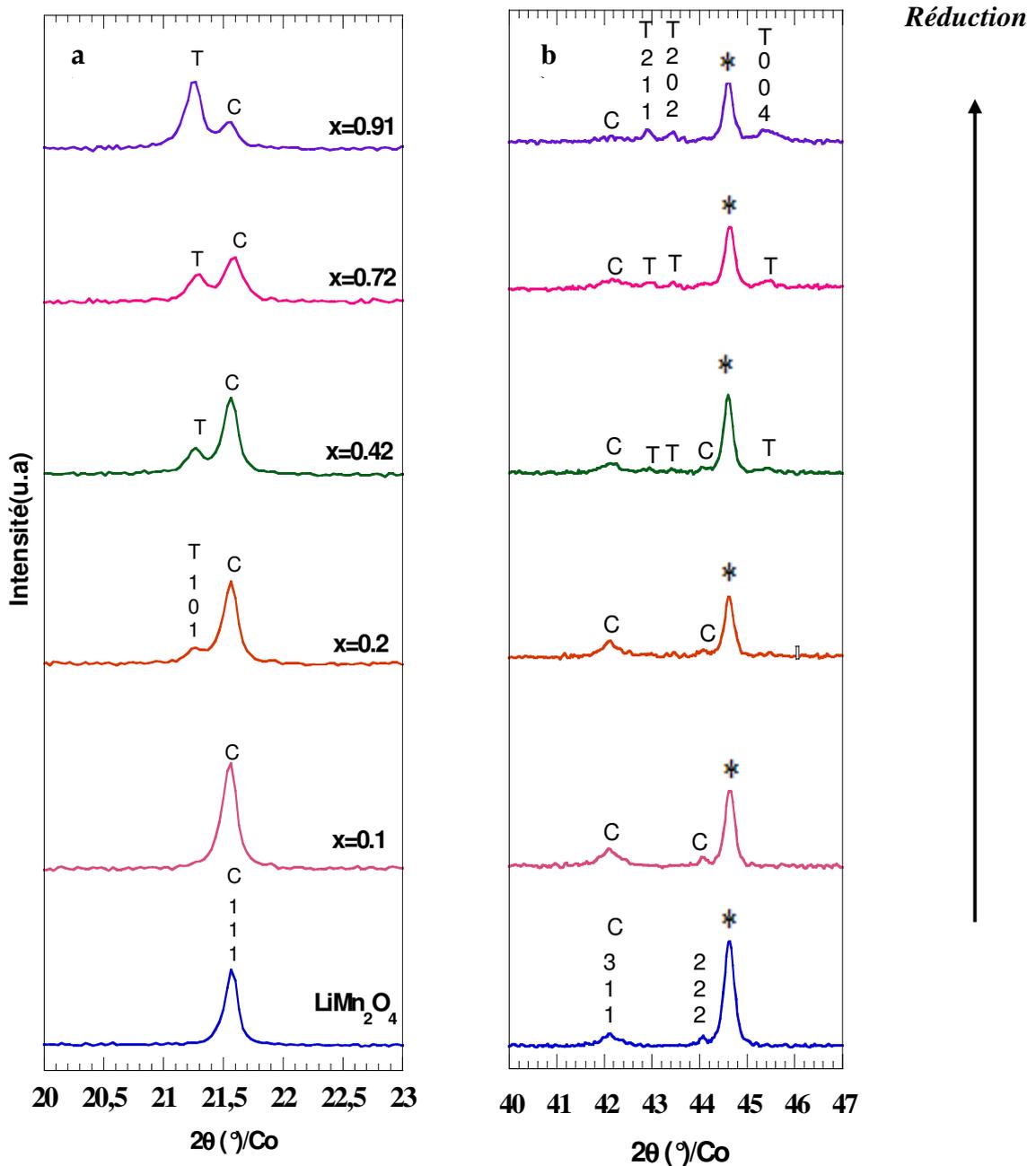


Figure II.32 : (a) : Evolution de la raie 111 de la phase cubique et de la raie 101 de la phase tétragonale en décharge dans $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$, (b): Agrandissement de la zone 40-47°
 T: Phase Tétragonale, C: Phase cubique, *: Grille en Aluminium

A partir des affinements réalisés et caractérisés par des facteurs d'accord $R_{wp} = 2.25 \%$, $R_p = 1.58$ et $\chi^2 = 2.45$, on extrait les données résumées dans les tableaux II.12 et II.13 qui présentent les indices hkl et les angles correspondants respectivement aux phases cubique et tétragonale pour les différentes valeurs de x dans $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$.

Tableau II.12 : Indices hkl de la phase cubique LiMn_2O_4 et positions des raies de diffraction

hkl	$2\theta(^{\circ})/\text{Co}$					
	x=0	x=0.1	x=0.2	x=0.42	x=0.72	x=0.91
111	21.60	21.58	21.58	21.59	21.62	21.57
311	42.13	42.11	42.13	42.16	42.17	42.1
222	44.10	44.08	44.11	44.13	44.15	44.07
400	51.39	51.37	51.41	51.44	51.45	51.36
331	56.4	56.38	56.43	56.46	56.47	56.37
333	68.60	68.58	68.63	68.68	68.68	68.56
440	75.69	75.67	75.74	75.79	75.78	75.65
531	79.84	79.82	79.89	79.95	79.94	79.79

Tableau II.13 : Indices hkl de la phase tétragonale $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ et positions des raies de diffraction

hkl	$2\theta(^{\circ})/\text{Co}$			
	x=0.2	x=0.42	x=0.72	x=0.91
101	21.29	21.28	21.3	21.27
103	38.57	38.61	38.53	38.52
211	42.95	42.96	42.96	42.92
202	43.48	43.47	43.47	43.44
004	45.54	45.46	45.46	45.45
220	53.08	53.1	53.09	53.05
213	54.43	54.4	54.39	54.36
224	72.54	72.5	72.48	72.44
314	78.47	78.49	78.41	78.37

Tableau II.14: Paramètres de maille et du volume de la phase tétragonale $\text{Li}_{1.91}\text{Mn}_2\text{O}_4$

a (Å)	5.655
c (Å)	9.242
V(Å ³)	295.64
R_{wp} (%)	2.25
R_p (%)	1.58
χ^2	2.45
Nombre de variables	32
Groupe d'espace	I4 ₁ /amd

Les paramètres de la maille tétragonale, son volume ainsi que son groupe d'espace $I4_1/amd$ ont été également déterminés par affinement Rietveld. Le tableau **II.14** reporte ces données pour la composition $\text{Li}_{1.91}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ainsi que les données statistiques de l'affinement.

Les positions atomiques sont renseignées dans le tableau **II.15** selon les travaux de *David et al* [72] par diffraction des neutrons sur le composé $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$. Afin de simplifier l'interprétation des sites, les paramètres structuraux rapportés sont relatifs au groupe d'espace $F4_1/ddm$ qui équivaut au groupe $I4_1/amd$. La correspondance entre les positions des deux groupes est représentée dans le tableau **II.16**.

Tableau II.15 : Paramètre structuraux de $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ dans le groupe d'espace $F4_1/ddm$ [72]

Atomes	Positions de Wyckoff	x	y	z	Occupation
Li	8a	0.1250	0.1250	0.1250	0.43 (5)
Li	16c	0.0000	0.0000	0.0000	0.79 (3)
Mn	16d	0.5000	0.5000	0.5000	1
O	32e	0.2589 (2)	0.2589 (2)	0.2530 (2)	1

Tableau II.16 : Equivalence ente les sites des groupes d'espace $F4_1/ddm$ ou $Fd-3m$ et $I4_1/amd$

	$F4_1/ddm$ ou $Fd-3m$	$I4_1/amd$	Symétrie du site
Li	8a	4a	Tétraédrique
Li	16c	8c	Octaédrique
Mn	16d	8d	Octaédrique
O	32 e	16h	-

L'évolution des paramètres de maille c_T et a_T en fonction du taux de lithium x dans $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ est représentée sur la figure **II.33**. La figure **II.33 (a)** représente l'évolution du paramètre c_T avec $a_C = c_T$ et la figure **II.33 (b)** l'évolution du paramètre a_T après conversion du paramètre a_C de la phase cubique selon la formule $a_T = a_C/\sqrt{2}$.

Le schéma de la figure **II.34** explicite cette conversion, en effet la maille tétragonale dérive de la maille cubique avec un paramètre a_T plus faible et qui représente $a_C/\sqrt{2}$ ($a_C*\sqrt{2}/2$). Le

paramètre c_T s'allonge quant à lui par rapport à la phase cubique selon l'axe z. C'est la distorsion tétragonale.

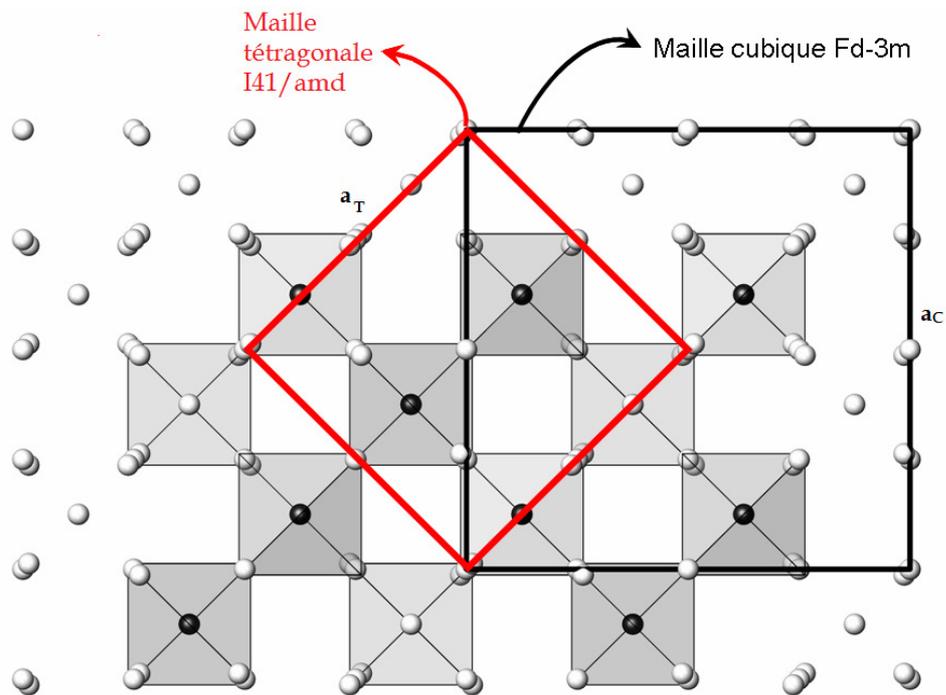
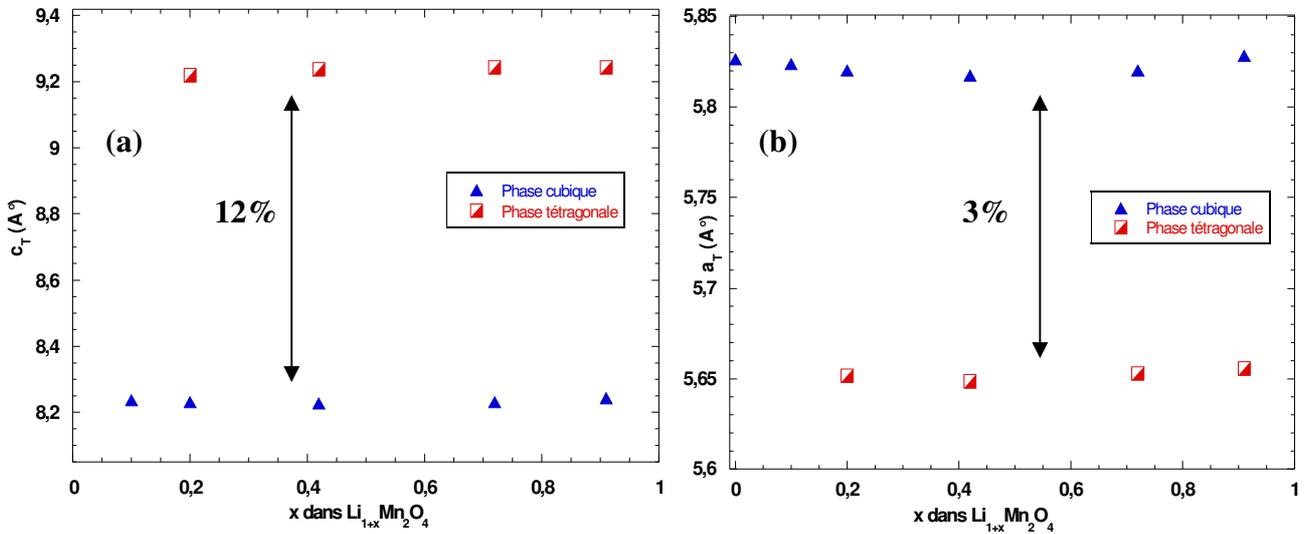


Figure II.34 : Illustration de la distorsion tétragonale

Sur la figure **II.41**, on remarque que les deux phases ne présentent pas de variations des paramètres de maille sur tout le domaine $0 \leq x \leq 0.91$. Par ailleurs, en passant de la phase cubique à la phase tétragonale qui apparaît dès $x=0.2$, il y a une expansion du paramètre c de 8.24 \AA à 9.25 \AA , soit une augmentation de 12%. Le paramètre a diminue de 3% en passant d'une valeur de 5.83 \AA pour la phase cubique à 5.65 \AA pour la phase tétragonale.

L'apparition de la phase tétragonale ainsi que la variation des paramètres de maille est en accord avec les travaux antérieurs [17, 18, 30]. La distorsion tétragonale est estimée par le rapport c/a qu'on calcule à 1.15. Il concorde avec les valeurs de la littérature qui sont de l'ordre de 1.161 pour la phase $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ [18, 30]. Cette distorsion engendre une expansion volumique de 5.54%, on passe d'un volume $V_C/2^1=279.5 \text{ \AA}^3$ à un $V_T=295,6 \text{ \AA}^3$.

Pour résumer, on peut donc distinguer les deux domaines de compositions suivants :

- Pour $0 \leq x \leq 0.1$, il existe une phase cubique contenant une faible quantité de l'espèce insérée, de composition $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ et de paramètres de maille $c_C = a_C = 8.24 \text{ \AA}$.
- Pour $0.1 < x \leq 0.91$, il y a coexistence d'une phase cubique $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ et d'une phase tétragonale de composition proche de $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ et de paramètres de maille $c_T = 9.25 \text{ \AA}$ et $a_T = 5.65 \text{ \AA}$.

L'absence de la phase tétragonale dès le début de la réduction semble étonnante étant donné que l'effet Jahn-Teller à l'origine de cette distorsion devrait commencer dès que $v(\text{Mn}) < 3.5$. Certains auteurs suggèrent la présence d'un désordre cationique pour expliquer l'absence de cette phase pour les faibles taux de réduction [17].

Les paramètres statistiques obtenus à la suite des affinements Rietveld, permettent d'obtenir des paramètres statistiques satisfaisants ($R_{wp} = 2.25\%$ et $R_p = 1.58\%$), ce qui nous autorise à proposer une estimation des pourcentages massiques des phases en présence. Cette quantification des phases cubique et tétragonale en fonction du taux de lithium x inséré dans $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ est représentée sur la figure **II.35**.

¹ $V_C/2$, car la maille cubique contient deux fois plus d'atomes que la maille tétragonale.

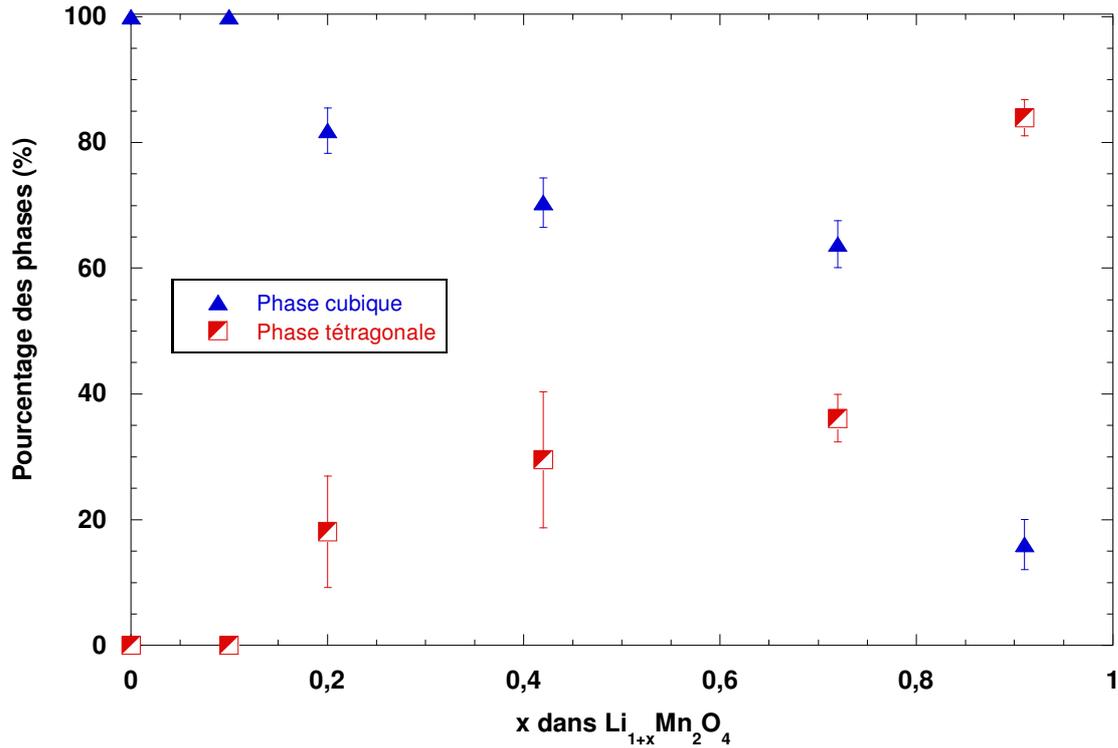


Figure II.35: Fractions relatives des phases cubique et tétragonale lors de l'insertion du lithium dans LiMn_2O_4

On constate que la fraction de la phase tétragonale croît aux dépens de la phase cubique. Elle est d'environ 20% à $x=0.2 \text{ Li}^+$ inséré, et atteint plus de 80% en fin de décharge.

*** Etude de la réversibilité :**

Après un processus de décharge menant à la composition $\text{Li}_{1.91}\text{Mn}_2\text{O}_4$, on a étudié la réponse structurale de l'électrode après oxydation à des taux variables: 0.11 F/mol, 0.59 F/mol et 0.72 F/mol.

Les diffractogrammes RX correspondants sont représentés sur la figure II.36. Le domaine angulaire $20.5-23.5^\circ$ de la figure II.37 représente l'évolution des raies principales 111 et 101 respectivement des phases cubique et tétragonale.

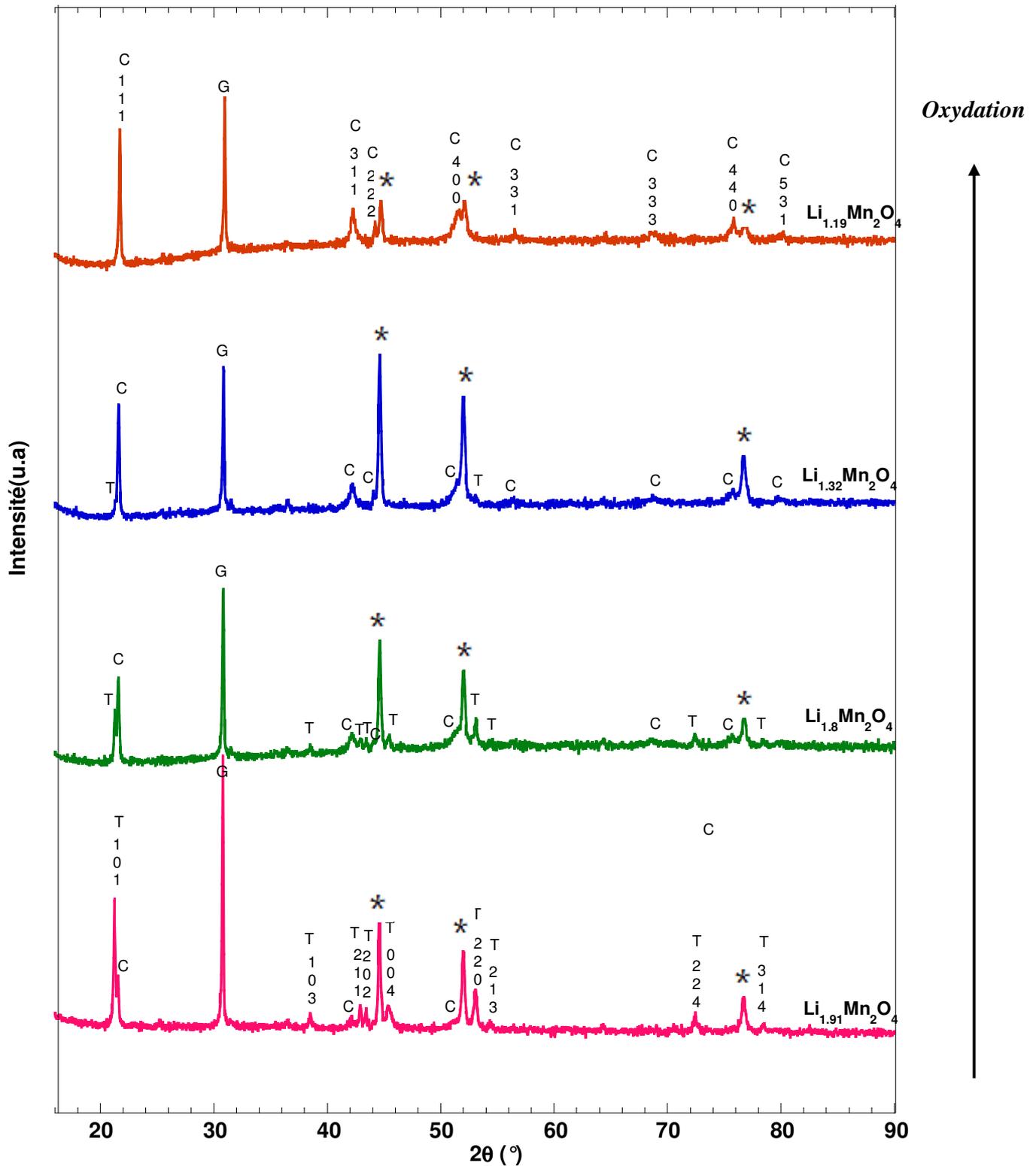


Figure II.36 : Diagrammes RX de LiMn_2O_4 en oxydation de 1.8 à 3.3 V/ Li^+/Li
 C: Phase cubique, T : Phase tétragonale, G : Graphite, * : Grille en Aluminium

On remarque qu'on retrouve progressivement la raie la plus importante de la phase cubique qui est la raie 111. En fin de charge, il y a disparition complète de la phase tétragonale.

Les changements sont donc réversibles et en accord avec les données de la littérature [28].

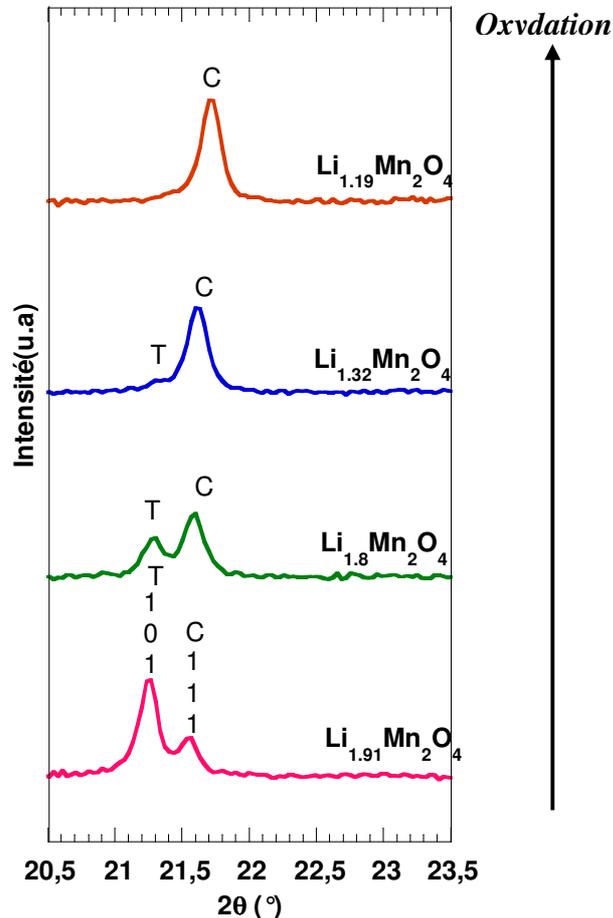


Figure II.37 : Evolution de la raie 111 de la phase cubique et de la raie 101 de la phase tétragonale au cours de l'oxydation de LiMn_2O_4 de 1.8 à 3.3V/Li⁺/Li

Le calcul des paramètres de maille des deux phases permet de retrouver les valeurs de départ de la phase cubique c'est-à-dire $a_C = 8.23 \text{ \AA}$ ($a_T = 5.65 \text{ \AA}$, $c_T = 9.23 \text{ \AA}$).

La proportion de la phase cubique initialement de 16% pour la composition $\text{Li}_{1.91}\text{Mn}_2\text{O}_4$ atteint près de 64% dès 0.11 Li^+ extrait ($\text{Li}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_4$), puis 90% pour la composition $\text{Li}_{1.32}\text{Mn}_2\text{O}_4$ et enfin 100% à la fin de l'oxydation pour $\text{Li}_{1.19}\text{Mn}_2\text{O}_4$. La réversibilité des changements structuraux à longue distance de LiMn_2O_4 à 3V est ainsi démontrée.

b) Spectroscopie Raman

* *Etude de la réduction de 3 à 1.8V/Li⁺/Li*

Les électrodes précédemment réduites à des taux variables sont analysées par spectroscopie Raman. Les spectres Raman obtenus, rassemblés dans la figure **II.38**, subissent des changements importants que l'analyse par décompositions de bandes, présentée dans la figure **II.39**, permet de décrire en détail. En début de décharge et jusqu'au point $x = 0.1$, la signature Raman de LiMn_2O_4 (repérée par des carrés bleus), constituée de trois bandes larges situées à 578, 625 et 653 cm^{-1} ainsi que d'un massif large vers 343 et 421 cm^{-1} est conservée. Au delà de $x = 0.1$, des nouveaux modes vont apparaître (signalés par des ronds rouges). Pour $x = 0.2$, une nouvelle bande peut être déconvoluée dans le massif centré à 600 cm^{-1} , qui croit en intensité pour les taux plus élevés en lithium pour donner lieu à une bande intense située à 607 cm^{-1} qui reste présente jusqu'en fin de la décharge. Pour $x = 0.42$, des bandes supplémentaires apparaissent vers 257, 280 et 399 cm^{-1} qui sont conservées jusqu'à la fin de la décharge tandis que les bandes caractéristiques de LiMn_2O_4 (573, 626 et 653 cm^{-1}) disparaissent. Notons que le mode situé à 655 cm^{-1} est toujours présent.

Cette évolution indique l'apparition d'une nouvelle phase en décharge, qui croit aux dépens de LiMn_2O_4 avec le taux d'avancement de la réaction d'insertion. Les nombres d'onde Raman caractéristiques de cette nouvelle phase sont indiqués dans le Tableau **II.17**. En s'appuyant sur les informations fournies par l'étude par diffraction des RX d'une part et sur les données Raman de la littérature concernant les phases issues de la lithiation chimique de LiMn_2O_4 (via la réduction par le butyllithium) d'autre part, on peut déduire que les modifications spectrales observées correspondent à la transformation progressive de LiMn_2O_4 cubique en $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ tétragonale (Tableau **II.17**).

La spectroscopie Raman permet donc d'observer l'apparition de la phase tétragonale dès le point $x = 0.2$ en accord avec la DRX. Cette phase coexiste avec la phase cubique LiMn_2O_4 mais sa proportion augmente dans le mélange biphasé avec le taux d'avancement de la réaction. L'obtention d'une signature pure en fin de décharge à $x = 0.91$ indique la présence majoritaire de la phase tétragonale, en bon accord avec la DRX.

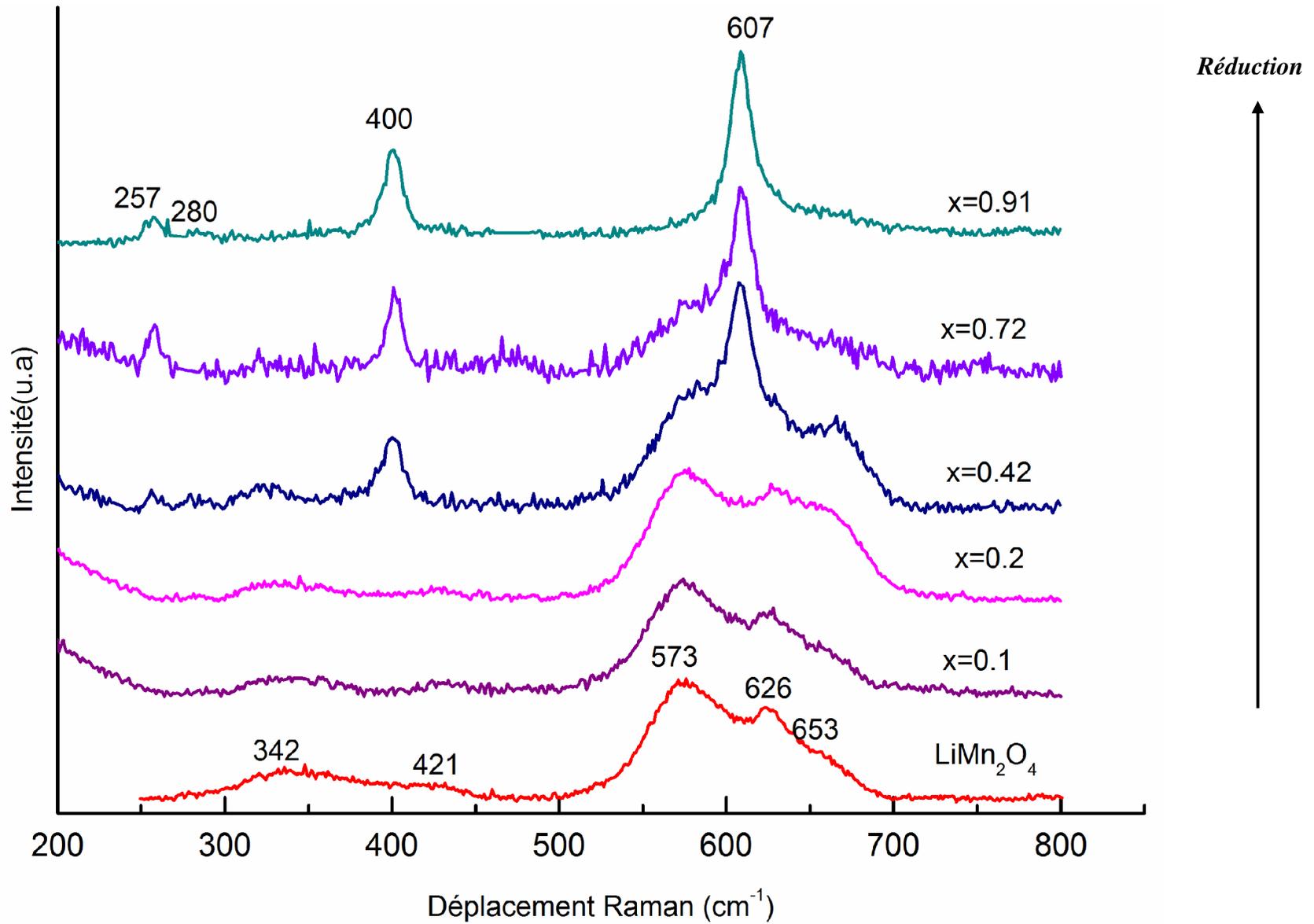


Figure II.38: Spectres Raman de $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ en décharge de 3 à 1.8 V/Li+/Li

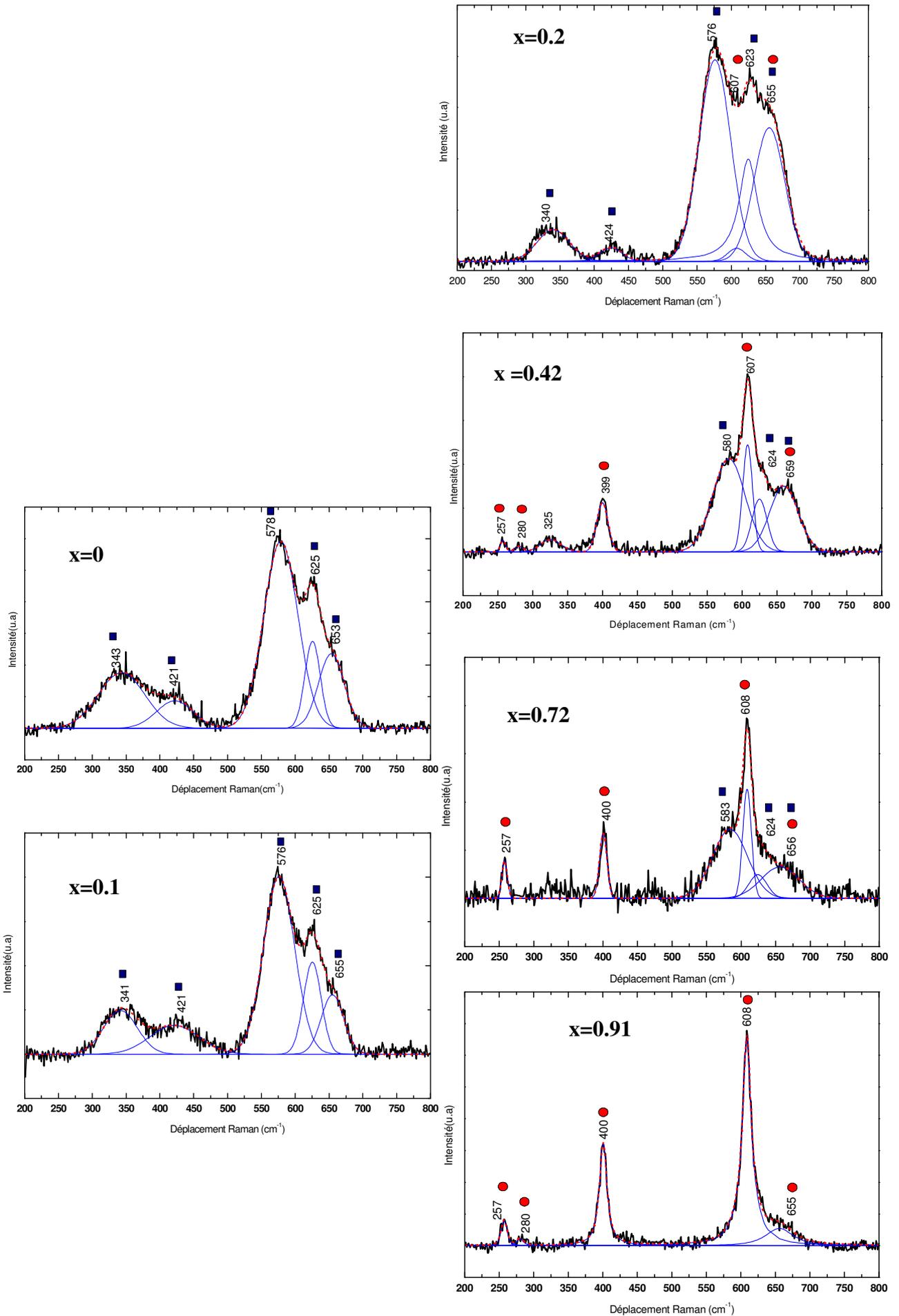


Figure II.39: Déconvolutions des spectres Raman de $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ obtenus en décharge de 3 à 1.8V, ● : Phase Tétraogonale, ■ : Phase Cubique

Tableau II.17: Nombre d'ondes des bandes Raman des échantillons $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.91$) obtenus par réduction électrochimique dans la région de potentiel 3 V/ 1.8 V. [41] $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ obtenu par voie chimique

x = 0	x = 0.1	x = 0.2		x = 0.42		x = 0.72		x = 0.91	$\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ [45]
343	341	340	-	325	257	-	257	257	258
421	421	424	-	-	280	-	-	280	279
578	576	576	-	580	400	583	400	400	398
625	625	623	607	624	607	624	608	608	607
653	655	655	655	659	659	656	656	655	
C	C	C	T	C	T	C	T	T	T

D'un point de vue local, cette déformation tétragonale qui affecte les octaèdres MnO_6 (Figure II.40) engendre une perte de symétrie et par conséquent une augmentation du nombre de modes de vibrations. On passe en effet du groupe O_h ⁷ caractérisé par 5 modes de vibrations au groupe D_{4h} ¹⁹ caractérisé par 14 modes de vibrations comme le montre le tableau II.18.

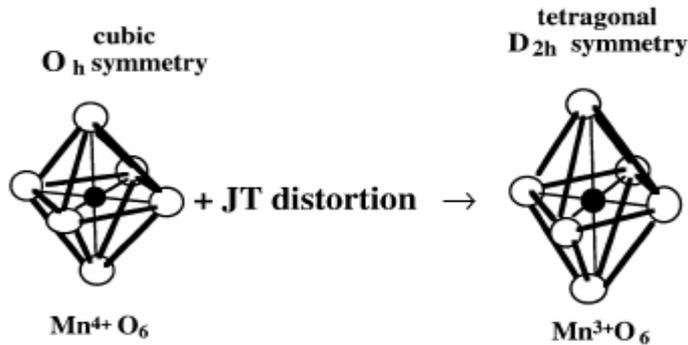


Figure II.40 : Effet de la distorsion Jahn-Teller sur la symétrie des octaèdres MnO_6 [41]

Tableau II.18 : Structures et modes Raman correspondants dans LiMn_2O_4 et $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$

Type de structure	Groupe d'espace	Modes Raman
LiMn_2O_4 cubique	O_h ⁷ -Fd-3m	$A_{1g} + E_g + 3T_{2g}$
$\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ tétragonale	D_{4h} ¹⁹ -I4 ₁ /amd	$2A_{1g} + 2B_{1g} + 6E_g + 4B_{2g}$

*** Etude de la réversibilité :**

Deux points ont été analysés par spectroscopie Raman pendant le processus inverse d'oxydation: Un point en début de recharge « $\text{Li}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_4$ » et un point en fin de charge « $\text{Li}_{1,19}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ». Les décompositions de bandes Raman réalisées sur ces points sont représentées sur la figure **II.41**.

Le point obtenu en début d'oxydation « $\text{Li}_{1,8}\text{Mn}_2\text{O}_4$ » montre un début d'apparition de la phase cubique (nouvelles bandes à 583 et 624 cm^{-1} et augmentation de l'intensité relative de la bande à 656 cm^{-1}). La phase tétragonale est toujours présente dans le mélange (bandes à 257, 400, 608 et 656 cm^{-1}).

La fin de l'oxydation avec le point « $\text{Li}_{1,19}\text{Mn}_2\text{O}_4$ » est marquée par la présence exclusive de la phase cubique LiMn_2O_4 (bandes à 341, 424, 577 et 624 cm^{-1}). On en déduit ainsi la réversibilité structurale à l'échelle locale de la réaction de décharge-charge dans le domaine de potentiel 3.3/2.5V, signe d'un processus très homogène.

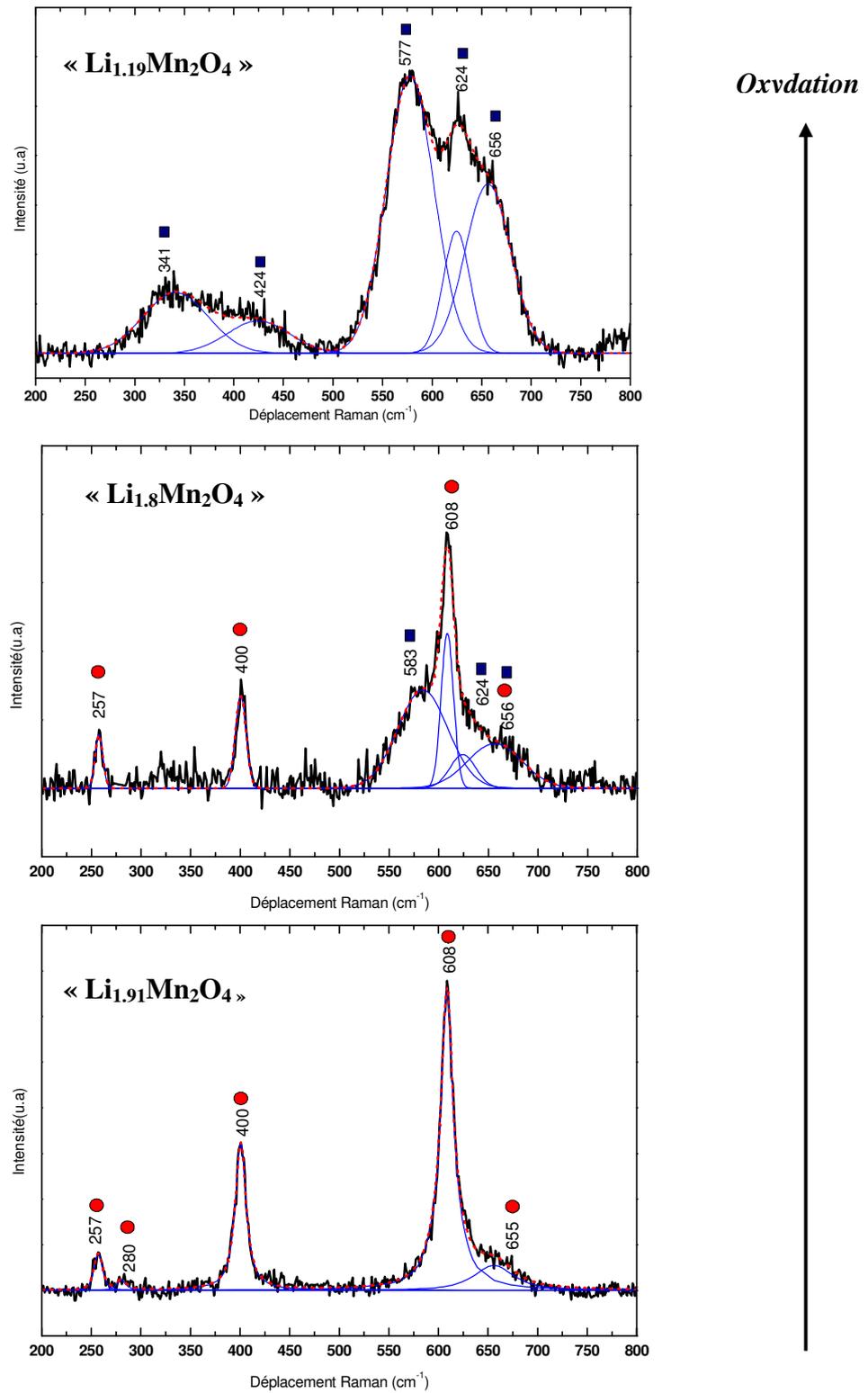


Figure II.41 : Déconvolutions des spectres Raman de LiMn_2O_4 obtenus en charge de 1.8 à 3.3V , ●:Phase Tétraonale ■ : Phase Cubique

Conclusion générale de l'étude structurale à 3V :

L'étude par spectroscopie Raman de l'insertion électrochimique du lithium dans LiMn₂O₄ (région 3V), a été réalisée pour la première fois dans ce travail.

Grâce à l'analyse par décompositions de bandes effectuée sur une série d'électrodes lithiées de composition Li_{1+x}Mn₂O₄ ($0 \leq x \leq 0.91$), on a pu démontrer la formation progressive d'une phase tétragonale de composition Li₂Mn₂O₄, initiée dès 0.2 lithium inséré, qui coexiste avec la phase cubique initiale, pour être observée pure en fin de décharge (à 1.8 V). La réversibilité de cette transition structurale a également été démontrée.

III. Conclusions

Dans cette partie, le spectre Raman expérimental de LiMn_2O_4 est revu et corrigé grâce à un protocole expérimental prenant en compte l'extrême sensibilité des oxydes de manganèse aux radiations électromagnétiques. Sur la base de ces nouvelles données expérimentales, une nouvelle attribution du spectre Raman de LiMn_2O_4 a pu être proposée.

Dans la région 4 V, l'étude par spectroscopie Raman de l'extraction électrochimique du lithium de LiMn_2O_4 révèle la présence de deux domaines biphasés : une première transition de la phase cubique LiMn_2O_4 vers une phase intermédiaire ordonnée du type « $\text{Li}_{0,3}\text{Mn}_2\text{O}_4$ » et une deuxième transition de la phase intermédiaire vers une autre phase cubique pauvre en lithium du type « $\lambda\text{-MnO}_2$ ». Les domaines biphasés (LiMn_2O_4 / phase intermédiaire) et (phase intermédiaire / « $\lambda\text{-MnO}_2$ ») ont pu être clairement détectés par spectroscopie Raman, à la différence de la diffraction des RX qui est probablement limitée dans son information de « cœur » par l'utilisation de densités de courant trop élevées. On fournit donc à travers l'étude Raman une description « spectroscopique » des différentes phases lithiées intervenant pendant le processus d'oxydation. De plus, la phase intermédiaire ordonnée est identifiée ici pour la première fois par spectroscopie Raman sur une électrode composite. Un spectre Raman particulièrement riche est mis en évidence, qui complète les données expérimentales de la littérature et constitue une base de données précieuse pour les calculs théoriques qui devraient être engagés sur ce système. L'identification de cette phase comme composant majoritaire d'une électrode cyclée démontre le caractère très incomplet de la réduction et explique les pertes importantes de capacité observées en cyclage.

Dans la région 3V, le suivi de l'insertion du lithium dans LiMn_2O_4 permet d'identifier pour la première fois le spectre Raman de la phase tétragonale $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ au cours de la réduction électrochimique et d'observer, en accord avec la diffraction des RX, une transition de phase de la phase cubique LiMn_2O_4 vers une phase tétragonale $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ qui est pure en fin de décharge.

Bibliographie

- [1] C. M. Julien, M. Massot, Mater. Sci. Eng. B 97 (2003) 217
- [2] R. J. Gummow, A. de Kock, M. M. Thackeray, Solid State Ionics 69 (1994) 59
- [3] A. de Kock, M. H. Rossouw, L. A. de Picciotto, M. M. Thackeray, W. I. F. David, R. M. Ibberson, Mater. Res. Bull. 25 (1990) 657
- [4] D. H. Jang, Young J. Shin, S. M. Oh, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 2204
- [5] P. Strobel, F. Le Cras, L. Seguin, M. Anne, J. M. Tarascon, J. Solid State Chem. 135(1998) 132
- [6] M. M. Tackeray, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 2558
- [7] Thèse N. Treuil, Université de Bordeaux 1, 1998
- [8] D. Guyomard, J. M. Tarascon, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 937
- [9] M. M. Thackeray, Y. S- Horn, A. J. Kahaian, K. D. Kepler, E. Skinner, J. T. Vaughey, S. A. Hackney, Electrochem. Solid-States Lett. 1 (1998) 7
- [10] X. Zuo, D. Su, J. Liu, W. Li, Battery 35 (2005) 366
- [11] X. Wu, Z. Wang, X. Li, H. Guo, Y. Zhang, W. Xiao, J. Power Sources 204 (2012) 133
- [12] D. Arumugam, G. Paruthimal Kalaigan, Mat. Res. Bull. 45 (2010) 1825
- [13] J.-H. Choy, D.-H. Kim, C.-W. Kwon, S.-J. Hwang, Y.-I. Kim, J. Power Sources 77 (1999) 1
- [14] W. Tang, X. J. Wang, Y. Y. Hou, L. L. Li, H. Suna, Y. S. Zhu, Y. Bai, Y. P. Wu, K. Zhu, T. Van Ree, J. Power Sources (2011)
- [15] J. Molenda, J. Marzec, K. Swierczek, D. Palubiak, W. Ojczyk, M. Ziemnicki, Solid State Ionics 175 (2004) 297
- [16] G. G. Amatucci, N. Pereira, T. Zheng, I. Plitz, J. M. Tarascon, J. Power Sources 81-82 (1999) 39
- [17] T. Ohzuku, M. Kitagawa, T. Hirai, J. Electrochem. Soc 137 (1990) 769
- [18] M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce, J. B. Goodenough, Mat. Res. Bull. 18 (1983) 461

- [19] P. Barboux, J. M. Tarascon, F. K. Shokoohi, *J. Solid State Chem.* 94 (1991) 185
- [20] Y. Xia, M. Yoshio, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996)
- [21] S. J. Wen, J. T. Richardson, L. Ma, K. A. Striebel, P. N. Ross, E. J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) L136
- [22] B. Ammundsen, J. Rozière, M. Saiful Islam, *J. Phys. Chem. B* 101(1997) 8156
- [23] G. Pistoia, A. Antonini, R. Rosati, D. Zane, *Electrochim. Acta.* 41 (1996) 2683
- [24] G. Rouse, C. Masquelier, J. Rodríguez-Carvajal, E. Elkaim, J.-P. Lauriat, J. L. Martínez, *Chem. Mat.* 11 (1999) 3629
- [25] R. Koksang, J. Barker, M. Y. Saidi, K. West, B. Zachau-Christiansen, S. Skaarup, *Solid State Ionics* 83 (1996) 151
- [26] M. M. Thackeray, A. de Kock, M. H. Rossouw, D. Liles, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 363
- [27] J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, F. Coowar, T. N. Bowmer, G. Amatucci, D. Guyomard, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 1421
- [28] S. Yamada, T. Ohsaki, K. Inada, N. Chiba, *Proc. Symp. Rechargeable Li Batteries*, Ed. Subbarao 90 (1990) 21
- [29] F. Le Cras, M. Anne, D. Bloch, P. Strobel, *Solid State Ionics* 106 (1998) 1
- [30] A. Mosbah, A. Verbaere, M. Tournoux, *Mat. Res. Bull.* 18 (1983) 1375
- [31] P. Tarte, J. Preudhomme, *Spectrochim. Acta* 26A (1970) 747
- [32] J. Preudhomme, P. Tarte, *Spectrochim. Acta* 27A (1971) 845
- [33] W. B. White, B. A. De Angelis, *Spectrochim. Acta* 23A (1967) 985
- [34] J. T. Richardson, S. J. Wen, K. A. Striebel, P. N. Ross, E. J. Cairns, *Mater. Res. Bull.* 32 (1997) 609
- [35] C. Julien, A. Rougier, E. Haro-Poniatowski, G. A. Nazri, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 311 (1998) 81
- [36] A. Paolone, P. Roy, G. Rouse, C. Masquelier, J. Rodriguez-Carvajal, *Solid State Comm.* 111 (1999) 453
- [37] Q. Shi, Y. Takashi, J. Akimoto, I. C. Stefan, D. A. Scherson, *Electrochem. Solid State Lett.* 8 (2005) A521
- [38] H. Kanoh, W. Tang, K. Ooi, *Electrochem. Solid-State Lett.* 1 (1998) 17

- [39] B. Ammundsen, G. R. Burns, M. S. Islam, H. Kanoh, J. Roziere, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 5175
- [40] N. Anzue, T. Itoh, M. Mohamedi, M. Umeda, I. Uchida, *Solid State Ionics* 156 (2003) 301
- [41] C. M. Julien, M. Massot, *Mater. Sci. Eng. B* 100 (2003) 69
- [42] C. Julien, C. Perez-Vicente, G. A. Nazri, *Ionics* 2 (1996) 468
- [43] W. Huang, R. Frech, *J. Power Sources* 81–82 (1999) 616
- [44] J. B. Goodenough, A. Manthiram, B. Wnetrzewski, *J. Power Sources* 43-44 (1993) 269
- [45] R. Baddour-Hadjean, E. Rackelboom, J. P. Pereira-Ramos, *Chem. Mater.* 18 (2006) 3548
- [46] S. - J. Hwang, D.-H. Park, J.-H. Choy, G. Campet, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 12713
- [47] R. H. Busey, O. L. Keller, *J. Chem. Phys.* 41 (1904) 215
- [48] V.G Hadjiev, M.N. Iliev, I.V. Vergilov, *J. Phys.C: Solid State Phys.* 21 (1998) 199
- [49] H. D. Lutz, B. Muller, H. J. Steiner, *J. Solid State Chem.* 90 (1991) 54
- [50] A. Paolone, A. Sacchetti, T. Corridoni, P. Postorino, R. Cantelli, G. Rouse, C. Masquelier, *Solid State Ionics* 170 (2004) 135
- [51] A. Paolone, A. Sachetti, P. Postorino, R. Cantelli, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 7587
- [52] M. M. Thackeray, P.J. Johnson, L. A. de Picciotto, P.G. Bruce, J.B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.* 19 (1984) 179
- [53] M. N. Richard, I. Koetschau, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 554
- [54] W. Liu, K. Kowal, G. C. Farrington, *J. Electrochem.Soc.* 145 (1998) 459
- [55] S. Mukerjee, T. R. Thurston, N. M. Jisrawi, X. Q. Yang, J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 466
- [56] X.Q. Yang, X. Sun, S.J. Lee, J. McBreen, S. Mukerjee, M. L. Daroux, X. Xing, *Electrochem. Solid State Lett.* 2 (1999) 157-160
- [57] H. Bjork, T. Gustafsson, J. O. Thomas, S. Lidin, V. Petricek, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 585
- [58] E. Andrade, A. Romero Nunez, A. Ibarra Palos, J. Cruz, M. F. Rocha, C. Solis, O. G. de Lucio, E. P. Zavala, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 269 (2011) 440
- [59] K. -W. Nam, W. -S. Yoon, H. Shin, K. Yoon Chung, S. Choi, X. -Q. Yang, *J. Power Sources* 192 (2009) 652

- [60] H. Berg, H. Rundlov, J. O. Thomas *Solid State Ionics* 144 (2001) 65
- [61] K. Kanamura, H. Naito, T. Yao, Z.-I. Takehara, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 33
- [62] O. – S. Kwon, M. –S. Kim, K. –B. Kim, *J. Power Sources* 81-82 (1999) 510
- [63] J. –H. Choy, D. –H. Kim, C.- W. Kwon, S.- J. Hwang, Y. –I. Kim, *J. Power Sources* 77 (1999) 1
- [64] C. V. Ramana, M. Massot, C. M. Julien, *Surf. Interface Anal.* 37 (2005) 412
- [65] S.B. Tang, M.O. Lai, L. Lu, *Electrochim. Acta* 52 (2006) 1161
- [66] M. –Y. Liao, H. Y. Tang, Y.- D. Chiu, J. –C. Huan, M. –K. Wu, *J. Phys. Chem. Solids* 62 (2001) 1893
- [67] Y. M. Hon, H. Y. Chung, K. Z. Fung, M. H. Hon, *J. Solid State Chem.* 160 (2001)368
- [68] R. J. H. Clark, T. J. Dines, In *Advances in Infrared and Raman spectroscopy* ; R. J. H. Clark, R.E. Hester Eds. Heyden, London (1975), Vol. 9, Chapter 5
- [69] Y. Gao, J. N. Reimers, J. R. Dahn, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 3878
- [70] L. Dupont, M. Hervieu, G. Rouse, C. Masquelier, M. R. Palacin, Y. Chabre, J. M. Tarascon, *J. Solid State Chem.* 155 (2000) 394
- [71] M. R. Palacin , Y. Chabre , L. Dupont , M. Hervieu , P. Strobel , G. Rouse , C. Masquelier , M. Anne , G. G. Amatucci and J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 845
- [72] W. I. F. David, M. M. Thackeray, L. A. de Picciotto, J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* 67 (1987) 316

**Chapitre IV:
L'oxyde de Manganèse lithié substitué au Nickel:
« $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ »**

Sommaire

I. Etat de l'art	154
I.1- Structure des composés $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 0.5$).....	156
I.2-Comportement électrochimique des composés.....	
$\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 0.5$).....	158
I.2.1- Région 5V	158
I.2.2- Région 3V.....	160
II. Résultats	164
II.1. Structure de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$	164
II.1.1. Diffraction des RX.....	164
II.1.2. Spectroscopie Raman.....	167
II.1.3. Microscopie Electronique à Balayage.....	171
II.2. Caractérisation électrochimique de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$	172
II. 2. 1. Région 5V.....	172
II. 2. 2. Région 3V.....	178
II.3. Etude des changements structuraux en fonctionnement dans la.....	
région 5V.....	184
II.3.1.Etude structurale pendant le 3 ^{ème} cycle de charge-décharge	184
a. Etude par diffraction des RX.....	184
b. Etude par Spectroscopie Raman.....	191
II.3.2. Etude structurale pendant le premier cycle de charge-décharge	202
a. Etude structurale du premier cycle de charge-décharge	
par diffraction des RX	202
b. Etude structurale du premier cycle de charge-décharge.....	
par Spectroscopie Raman.....	208
II.4. Phénomènes d'oxydation de l'électrolyte et d'autodécharge dans la région	
5V.....	213
II.4.1. L'oxydation de l'électrolyte : formation de la SEI.....	213
II.4.2. Phénomène d'autodécharge.....	217
II.4.2.1.Caractérisation électrochimique.....	217
II.4.2.1.Caractérisation structurale.....	219
a. Caractérisation par Diffraction des RX.....	219
b. Caractérisation par spectroscopie Raman.....	221
II.5. Etude des changements structuraux en fonctionnement dans la région 3V.....	225
II.5.1. Diffraction des RX.....	225
II.5.2. Spectroscopie Raman.....	237
III. Conclusions	243
Bibliographie	245

Dans ce chapitre, après un état de l'art sur les propriétés des composés $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x \leq 0.5$), on présentera la caractérisation structurale et électrochimique du matériau $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ dans les régions 5V et 3V. L'étude des changements structuraux dans $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ dans ces deux régions de potentiel sera ensuite décrite en mettant en œuvre la diffraction des RX et la spectroscopie Raman.

I. Etat de l'art

*** Introduction : de LiMn_2O_4 à $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$**

LiMn_2O_4 est un matériau cathodique intéressant de par son faible coût et sa faible toxicité malgré une capacité inférieure à celle de LiCoO_2 , de l'ordre de 100-110 mAh/g. Cependant, ce matériau présente des inconvénients liés à ses faibles performances en cyclage du fait de l'effet Jahn-Teller, et d'une forte auto-décharge, particulièrement à température élevée.

Pour améliorer ses propriétés, il faut contrôler la stoechiométrie, l'état de surface et notamment la substitution du cation. Ainsi, le dopage de LiMn_2O_4 a été particulièrement étudié [1-6]. Le dopage par des métaux de transition tels que $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}$ donne lieu à des améliorations surprenantes concernant à la fois la tenue en cyclage, la diminution de la dissolution du manganèse dans l'électrolyte et surtout l'apparition d'une activité électrochimique à haut potentiel, découverte pour $M = \text{Cu}, \text{Ni}$ en 1997 [1] et décrite par la suite pour d'autres types de substituants [1-6]. Ainsi, *Sigala et al* [3] en 1994 ont montré l'apparition d'un plateau de potentiel à 4.9V pour $\text{LiCr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ dont l'intensité augmente avec le taux de Cr. Pour $y = 0.25$, ce matériau présente une capacité de 130 mAh/g soit 16% supérieure à LiMn_2O_4 et une tenue en cyclage satisfaisante avec près de 90% de capacité récupérée après 50 cycles.

On montre sur la figure I.1 les courbes électrochimiques de charge obtenues pour les spinelles substituées par $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ et Cr [4], et qui montrent dans tous les cas l'apparition d'un nouveau plateau vers 5 V en plus du plateau vers 4 V correspondant au système $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$.

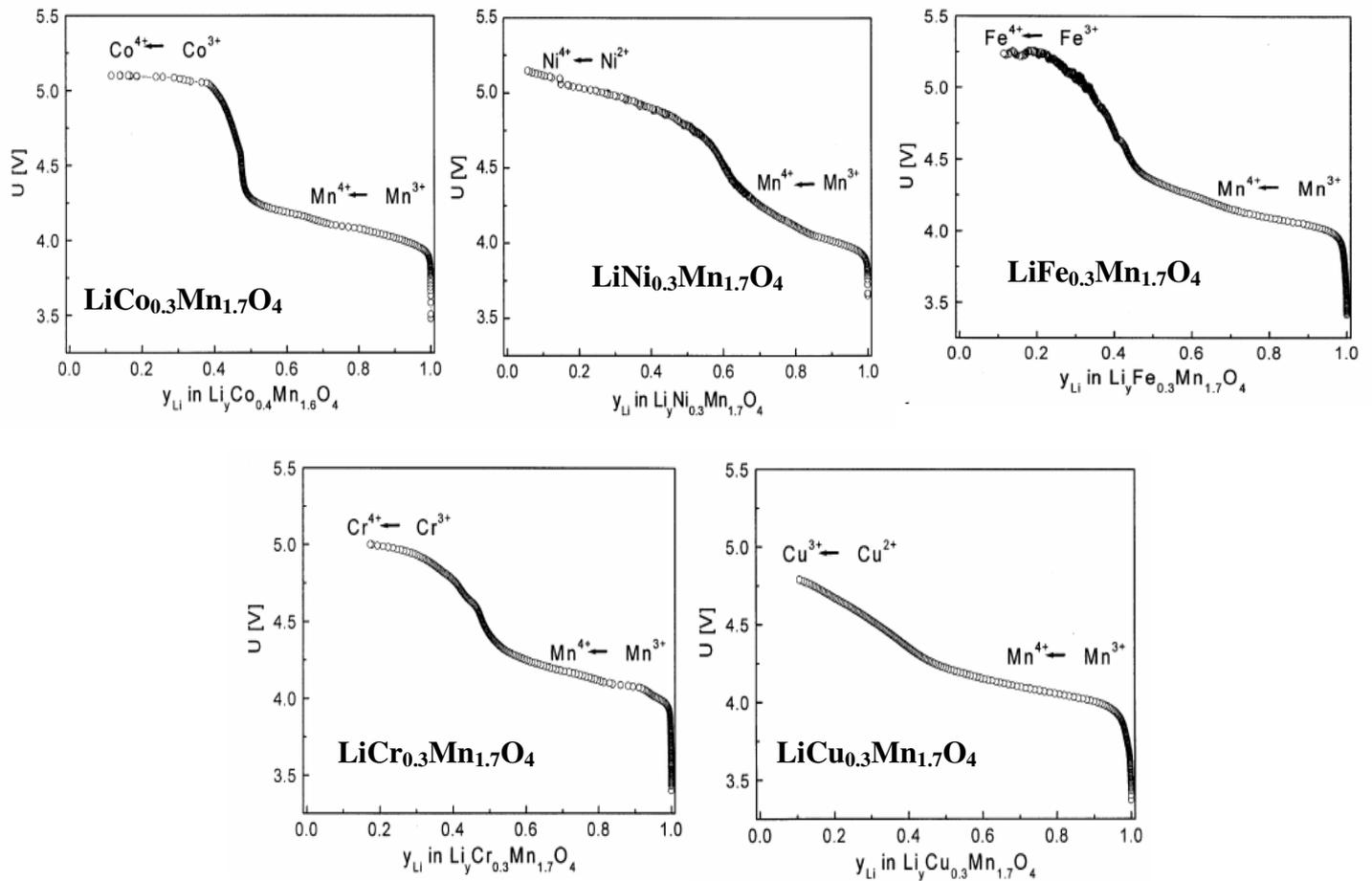


Figure I.1: Courbes de charge à $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ des composés $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Cu}$) [4]

Le nickel est le substituant le plus étudié car il donne les meilleurs résultats en cyclage [1, 5-11]. Ainsi, *Dahn et al* [1] observent que des composés du type $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) insèrent réversiblement le lithium à haut potentiel ($\approx 4.7 \text{ V}/\text{Li}^+/\text{Li}$), avec les meilleures performances électrochimiques pour le composé $\text{LiNi}^{(\text{II})}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}^{(\text{IV})}\text{O}_4$, exempt de Mn^{3+} , pour lequel une capacité spécifique de l'ordre de 110 mAh/g après 30 cycles, entre 3 et 4.9 V au régime C/10 est obtenue. Au final, c'est ce composé dopé au nickel de formule $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ qui présente les meilleures performances en termes de densité d'énergie, de tension de fonctionnement (4.8V) et de durée de vie. Cependant, la bibliographie est assez confuse en ce qui concerne sa structure cristalline (P4₃32 ou Fd-3m), sa stoechiométrie variable (pureté de l'échantillon) [1], et la présence ou non d'une étape d'intercalation à 4V résiduelle. En effet le composé spinelle $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ peut cristalliser dans les deux groupes d'espace Fd-3m ou P4₃32. La distinction entre les deux symétries n'est pas aisée par diffraction des RX du fait du faible contraste chimique entre Mn et Ni, mais devient très claire

en utilisant la spectrométrie Raman ou la diffraction de neutrons [7, 12, 13]. Cet ordre cationique entraîne une diminution de la conductivité électronique d'un facteur 1000 ($10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ pour la phase $\text{P4}_3\text{2}$ contre $10^{-4.5} \text{ S.cm}^{-1}$ pour la phase Fd-3m [14]. Du point de vue électrochimique, ceci se traduit essentiellement par de meilleures performances cinétiques, c'est-à-dire une capacité plus grande à vitesse de charge/décharge élevée pour le spinelle Fd-3m [9].

En revanche, le composé de formulation très proche, $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$, dont les performances électrochimiques très attractives seront développées ci après [6, 15-18], ne pose pas de problème, que ce soit au niveau de sa stoechiométrie (la synthèse est maîtrisée et conduit à un composé pur [6]) que de sa structure (exclusivement Fd-3m).

I.1- Structure des composés $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$)

* Cas général $0 \leq x \leq 0.5$:

Wei et al [7] ont étudié l'évolution de la structure de $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) par diffraction des rayons X. Il observe que tous les composés substitués cristallisent dans une maille cubique et que tous les pics de diffraction sont indexés dans le même groupe d'espace que LiMn_2O_4 c'est-à-dire Fd-3m . Toutes les phases obtenues sont des phases pures sauf pour $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ où une impureté $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}$ est visible sur le diffractogramme au pied du pic 400 (Figure I.2).

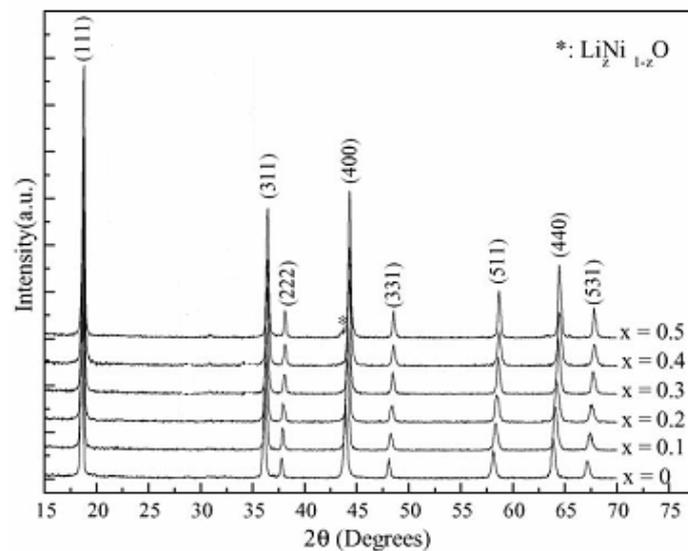


Figure I.2 : Diffractogrammes de rayons X des composés $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 0.5$) [7]

Les raies de diffraction se déplacent vers les grands angles quand le taux de Ni augmente, indiquant une diminution du paramètre de maille a de 8.2437 à 8.1698 Å quand la teneur en Nickel varie de 0 à 0.5. Etant donné que l'augmentation du taux de Ni^{2+} s'accompagne de

l'augmentation du taux de Mn^{4+} , cette diminution du paramètre de maille peut s'expliquer par le plus faible rayon atomique de Mn^{4+} ($r=0.53 \text{ \AA}$) par rapport à celui de Mn^{3+} ($r=0.645 \text{ \AA}$).

*** Cas particulier de $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$**

Dans $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, le manganèse est supposé être à un degré d'oxydation IV. Cependant, une perte d'oxygène est observée dans des conditions de synthèse à haute température, conduisant à la réduction d'une fraction des ions Mn^{4+} en ions Mn^{3+} et à l'obtention d'une forme désordonnée de symétrie Fd-3m, déficitaire en oxygène, de formulation exacte $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-\delta}$.

En modifiant les conditions de synthèse, il est possible de synthétiser la forme « idéale » $LiNi_{0.5}^{2+}Mn_{1.5}^{4+}O_4$: *Idemoto et al* [8] ont adopté la synthèse sous O_2 tandis que *J.-H. Kim et al* [9] ont effectué un recuit à 700° pendant 48h sous air. Dans les deux cas, il a été possible d'obtenir « la forme ordonnée » qui adopte la configuration **P4₃32**. Contrairement à la « forme désordonnée », le Ni et le Mn sont ordonnés régulièrement dans deux sites octaédriques différents (dérivés du groupe d'espace Fd-3m) 4a et 12d respectivement pour Ni^{2+} et Mn^{4+} , le Li^+ occupant quant à lui les sites 8c, les O dans les sites 24 e et 8c. Cette structure permet au cation volumineux Ni^{2+} ($r = 0.69 \text{ \AA}$) de pouvoir se placer dans les sites 4a plus grand que les sites 16d de la structure désordonnée (Tableau I.1).

Tableau I.1 : Positions de Wyckoff pour les deux formes ordonnée $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ et désordonnée $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-\delta}$ [9]

	Groupe d'espace	Atomes	Positions de Wyckoff
$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ « forme ordonnée »	P4 ₃ 32	Li	8c
		Ni	4a
		Mn	12d
		O1	8c
		O2	24e
$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-\delta}$ « forme désordonnée »	Fd-3m	Li	8a
		Ni	16d
		Mn	16d
		O	32e

I.2- Comportement électrochimique des composés $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$)

I.2.1- Région 5V

L'influence du Nickel modifie considérablement la courbe électrochimique de LiMn_2O_4 [7] ou encore $\text{LiMn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_4$ qui est caractérisée par la présence de deux régions de potentiel (4V et 4.1 V) : on observe ainsi que l'introduction du nickel a deux conséquences (Figure I.3):

- une réduction de l'amplitude du plateau de potentiel situé vers 4V ;
- l'apparition d'un nouveau plateau vers 4.8 V, qui augmente en amplitude quand le taux de Ni^{2+} augmente.

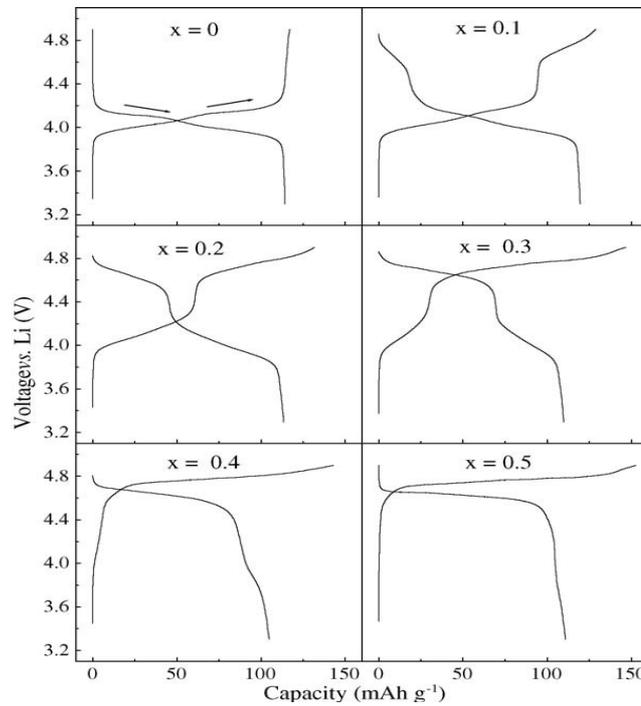
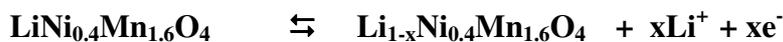


Figure I.3 : Allures de la courbe de charge-décharge des composés $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 0.5$) [7]

Comportement électrochimique de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$

La réaction d'extraction/insertion du lithium de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ dans la région de potentiel 3.2/5V vs. Li^+/Li est la suivante :



x : taux de lithium ou Faraday par mole

L'extraction d'une mole de lithium du composé $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ ou encore $\text{LiNi}_{0.4}^{\text{(II)}}\text{Mn}_{0.2}^{\text{(III)}}\text{Mn}_{1.4}^{\text{(IV)}}\text{O}_4$ s'accompagne de l'oxydation de 0.2 moles de Mn^{+3} en Mn^{4+} ,

0.4 moles de Ni^{+2} en Ni^{3+} et 0.4 moles de Ni^{3+} en Ni^{4+} . Ainsi 20% de la capacité théorique de 147 mAh/g ($x = 1$) correspond à l'oxydation Mn^{3+} en Mn^{4+} , les 80% restants étant dus à l'oxydation du Ni^{2+} en Ni^{4+} .

Trois groupes se sont intéressés à la synthèse et à l'étude électrochimique de $\text{LiNi}_{0,4}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$. Les premiers travaux menés en 2000 par *Kanamura et al* [15, 16] ont permis de synthétiser ce composé spinelle à partir de fines particules (<0.1 micron) de Mn_3O_4 ou MnO_2 , LiOH et NiO par voie solide. De faibles tailles de particules et de faibles températures sont préconisées. Le meilleur comportement est obtenu avec Mn_3O_4 à 750° sous air avec une capacité en décharge de 133,85 mAh/g contre 127,25 mAh/g pour une synthèse utilisant MnO_2 à 1000°C sous O_2 .

Yi et al [17] ont obtenu des particules nanométriques (200-900 nm) via deux voies de synthèse différentes: une méthode de coprécipitation classique, et une méthode de coprécipitation assistée par ultrasons. L'étude électrochimique montre que les meilleures performances sont obtenues pour les poudres obtenues par la méthode de coprécipitation assistée par ultrasons (capacité de décharge de l'ordre de 120 mAh/g après 100 cycles à C/5 contre 108 mAh/g pour la méthode de coprécipitation classique).

Plus récemment *Patoux et al* [6], ont étudié le comportement électrochimique de poudres de $\text{LiNi}_{0,4}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$ synthétisées par voie solide entre 500 et 700°C . La courbe de charge /décharge obtenue est présentée sur la figure I.4 :

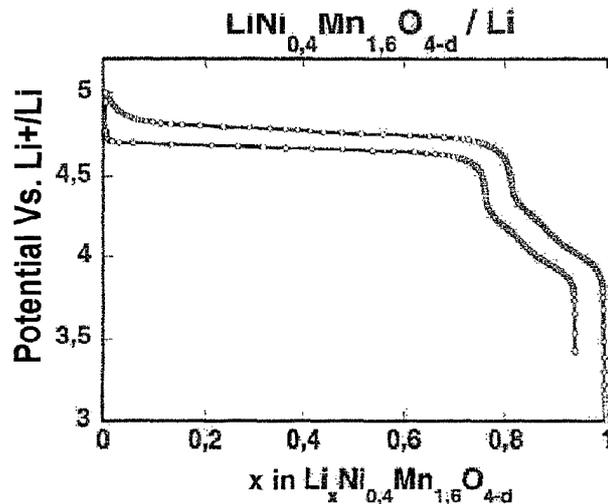


Figure I.4 : Courbe de charge-décharge de $\text{LiNi}_{0,4}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$ à C/5, $\text{LiPF}_6+\text{EC}+\text{DMC}$ [6]

La capacité de première décharge est de 138 mAh/g, ce qui correspond à 0.93 Li^+ insérés et les performances ne sont que très faiblement affectées même à fort régime.

La capacité en cyclage est très prometteuse, avec 130 mAh/g ($x = 0.88$) en première décharge et 110 mAh/g ($x = 0.74$) après 500 cycles au régime C, avec une diminution de la polarisation après le 1^{er} cycle qui reste inférieure à 40 mV même après des centaines de cycles.

Les trois groupes qui ont travaillé sur le spinelle $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ ont été attentifs au fait que la capacité en première charge est supérieure à la capacité théorique de 147mAh/g. Ce phénomène s'explique par l'oxydation de l'électrolyte à haut potentiel [16-18].

Patoux *et al* [18] ont étudié des compositions $\text{LiNi}_{0.5-z}\text{Mn}_{1.5+z}\text{O}_4$ ($z = 0; 0.05; 0.1$) et ont observé une nette amélioration des performances pour la composition $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ ($z = 0.1$) (figure I.5).

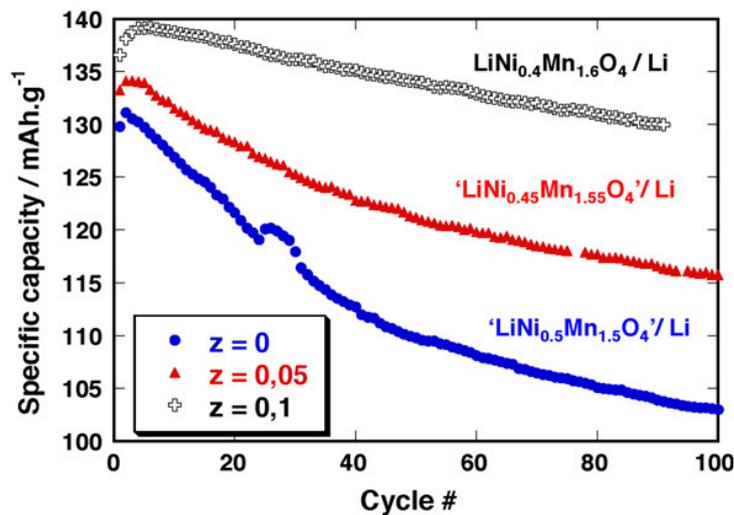
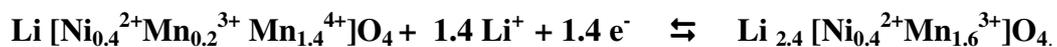


Figure I.5 : Comparaison des performances en cyclages des composés $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$, $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{1.55}\text{O}_4$ et $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, régime C/5 [18]

En effet, après 100 cycles, la capacité est d'environ 130 mAh/g ($x = 0.88$) pour $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ contre 102 mAh/g ($x = 0.69$) pour $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. Les densités d'énergie sont par conséquent plus importantes pour $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ puisqu'elles atteignent 650 Wh/kg contre 600 Wh/kg pour $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

I.2.2- Région 3V

Dans la région 3V, ce sont 1.4 ions Mn^{4+} /mole qui sont susceptibles de se réduire en autant d'ions Mn^{3+} selon la réaction :



Dans la littérature, peu de travaux décrivent le comportement électrochimique à 3 V du composé $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ [19] décrit le signal électrochimique de composés $\text{LiMn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$ dans la région de potentiel 4.5/2V au régime C/16 (figure I.6).

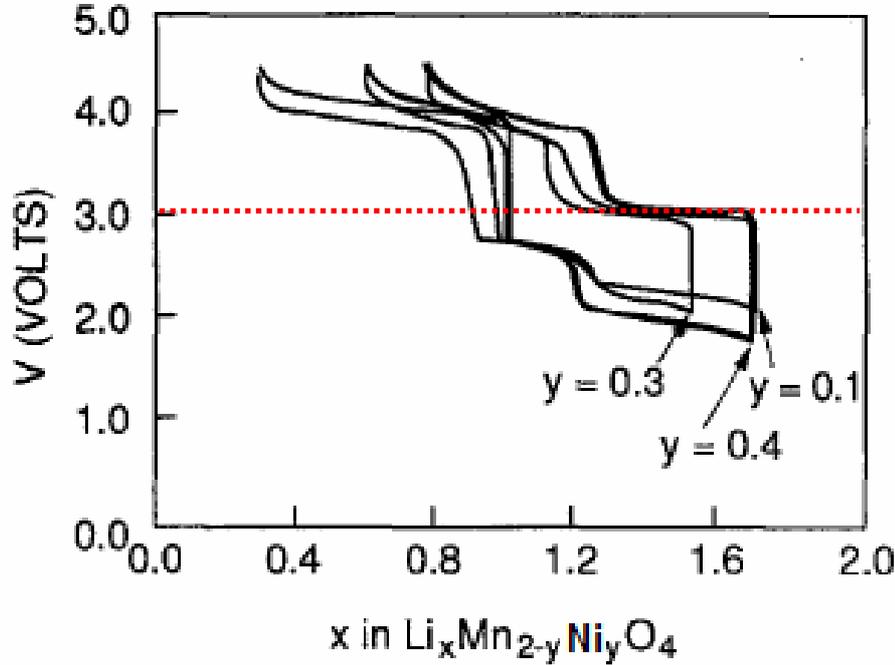


Figure I.6 : Comportement électrochimique de $\text{LiMn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$ entre 4.5 et 2V/ Li^+/Li , régime C/16 [19]

Quelle que soit la teneur en nickel, deux plateaux de potentiel sont observés à 2.8 et 2.2 V dans la région de potentiel inférieure à 3V. Le potentiel du plateau à 2.2 V diminue avec l'augmentation du taux de Nickel et il est plus important que celui à 2.8V même pour les faibles teneurs en nickel. Un comportement non réversible est rapporté, un seul plateau vers 3 V étant observé en oxydation, qui représente, pour le composé $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$, environ 60 % du signal de réduction dans la région « bas potentiel » (entre 3 et 2 V).

L'exploration du signal électrochimique à plus bas potentiel a été effectuée pour la forme ordonnée du spinelle $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ [20] dans deux conditions de régime différentes : au régime C/5 d'une part et dans des conditions d'équilibre OCV (Open Circuit Voltage). Au régime C/5, trois étapes de réduction sont observées (figure I.7) : les deux plateaux de potentiel précédemment décrits, situés à 2.8 et 2 V et impliquant au total la réduction de près de 1 Li^+ , ainsi qu'une étape de réduction supplémentaire entre 2 V et 1.2 V, impliquant la réduction de près de 0.4 Li^+ supplémentaires. On constate également que le matériau réduit n'est pas quantitativement oxydé.

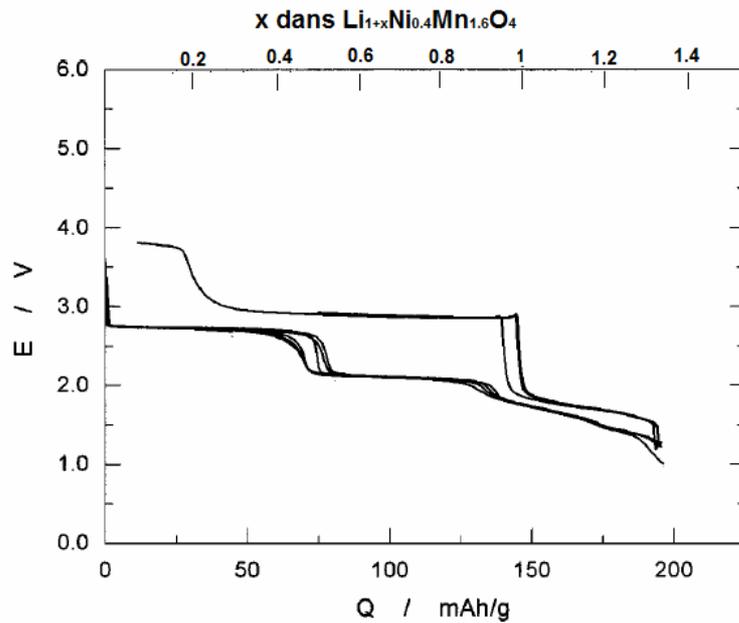


Figure I.7 : Courbe de réduction de $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (P4₃₃₂) entre 3.5 et 1.2 V, régime C/5 [20]

Dans des conditions d'équilibre OCV (Figure I.8), un seul plateau au lieu de deux est observé à 2.8 V (région I), qui implique la réduction d'1 Li^+ , ainsi qu'une seconde étape impliquant la réduction d'environ 0.5 ions Li^+ dans la région 1.9V/1.4V (région II). L'existence de l'étape à 2V peut donc s'expliquer par une limitation cinétique.

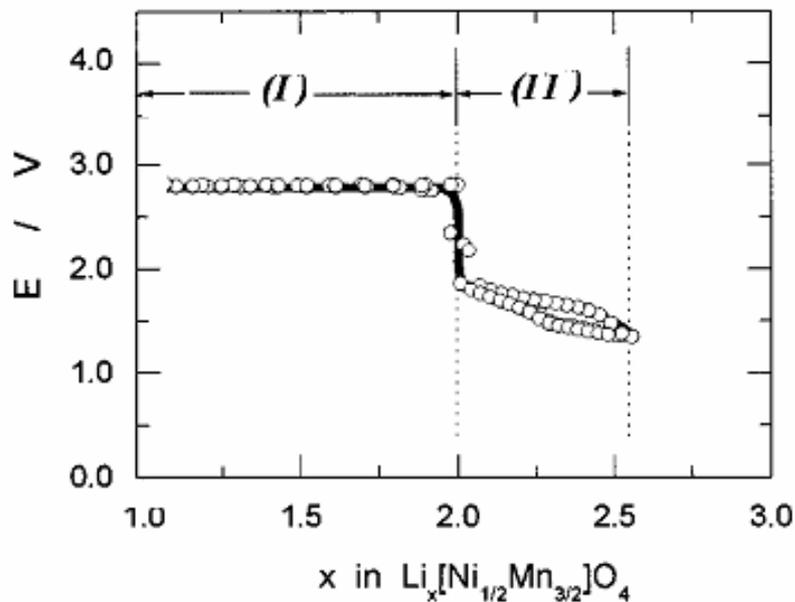


Figure I.8: Courbe de réduction (OCV) de $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ de structure ordonnée (P4₃₃₂) [20]

Au final, le processus de réduction dans la région 3V des spinelles substituées au nickel permet, au vu des bilans obtenus par les différents auteurs, d'insérer la quantité théorique de

lithium (proche de 1.4 dans le cas de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$) correspondant à la réduction quantitative des ions Mn^{4+} en ions Mn^{3+} . Cette réaction se fait en deux ou trois étapes, selon les conditions de courant. La première étape correspond à un (ou deux) plateaux de potentiel et implique l'insertion d'1 Li^+ . La seconde étape permet, en descendant à des potentiels plus bas (jusque 1.4 V), de réduire les 0.4 Mn^{4+} restants. Cette réaction n'est pas totalement réversible, notamment dans le domaine d'existence des plateaux entre 3.5 et 2 V.

Dans cette région de potentiel, les données en cyclage sur le composé $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ sont inexistantes. On ne dispose pas non plus d'une description précise des changements structuraux. *Tarascon et al* [19] évoquent seulement, et sans le montrer, une étude par DRX in situ réalisée sur la courbe de décharge de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ (figure I.6) qui aurait affiché, au niveau du premier plateau à 2.8V, l'existence d'une phase cubique dont la variation du paramètre de maille serait très faible. Au niveau du plateau à 2.2V, une nouvelle phase tétragonale, dont il ne précise pas les paramètres, serait apparue et coexisterait avec la phase cubique.

Le manque de données fournies dans le domaine « bas potentiel » sur le composé $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$, tant sur le plan électrochimique que structural, explique l'intérêt porté à l'étude de cette région de potentiel.

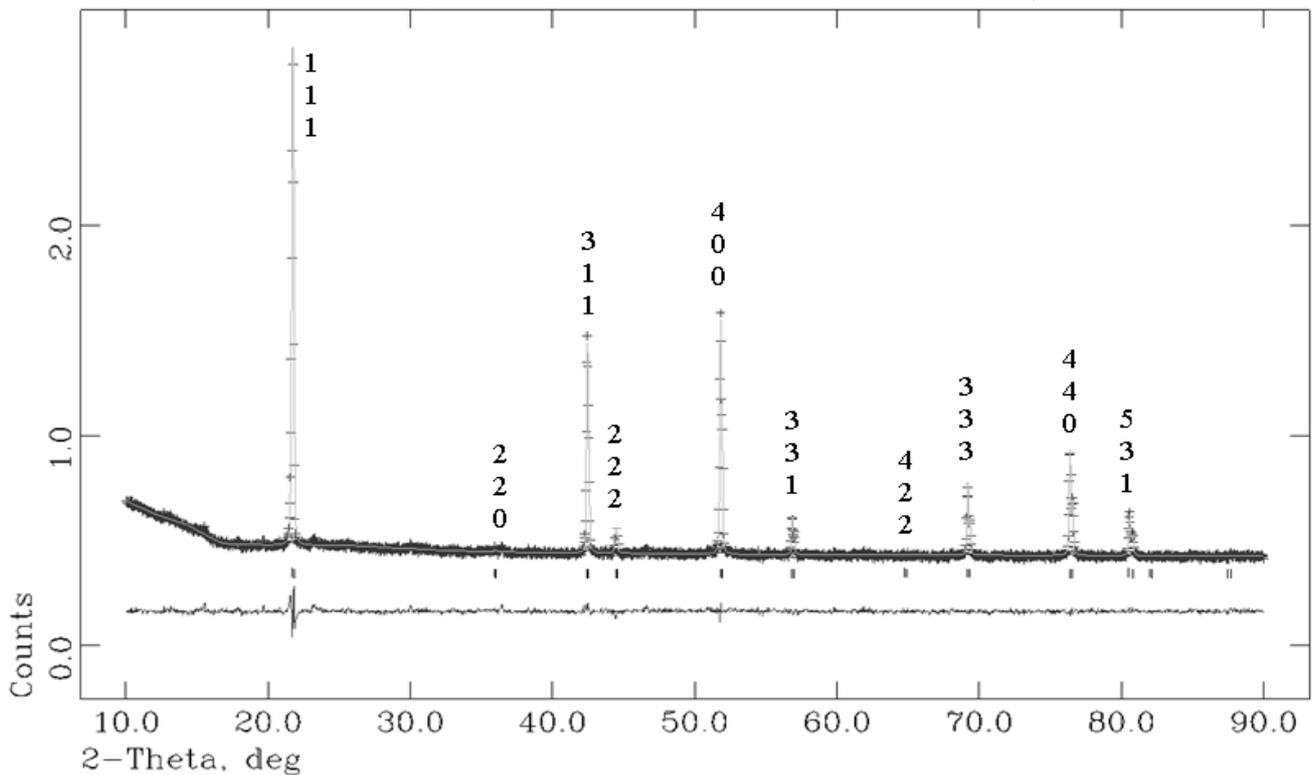
II. Résultats

II.1. Structure de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$

Les échantillons du composé lithié $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ sont fournis par le LITEN (CEA). La synthèse a été réalisée en mélangeant dans l'hexane des quantités stœchiométriques de carbonates de Nickel, de lithium et de manganèse avec un excès de Lithium. Le mélange a subi un traitement thermique à différentes températures (entre 600° et 920°) suivi d'une étape de refroidissement jusqu'à la température ambiante [6].

II.1.1. Diffraction des RX

Un affinement Rietveld a été réalisé sur le diagramme RX d'une poudre de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ (Figure II.1).



**Figure II.1 : Affinement Rietveld de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ ($Fd-3m$), $\text{Co } K_{\alpha 1} = 1.7890 \text{ \AA}$
 $R_{wp} = 1.72\%$, $R_p = 1.27\%$, $\chi^2 = 1.37$**

On vérifie que la structure de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ est décrite par une maille cubique de paramètre $a = 8.1762 \pm 0.0001 \text{ \AA}$ dans le groupe d'espace $Fd-3m$. Le volume de la maille cubique est $V = 546.598 \pm 0.02 \text{ \AA}^3$. On présente dans le tableau II.1 les indices hkl correspondant aux

différentes raies de diffraction, et dans le tableau II.2 le résultat de l'affinement. Les positions des atomes de Li, Ni, Mn et O, leur paramètre d'agitation thermique (U_{iso}) ainsi que leurs occupations sont renseignées dans le tableau II.3.

Tableau II.1 : Positions des raies de diffraction (2 θ) et distances réticulaires observées pour $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$, Co $K_{\alpha 1}=1.7890 \text{ \AA}$

hkl	2 θ (°)	d(\AA)
111	21.75	4.72
220	35.95	2.89
311	42.45	2.46
222	44.55	2.36
400	51.80	2.044
331	57.00	1.87
422	64.72	1.66
333	69.19	1.57
440	76.37	1.44
531	80.57	1.38

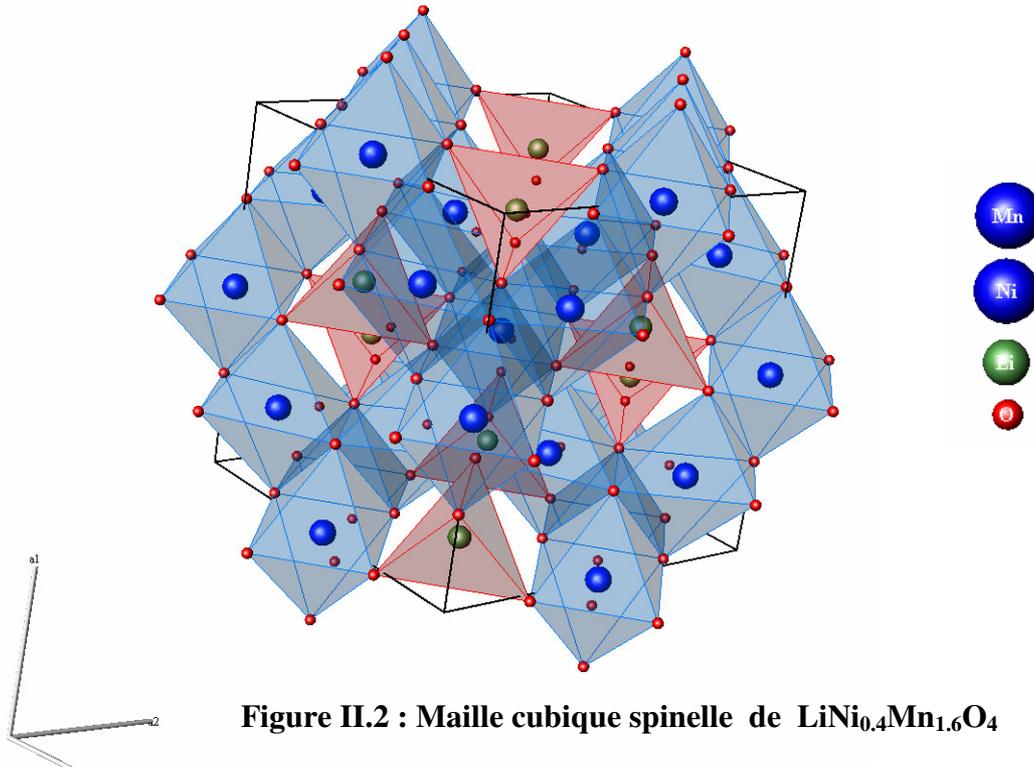
Tableau II.2 : Résultats de l'affinement de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ Fd-3m

a (\AA)	8.1762
V(\AA^3)	546.598
Rwp (%)	1.72
Rp(%)	1.27
χ^2	1.37
Nombre de variables	21

Tableau II.3 : Positions des atomes dans le groupe d'espace Fd-3m

Atomes	Positions de Wyckoff	x	y	z	U iso (\AA^2)	Occupation
Li	8a	1/8	1/8	1/8	0.005	1
Ni	16d	1/2	1/2	1/2	0.01185	0.2
Mn	16d	1/2	1/2	1/2	0.01185	0.8
O	32e	0.2633(3)	0.2633(3)	0.2633(3)	0.00156	1

A partir de ces résultats, une représentation de la maille cubique spinelle est donnée sur la figure II.2.



Cette figure met en évidence les sites tétraédriques occupés par le lithium et les sites octaédriques occupés par le Ni et le Mn. Les distances entre les différents atomes de la structure sont résumées dans le tableau II.4.

**Tableau II.4 : Longueurs des liaisons dans $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ (Fd-3m),
M=Ni ou Mn**

Liaison	Distance (Å)
Li-O	1.95
M-O	1.94
M-M	2.89

Les distances Mn-O et Mn-Mn sont plus courtes que dans LiMn_2O_4 (Mn-O=1.99 Å et Mn-Mn=2.91 Å) sans doute du fait de l'augmentation du taux de Mn^{4+} (1.4 au lieu de 1 Mn^{4+} /mole) caractérisé par un rayon ionique ($r=0.53$ Å) plus faible que celui de Mn^{3+} ($r=0.645$ Å).

II.1.2. Spectroscopie Raman

L'analyse détaillée par décompositions de bandes du spectre Raman du composé substitué au nickel (**figure II.3**) révèle 10 modes de vibration situés à 163, 220, 407, 487, 500, 513, 593, 613, 640 et 653 cm^{-1} .

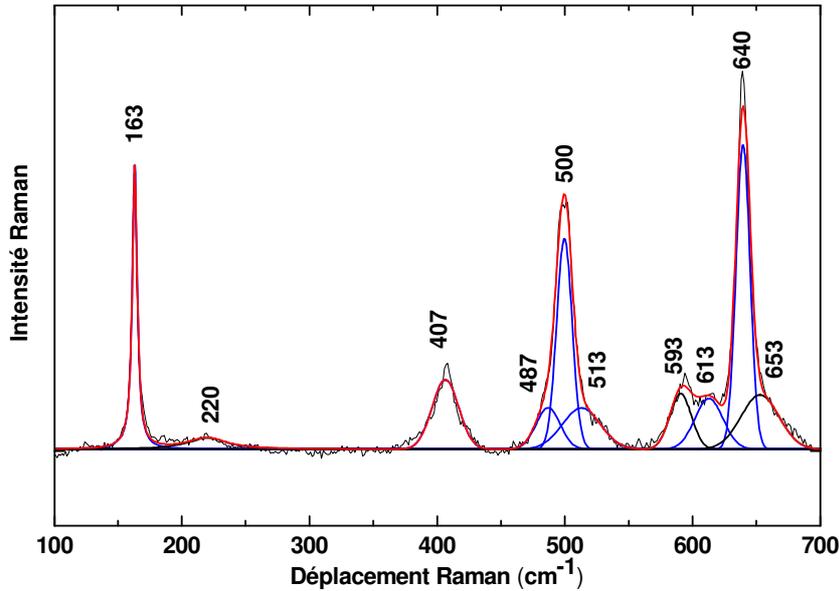


Figure II.3 : Décomposition de bandes du spectre Raman de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$

La comparaison des spectres Raman expérimentaux de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ et LiMn_2O_4 (**figure II.4**) montre des différences importantes. En particulier, l'introduction du nickel entraîne une augmentation du nombre de bandes de vibration et de l'intensité Raman de certains modes. Dans le groupe d'espace Fd-3m , la théorie des groupes prévoit de la même façon que pour LiMn_2O_4 cinq modes de vibration dans le groupe O_h ⁷ qui correspondent aux symétries A_{1g} , E_g , et 3T_{2g} . Un mode A_{1g} supplémentaire est observé dans le cas des spinelles contenant des ions Mn^{4+} (cf. chapitre III). On propose dans le tableau **II.5** et la **figure II.4** une attribution du spectre Raman de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ qui rend compte :

- (i) du dédoublement du mode A_{1g} (à 593 et 640 cm^{-1}) du à la présence de cations Mn^{3+} et Mn^{4+} ;
- (ii) de l'éclatement des modes $\text{T}_{2g}(\text{T})$, $\text{T}_{2g}(2)$ et A_{1g} en plusieurs composantes du fait de la présence de nickel en substitution partielle du manganèse dans la structure. Des vibrations spécifiques des liaisons Ni-O peuvent ainsi être identifiées à 500, 513 cm^{-1} et 613 cm^{-1} . Il n'est pas exclu également que le nickel participe à l'intensité importante du mode A_{1g} situé à 640 cm^{-1} .

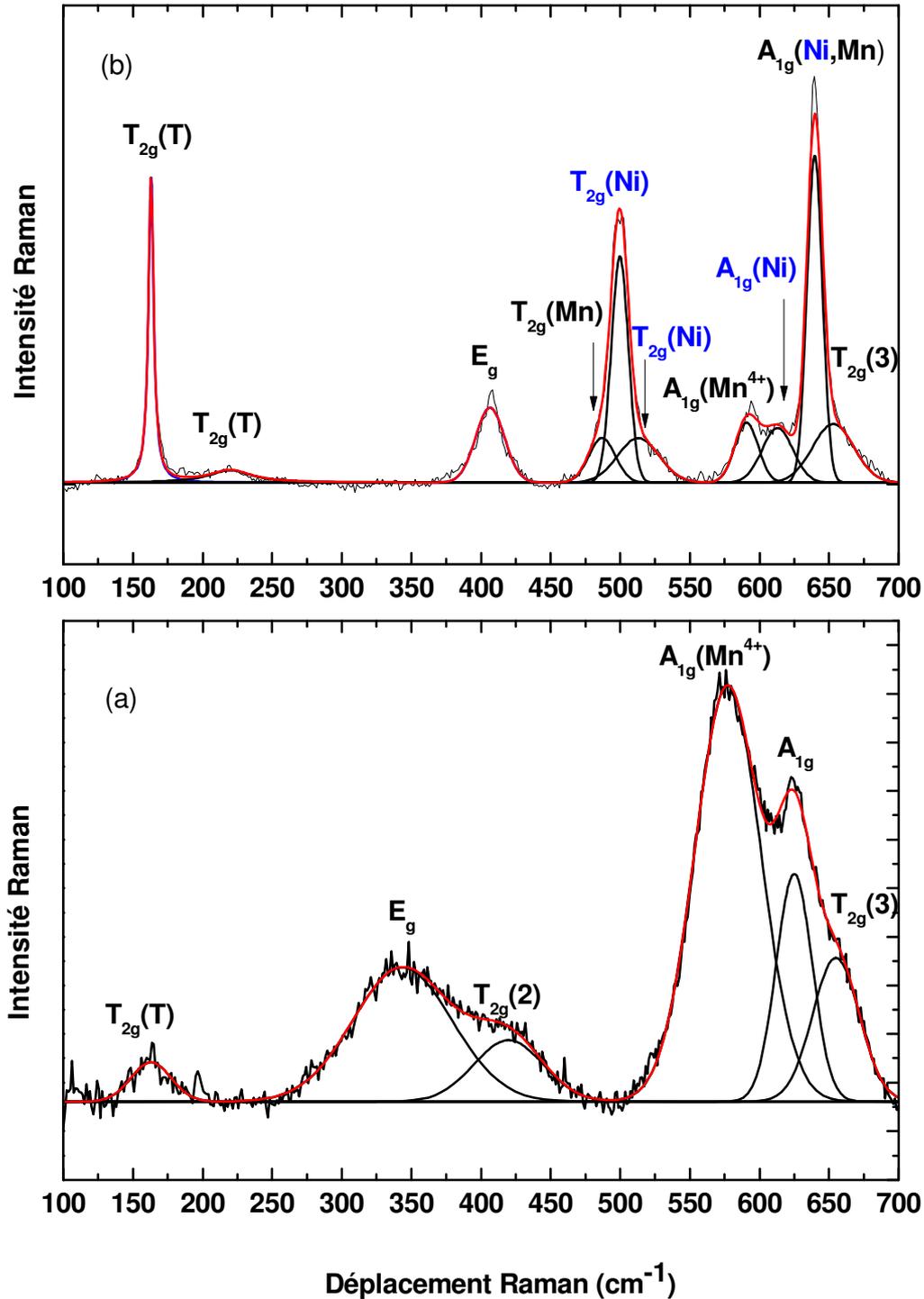


Figure II.4 : Spectres Raman de LiMn_2O_4 (a) et $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ (b) ainsi que les attributions proposées

On n'observe pas de dédoublement pour les modes E_g et $T_{2g}(3)$ situés à 407 et 653 cm^{-1} respectivement, et qui contiennent vraisemblablement dans leur enveloppe large les contributions des deux atomes métalliques.

Tableau II.5 : Attribution des modes Raman de LiMn_2O_4 et de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$. w : weak, m : medium, s : strong, vs: very strong, b :broad

Fréquence des bandes observées dans LiMn_2O_4 (cm^{-1})	Attribution de symétrie pour LiMn_2O_4	Fréquence des bandes observées dans $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ (cm^{-1})	Attribution de symétrie pour $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$
163w	$T_{2g}(T)$	163s ; 220w	$T_{2g}(T)$
342w	E_g	407b	E_g
421w	$T_{2g}(2)$	487m ; 500vs ; 513b	$T_{2g}(2)$
578s	A_{1g}	593m	A_{1g}
625s	A_{1g}	613m ; 640vs	A_{1g}
653m	$T_{2g}(3)$	653b	$T_{2g}(3)$

A notre connaissance, deux auteurs seulement [7, 21] proposent dans la littérature le spectre Raman de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$. Ces spectres n'ont pas été discutés en terme d'attribution des bandes observées aux symétries prévues par le calcul (A_{1g} , T_{2g} et E_g) et aux vibrations des atomes concernés (Ni-O, ou Mn-O, ou Li-O ...). Il n'existe pas non plus de calculs de dynamique de réseau ou de DFT. De plus, les spectres Raman publiés ne montrent pas le domaine basse fréquence au dessous de 300 cm^{-1} pour lequel deux modes sont observés.

L'étude bibliographique du composé $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ révèle quelques données Raman [7, 12, 13, 20, 22], qui concernent les deux formes ordonnée ($P4_332$) et désordonnée ($Fd-3m$). Le tableau II.6 résume les fréquences observées pour ces deux formes selon différents auteurs, mais aussi les tentatives d'attribution parfois proposées [7, 13, 22]. La tendance générale est l'augmentation du nombre de modes pour la forme ordonnée $P4_332$. En terme d'attribution, hormis celle du mode A_{1g} , vers 640 cm^{-1} , elles sont différentes d'un auteur à l'autre.

Tableau II.6 : Fréquences Raman des formes ordonnée et désordonnée de $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ et attributions proposées [7, 13, 22]

Julien [12]		Amatucci [22]			Ohzuku [20]	Strobel [13]		Wei [7]	
Ordonnée P4 ₃ 32	Désordonnée Fd-3m	Ordonnée P4 ₃ 32	Désordonnée Fd-3m	Attribution	Ordonnée P4 ₃ 32	Ordonnée P4 ₃ 32	Attribution	Désordonnée Fd-3m	Attribution
-	-	176	169		162	-		-	
202	-	-	-		219	-		-	
240	-	230	-		241	-		-	
327	355	-	-		324	-		-	
378	-	369	-		-	-		≈390	T2g(3)
407	395	407	407	T2g(1)	401	411	T2g(1)	≈403	Eg
495	496	500	500	T2g(2)	491	498,505	T2g(2)	≈490	T2g(2)
-	-	530	-		-				
595	582	591	591		587	580	T2g(3)	≈580	T2g(1)
611	605	606	606		604	600,610		-	
638	636	621	650	Alg	634	642	Alg	631	Alg

II.1.3. Microscopie Electronique à Balayage :

Nous avons réalisé des images MEB sur la poudre $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ pour connaître la taille des particules d'une part et vérifier leur cristallinité d'autre part. Une vue générale permet de constater la présence d'amas de particules. Ces amas ont une taille de 10 μm environ comme le montre la figure II.5

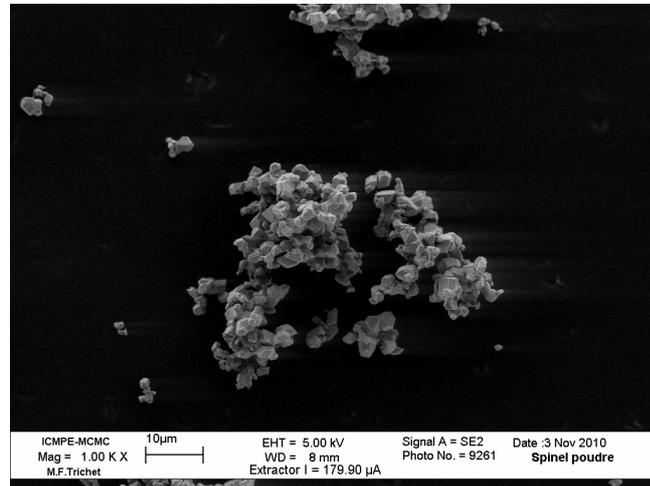


Figure II.5 : Cliché MEB d'un amas de particule de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$

Une vue plus spécifique permet de distinguer la présence de particules plus ou moins homogènes entre 0.5 et 2 μm . Ces particules sous forme de polyèdres montrent des cotés bien définis ce qui laisse penser que le matériau est bien cristallin (Figure II.6)

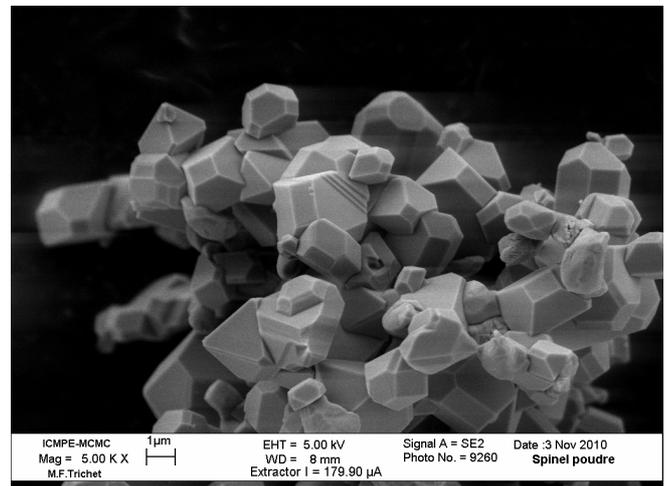
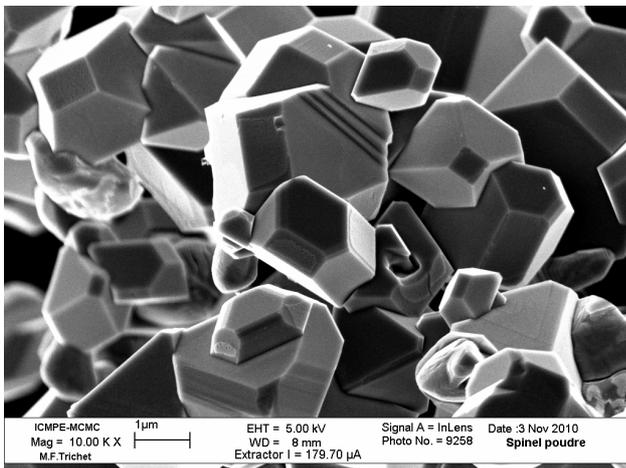


Figure II.6 : Cliché MEB d'une particule de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$

Patoux et al [6] confirment que les particules obtenues après la synthèse ont généralement deux modes de distribution, un mode typiquement autour de 10 μm et un autre autour de 100 μm . Le dernier correspond à une agglomération de particules de petites tailles. Le traitement de la poudre dans une solution aqueuse avec une agitation ultrasonique et un séchage à 400°

permet d'avoir uniformément des agglomérats de 10 μm . Cette dispersion des particules permet d'avoir une meilleure pénétration de l'électrolyte entre les particules actives et ainsi permet d'augmenter la réponse du courant. Ces résultats sont donc concordants avec nos observations

II.2- Caractérisation électrochimique de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$

II. 2. 1. Région 5V

Sur la figure II.7 ci-dessous, on représente les cinq premiers cycles de charge-décharge de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ obtenus pour un régime à C/5 entre 3.5-5V/Li⁺/Li dans un électrolyte liquide EC/DMC/LiPF₆.

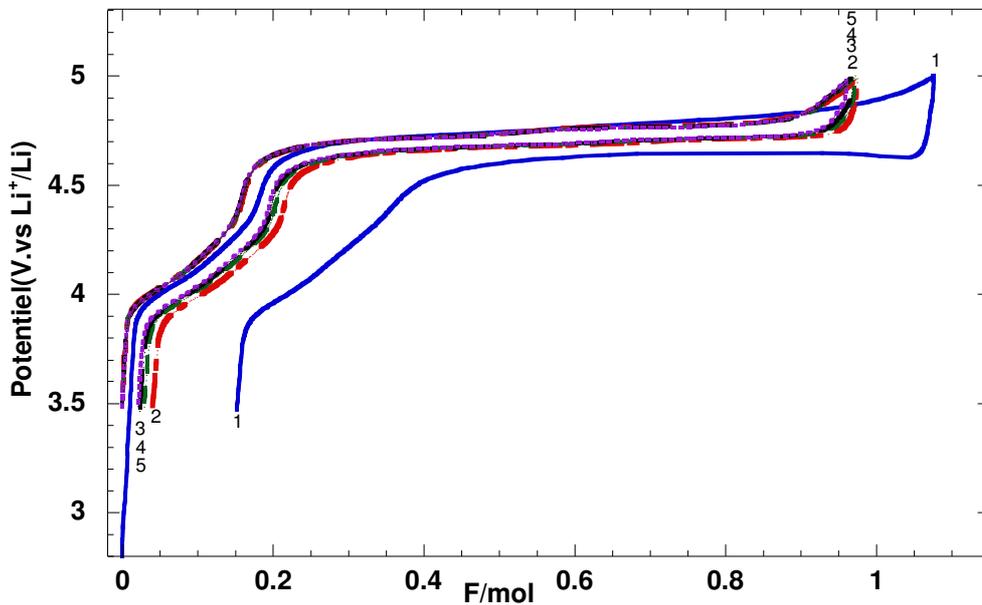


Figure II.7 : Cinq premiers cycles de charge-décharge de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ à C/5

On peut constater d'après cette figure qu'il existe deux régions de potentiel :

- une étape de faible amplitude vers 4 V caractérisée par une forme en S associée à un bilan faradique d'environ 0.2F/mol.
- une étape principale située vers 4.7-4.8 V caractérisée par l'existence d'un quasi plateau de potentiel associé à un bilan faradique d'environ 0.8F/mol.

Si l'on se réfère au comportement électrochimique du matériau parent LiMn_2O_4 , on peut dire que la 1^{ère} région vers 4 V correspond au couple $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Par conséquent, l'apparition

d'une nouvelle région de potentiel vers 4.7-4.8V est attribuée à l'oxydation du système du Nickel.

L'examen de l'agrandissement du plateau de potentiel vers 4.7-4.8 V est représenté sur la figure II.8 et il permet de distinguer qu'il existe deux plateaux de potentiel situés pour le premier vers 4.72 V et pour le deuxième vers 4.77 V.

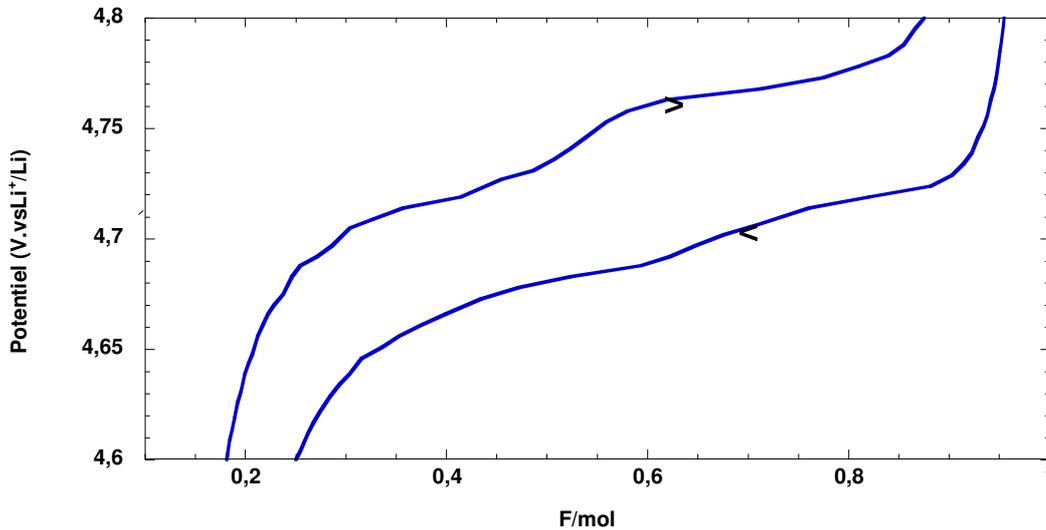


Figure II.8 : Agrandissement de la région 4.7-4.8 V de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ au 3^{ème} cycle à C/5

On retient donc que l'extraction d'une mole de lithium (147mAh/g) du composé $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ ou encore $\text{LiNi}_{0.4}(\text{II})\text{Mn}_{0.2}^{(\text{III})}\text{Mn}_{1.4}^{(\text{IV})}\text{O}_4$ s'accompagne de l'oxydation de 0.2 moles de Mn^{+3} qui correspond au plateau vers 4V et de 0.4 moles de Ni^{+2} qui correspondent aux deux plateaux 4.72 et 4.77 relatifs à l'oxydation $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ et $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ respectivement. Ainsi 20% de la charge est due à l'oxydation du Mn^{3+} en Mn^{4+} et les 80% restants sont dus à l'oxydation du Ni^{2+} en Ni^{4+} .

Par ailleurs, on remarque sur la figure II.7 que la capacité en première charge est de 1.08 F/mol. D'autre part, la première décharge fait apparaître une capacité réversible de 0.92 F/mol. Par conséquent, le bilan en première oxydation intègre probablement une contribution supplémentaire comme la décomposition électrolytique sur le matériau cathodique avec formation de SEI [16-18].

Les valeurs de capacité obtenues sur les 10 premiers cycles (tableau II.7) indiquent que dès le second cycle, la capacité réversible est de l'ordre de 0.95 F/mole, soit ≈ 140 mAh/g.

Tableau II.7 : Variation de la capacité en charge, décharge et la perte irréversible avec le nombre de cycles de $\text{LiNi}_{0,4}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$ à C/5

N° cycle	x charge (F/mol)	x décharge (F/mol)	x irréversible (F/mol)
1	1.08	0.92	0.16
3	0.97	0.94	0.03
5	0.96	0.94	0.02
10	0.96	0.95	0.01

Le voltammogramme réalisé à une vitesse de balayage de $50 \mu\text{V/s}$ après 3 cycles entre 3.1 et 5.1 V/ Li^+/Li est représenté sur la figure II.9. Ce voltammogramme confirme les deux étapes principales d'oxydation avec la présence de deux pics I et II situés respectivement à 4.03 et 4.83 V associés aux étapes de réduction à 4 V et 4.6 V. La réduction est quantitative. On peut distinguer deux étapes au sein du pic d'oxydation II, aux potentiels de pics 4.78 et 4.83 V.

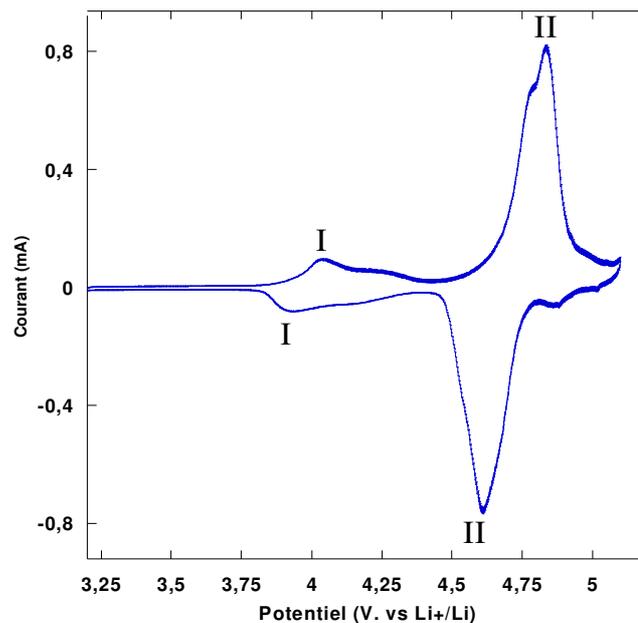


Figure II.9 : Voltammogramme de $\text{LiNi}_{0,4}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$ à $50 \mu\text{V/s}$

L'effet de la densité de courant sur la capacité obtenue et la tenue en cyclage a été également étudié. Sur la figure II.10, on représente les courbes obtenues au 3^{ème} cycle pour les régimes C/2, C/5 C/10 et C/20. La capacité récupérée en 3^{ème} charge aux différents régimes est indiquée dans le tableau II.8. Les courbes de cyclage obtenues à ces différents régimes sont présentées sur la figure II.11. L'évolution de la capacité spécifique en fonction du nombre de cycles est présentée sur la figure II.12.

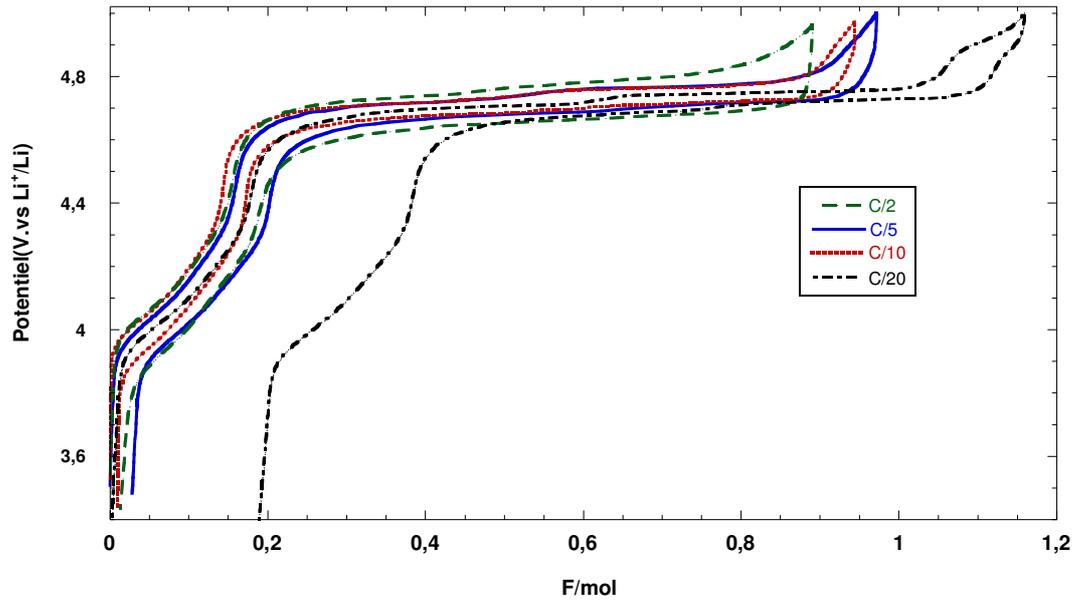


Figure II.10 : Courbes de charge-décharge au 3^{ème} cycle à différents régimes

Tableau II.8 : Capacité récupérée au 3^{ème} cycle pour les régimes C/2, C/5, C/10 et C/20

Régime	x 3 ^{ème} charge	Capacité 3 ^{ème} charge (mAh/g)	x 3 ^{ème} décharge	Capacité 3 ^{ème} décharge (mAh/g)	Efficacité coulombique (%)
C/2	0.89	131	0.87	128	98%
C/5	0.97	143	0.94	138	97%
C/10	0.94	138	0.93	137	99%
C/20	1.15	168	0.97	143	85%

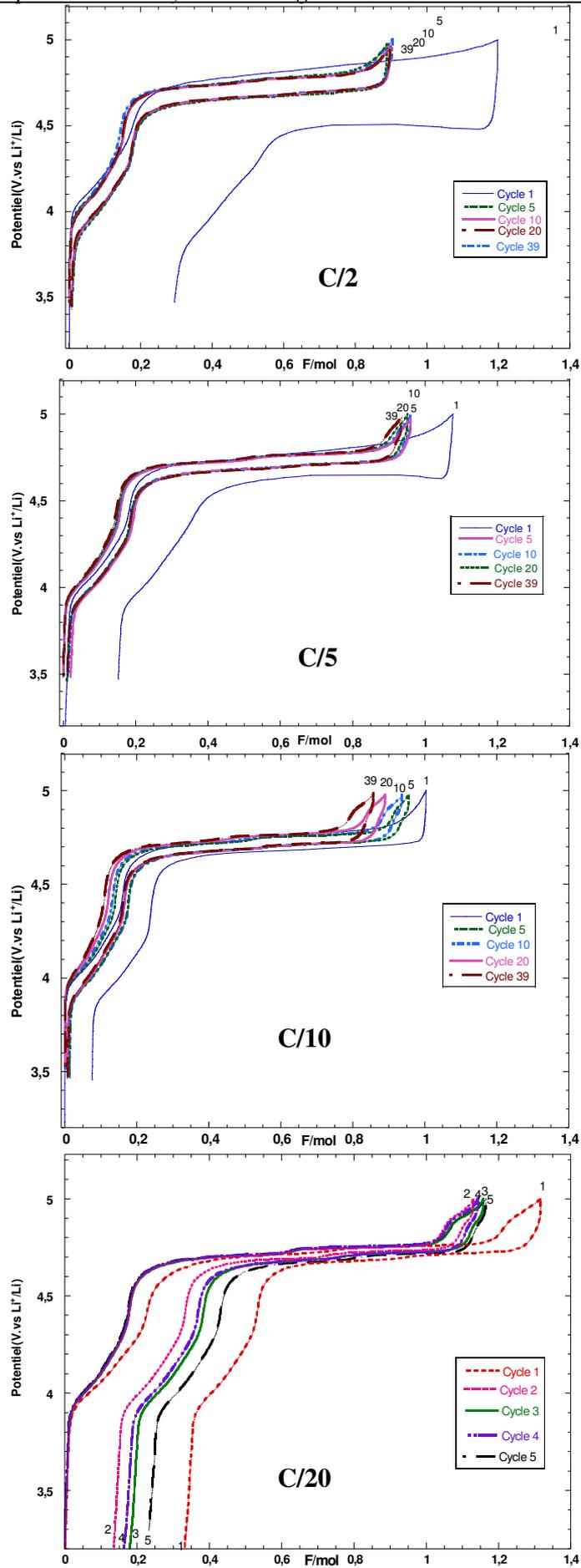


Figure II.11 : Courbes de cyclages pour les régimes C/2, C/5, C/10 et C/20

On note sur la figure **II.10** une très faible polarisation des courbes de charge-décharge (d'environ 0.1V) quel que soit le régime, ce qui laisse supposer une cinétique de diffusion élevée du lithium. Il n'y a pas d'influence notable de la densité de courant car on récupère en décharge 143 mAh/g à C/20, 138 mAh/g à C/10 et C/5 et encore 128 mAh/g à C/2. Des travaux antérieurs [6] confortent ce résultat.

En terme de cyclages (figures **II.11** et **II.12**), le régime à C/20 fournit des capacités en décharge d'une moyenne de 144 mAh/g proche de la capacité théorique sur quatre cycles. L'intérêt de ce matériau est illustré sur la figure **II.12** où l'on dispose, quel que soit le régime, d'une bonne stabilité de la capacité sur au moins 50 cycles.

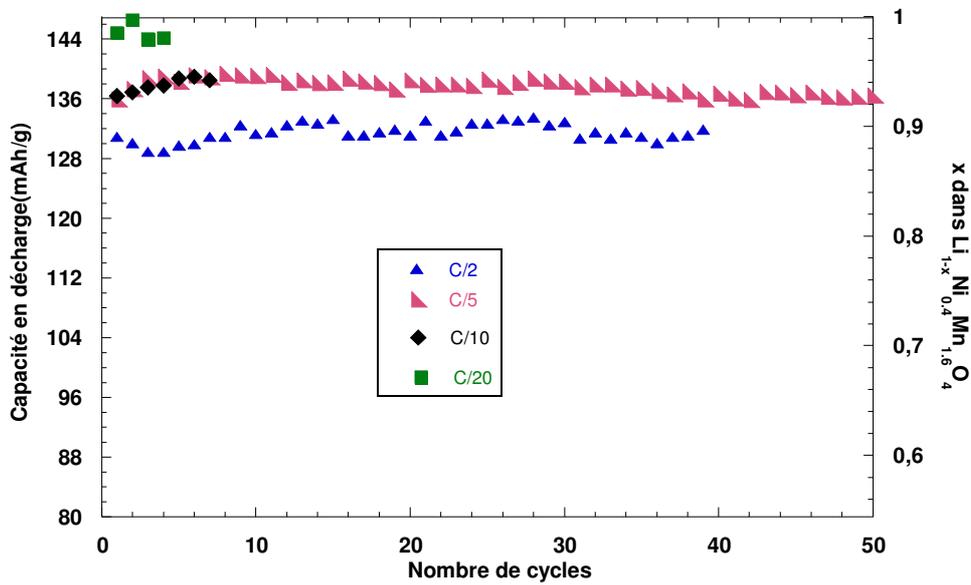


Figure II.12 : Capacités en décharge selon les régimes C/2, C/5, C/10 et C/20

II. 2. 2. Région 3V :

La signature électrochimique de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ dans la région 3V est représentée sur la figure II.13 en fonction de la profondeur de décharge pour un régime de C/5.

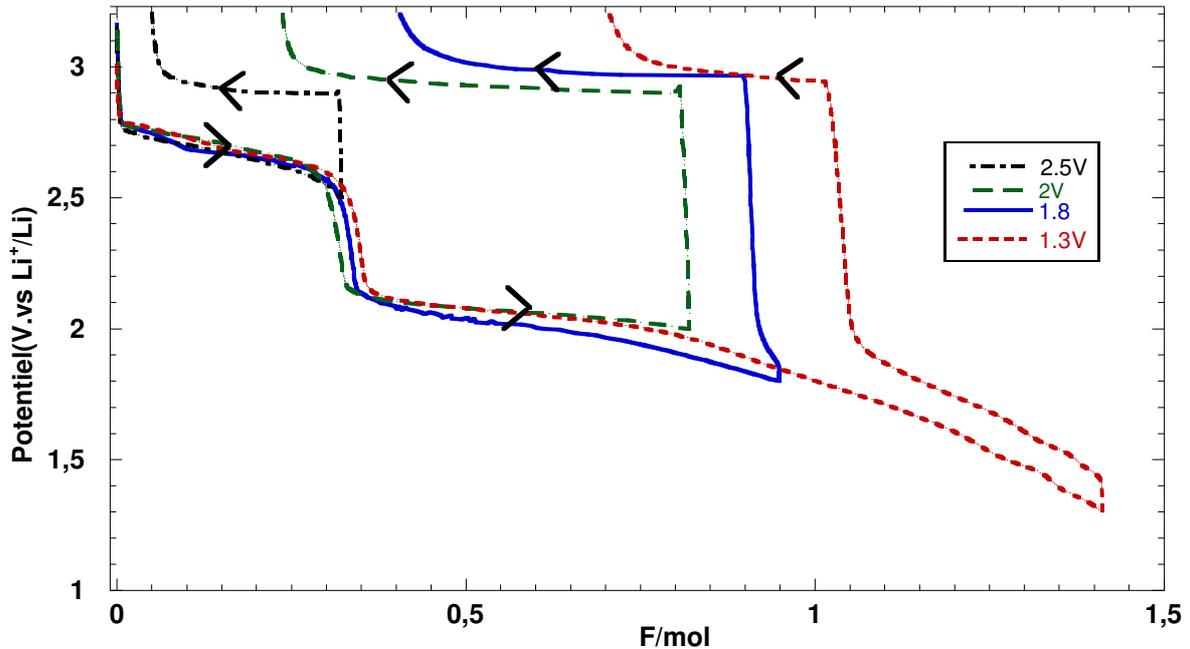


Figure II.13 : Effet de la profondeur de décharge sur l'allure de la courbe électrochimique de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$, régime C/5

On note la présence de deux étapes à 2.7 V et 2 V en réduction et un bilan faradique total de 1.4 F/mol , cohérent avec le nombre de mole de Mn^{4+} susceptibles d'être réduit. On observe l'existence d'une étape d'oxydation unique à 3V, qui est également décrite dans la littérature pour ce composé [19] mais avec une rechargeabilité moindre, de 57% pour la borne d'arrêt de 2 V contre 68 % dans le cas présent. On remarque aussi que la rechargeabilité diminue avec l'augmentation de la profondeur de décharge (de 85% à 2.5 V à 51 % à 1.3 V). L'allure générale de la décharge et de la charge est identique à celle connue pour le composé plus riche en nickel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ [20].

L'influence du régime sur l'allure de la courbe électrochimique de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ dans la région 3V a également été étudiée. On représente sur la figure II.14 le premier cycle obtenu sous différents régimes (C, C/5, C/10, C/40 et C/100) appliqués entre 3.2 et 1.8 V. Cette étude révèle une plus grande sensibilité de ce composé dans cette région de potentiel par rapport à la région 5V.

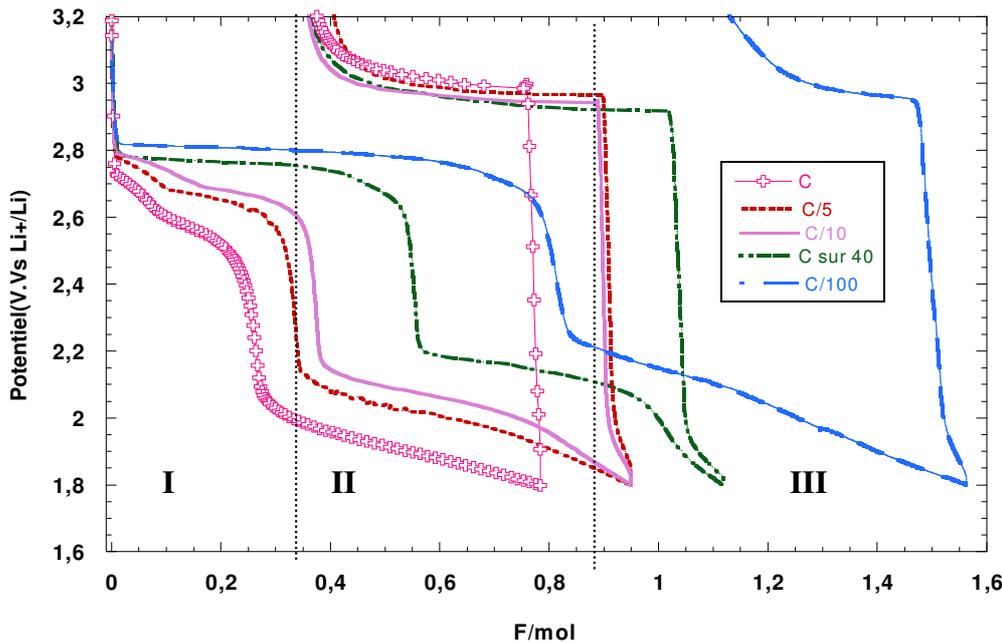


Figure II.14 : Effet du régime sur l'allure de la courbe électrochimique de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ entre 3.2 et 1.8 V

On remarque d'abord que la courbe à C/100 présente le plateau de potentiel le plus large vers 2.8 V qui correspond à l'insertion d'environ 0.9 F/mol (région I-II). Par la suite, le potentiel chute brusquement jusqu'à 2.2 et continue à diminuer jusqu'à 1.8 V et correspond à un bilan faradique total de 1.56 F/mol (région III). On note toutefois une grande irréversibilité du processus d'oxydation. Lorsque le régime augmente, on note l'apparition systématique du plateau de potentiel vers 2.2 V, dans la région II, qui polarise beaucoup.

Par analogie avec la courbe d'OCV du composé $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ de *Ohzuku et al* (Conf. Figure I.9), décrite par deux régions caractérisées par un plateau vers 2.8 V jusqu'à la composition $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ puis par un potentiel décroissant jusqu'à $\text{Li}_{2.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, on peut dire que la courbe obtenue à C/100 est proche de l'équilibre. Des raisons cinétiques expliquent donc la disparition du plateau vers 2.2 V observée pour des régimes plus forts. A faible régime, les étapes I et II fusionnent en une seule étape située à 2.8 V qui engage l'insertion de près de 1 F/mol. L'insertion de plus de 1F/mol, dans la région III, se déroule à un potentiel décroissant. *Park et al* [23] mentionnent également sur la phase $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ le fort impact du régime sur les capacités et l'expliquent par une cinétique de diffusion du lithium très lente.

La tenue en cyclage a été étudiée en fonction de la profondeur de décharge (bornes d'arrêt inférieures de 2.5 ; 2 ; 1.8 et 1.3 V). On représente sur la figure **II.15** quelques cycles pour chaque domaine de potentiel.

Les bornes inférieures de 2.5 ; 2 ; 1.8 et 1.3 V correspondent respectivement à des bilans faradiques croissants en 1^{ère} décharge, égaux à 0.32 ; 0.81 ; 0.94 et 1.4 F/mol. Par ailleurs, on remarque que dans tous les cas, le 1^{er} cycle est différent des autres dans la mesure où sa capacité irréversible est très importante : 0.05 F/mol pour la borne à 2.5 V, 0.23 F/mol pour la borne à 2V, 0.4 F/mol pour la borne à 1.8 V et 0.7 F/mol pour la borne à 1.3 V. On passe effectivement (figure **II.15**) de 15% de perte irréversible pour la borne à 2.5 V à 50% pour la borne à 1.3 V. Ainsi, la perte de capacité la plus importante est observée pour la profondeur de décharge la plus importante, celle à 1.3 V.

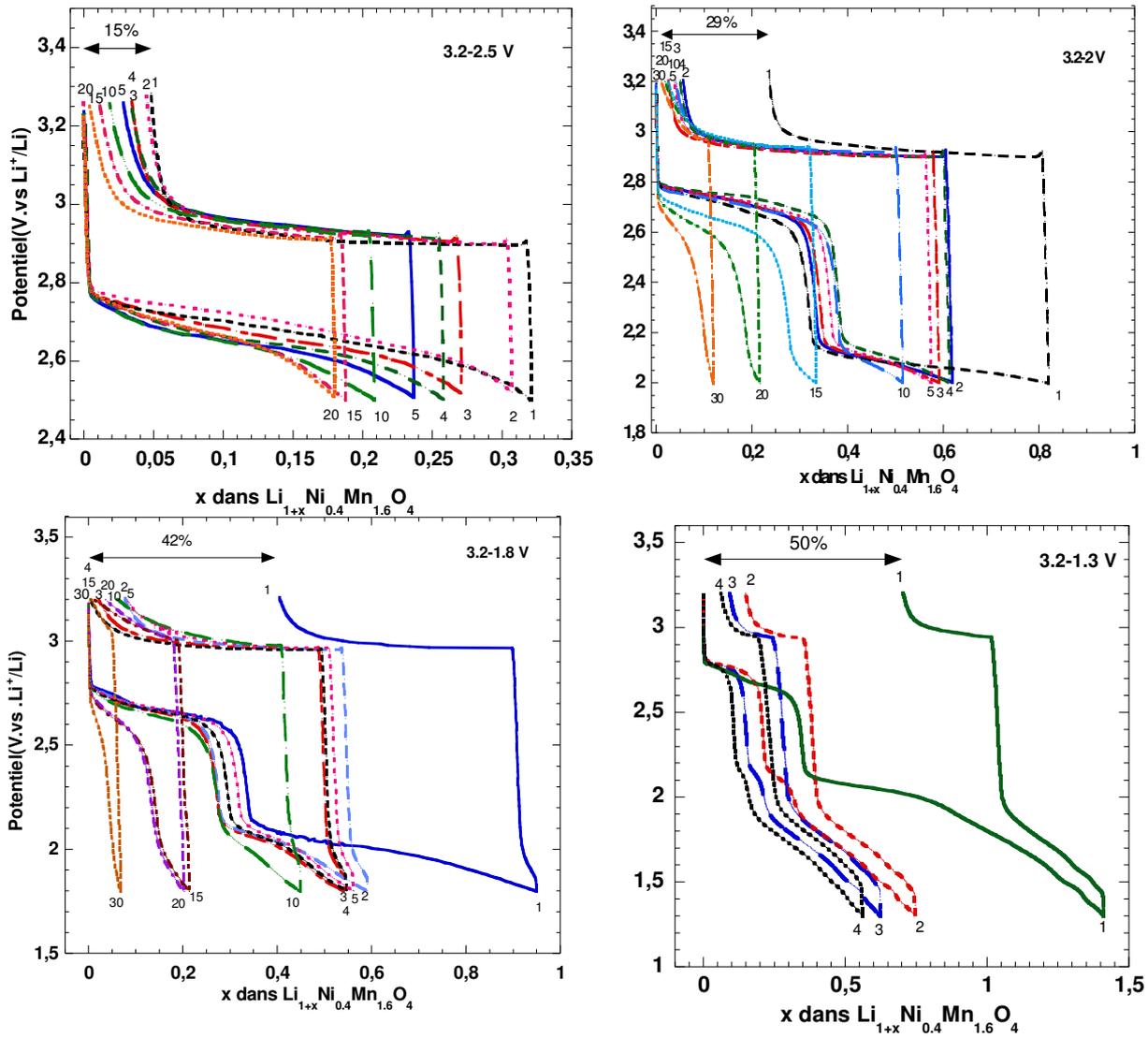


Figure II.15 : Cycles galvanostatiques de décharge-charge de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ en fonction de la profondeur de décharge (régime C/5)

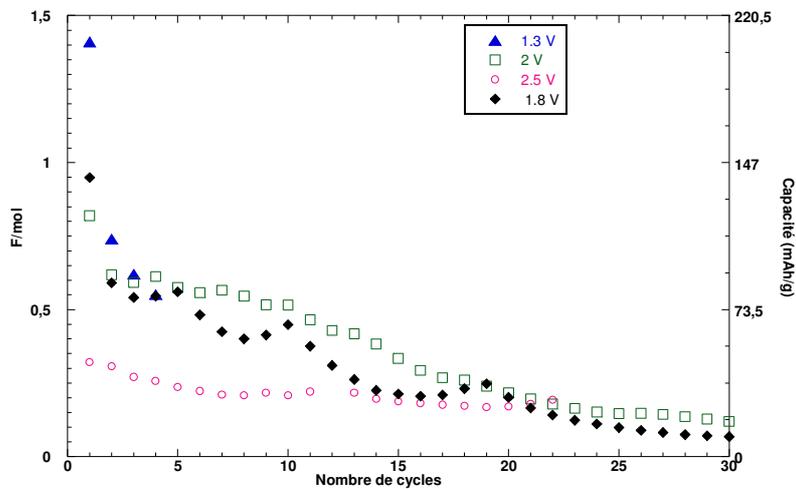


Figure II.16 : Evolution de la capacité spécifique à C/5 de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ en fonction de la borne d'arrêt inférieure

L'évolution de la capacité en décharge en fonction du nombre de cycles pour les différentes profondeurs de décharge étudiées est illustrée sur la figure II.16.

Dans tous les cas, aucune stabilité de capacité spécifique n'est obtenue, les meilleurs résultats étant obtenus pour la borne à 2 V avec une capacité de 75 mAh/g stable sur une dizaine de cycles qui décroît ensuite rapidement.

A présent, il est important aussi de savoir si, pour une profondeur de décharge donnée, l'effet du régime influe ou non sur les capacités récupérées en cyclages. Pour étudier cet aspect, on a appliqué différents régimes à savoir les régimes C, C/5, C/10 et C/40 entre 3.2 et 1.8 V (figure II.17).

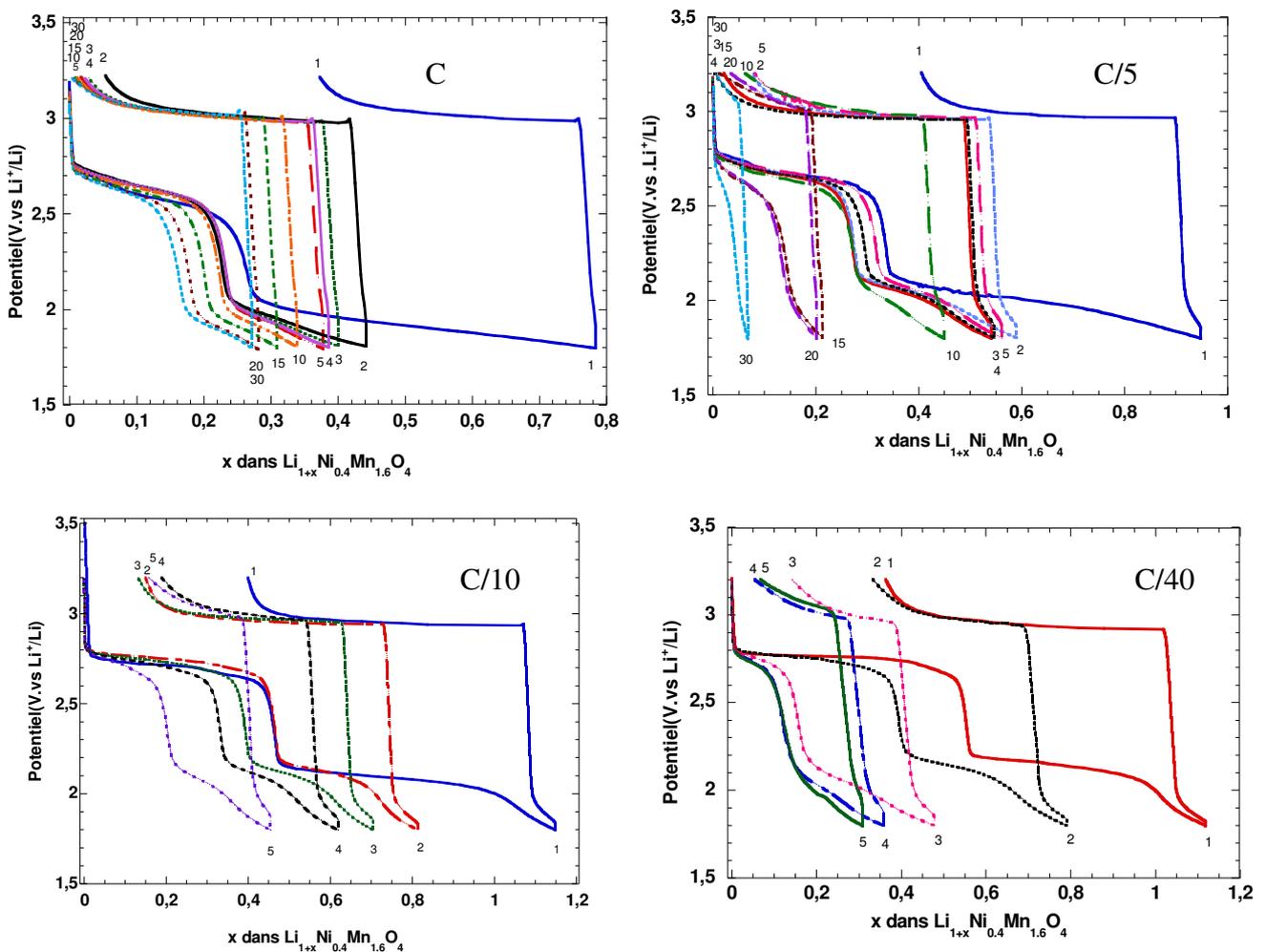


Figure II.17 : Courbes de cyclages de $\text{LiNi}_{0,4}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$ entre 3.2 et 1.8V aux régimes C, C/5, C/10 et C/40

Les régimes lents permettent, comme constaté précédemment, de récupérer des capacités élevées en décharges au premier cycle.

La tenue en cyclage présentée sur la figure **II.18** montre que le régime C permet d'obtenir des cyclages stables sur 40 cycles, avec une capacité en 2^{ème} décharge de 64mAh/g (0.44 F/mol) et en 40^{ème} décharge de 45 mAh/g (0.32 F/mol), soit une perte de 27 %, en comparaison avec le régime C/40 qui affiche respectivement une capacité en 2^{ème} et 40^{ème} décharge de 117 mAh/g (0.8F/mol) et 6 mAh/g (0.04 F/mol) soit une perte de 95%.

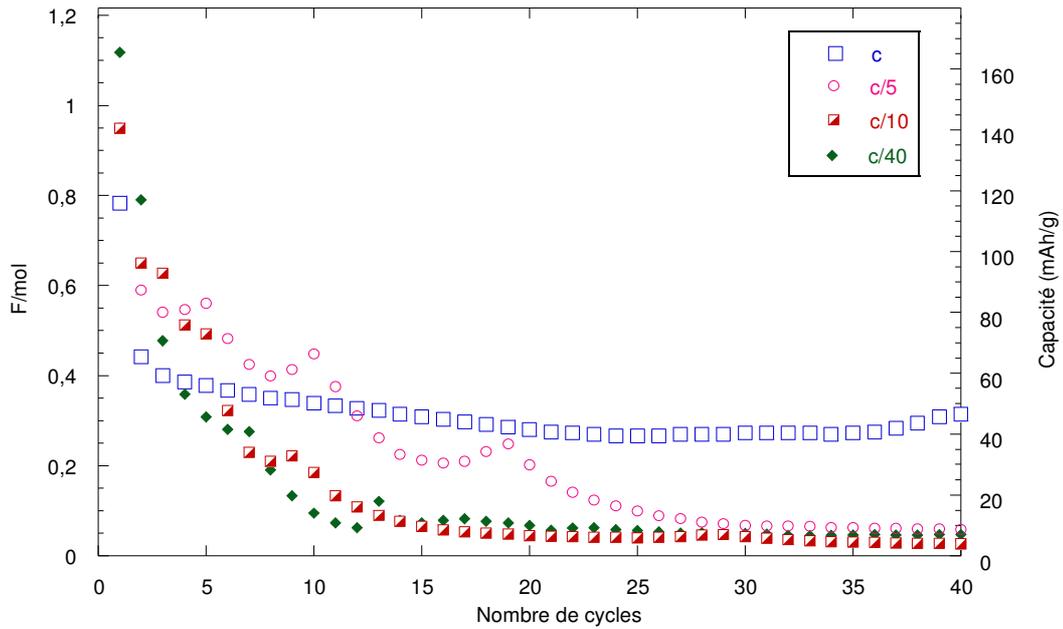


Figure II.18: Tenue en cyclage de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ entre 3.2 et 1.8V en fonction des régimes C, C/5, C/10 et C/40

II.3. Etude des changements structuraux en fonctionnement dans la région 5V

On réalise dans ce qui suit l'étude structurale du composé $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ au cours de l'insertion/désinsertion du lithium par diffraction des Rayons X et spectroscopie Raman.

On présentera tout d'abord l'étude structurale faite au 3^{ème} cycle en charge et en décharge, exempt du phénomène d'oxydation de l'électrolyte. Il s'agit d'un cycle typique de fonctionnement de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ caractérisé par une charge quantitative ($x=0.97$) et un rendement charge/décharge proche de 100%. Le cas du premier cycle pour lequel intervient l'oxydation partielle de l'électrolyte sera traité dans un second temps. Enfin, le phénomène d'autodécharge sera étudié sur le plan électrochimique et structural.

II.3.1. Etude structurale pendant le 3^{ème} cycle de charge-décharge

a. Etude par diffraction des RX

Les taux de charge suivants dans $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ ont été étudiés : $x = 0$; 0,1 ; 0,25 ; 0,32 ; 0,44 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,73 ; 0,8 ; 0,95 et 0,97. En décharge, les compositions $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ avec $x = 0,25$; 0,5 et 0,87 et 0,97 ont été étudiées.

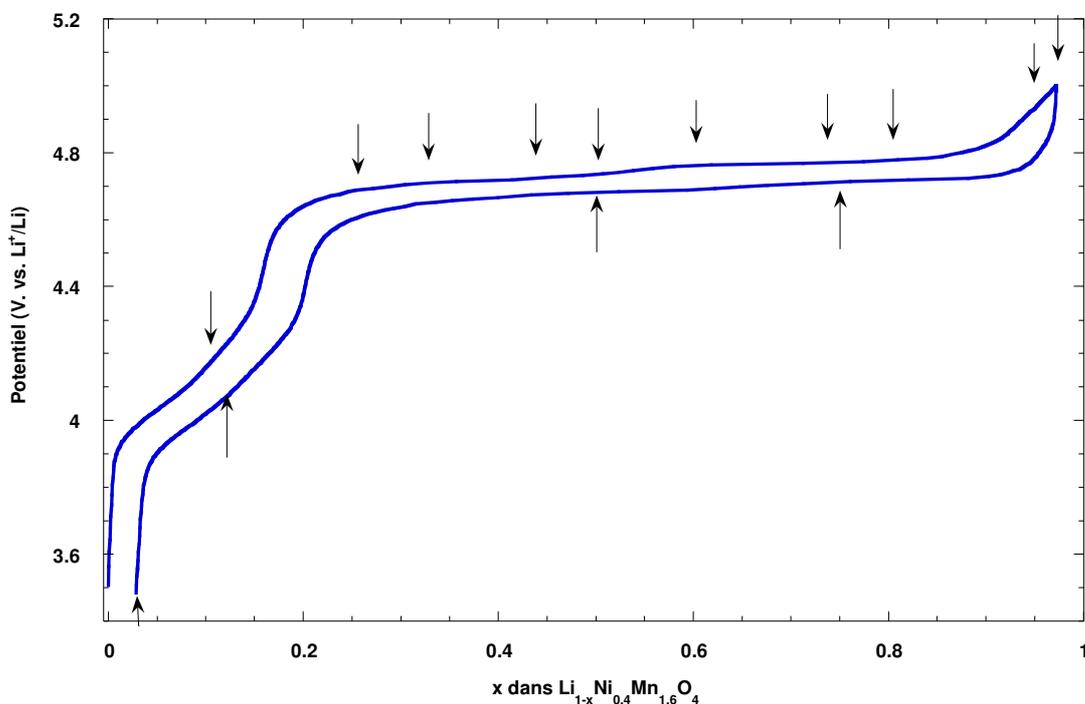


Figure II.19 : Courbes typiques de charge-décharge de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ entre 3.4 et 5 V (régime C/10). Les flèches indiquent les compositions étudiées en diffraction des RX et spectroscopie Raman

*** Etude structurale pendant la charge**

Les diagrammes RX obtenus pour les différentes compositions $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ sont représentés sur la figure **II.20**. Pour $x = 0$, les raies de diffraction peuvent être indexées selon une maille cubique de paramètre $a = 8.17 \text{ \AA}$. La figure **II.21** présente un agrandissement dans la région des raies 311 et 111 qui permet de constater que jusqu'à $x=0.44$, les raies sont symétriques et inchangées en position. Pour $x = 0.5$, les raies 311 et 111 sont moins symétriques au niveau des plus grands angles, suggérant l'existence d'un autre système de cette stoechiométrie. Pour $x = 0.6$, pour chacune des raies 111 et 311 on peut clairement distinguer deux raies proches en position. Pour $x = 0.73$, les raies 111 et 311 présentent un éclatement en trois composantes. Ensuite à partir du point 0.8 et jusqu'à la fin de la charge, on observe deux composantes pour les raies 311 et 111 qui traduisent un biphasage.

La figure **II.22** montre les décompositions des raies 111, 311 et 400 réalisées pour les points $x = 0.6$ et 0.8 , qui permettent de mieux se rendre compte de ces évolutions. La figure **II.23** présente l'évolution du paramètre de maille a avec x . On distingue ainsi l'existence de trois phases cubiques pendant la charge. La première phase cubique **S1** est observée jusqu'à la composition point $x = 0.73$, avec un paramètre de maille a qui se contracte légèrement de **8.17 à 8.14 \AA**. A partir de $x=0.5$, on observe l'apparition d'une deuxième phase cubique **S2** qui coexiste avec la phase **S1** et reste présente jusqu'à la fin de la charge, avec un paramètre de maille a plus faible, compris entre **8.12 et 8.08 \AA**. Enfin, pour $x = 0.73$, une troisième phase cubique **S3** apparaît, qui coexiste avec la phase cubique intermédiaire **S2** jusqu'à la fin de la charge. Une contraction du paramètre de maille a est encore observée ($a \sim \mathbf{8.02-8.03 \AA}$). Ainsi, le composé $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ présente deux transitions de phases successives pendant le processus de charge vers deux phases de symétrie cubique présentant à chaque fois une contraction du paramètre de maille, et réparties comme suit :

$0 < x \leq 0.44$: Phase cubique 1

$0.5 \leq x < 0.73$: Phase cubique 1 + Phase cubique 2

$x = 0.73$: Phase cubique 1 + Phase cubique 2 + Phase cubique 3

$0.8 \leq x \leq 0.97$: Phase cubique 2 + Phase cubique 3

Ces résultats sont les premiers à notre connaissance en ce qui concerne le composé $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$. On peut cependant les comparer à ceux rapportés pour le composé très proche $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

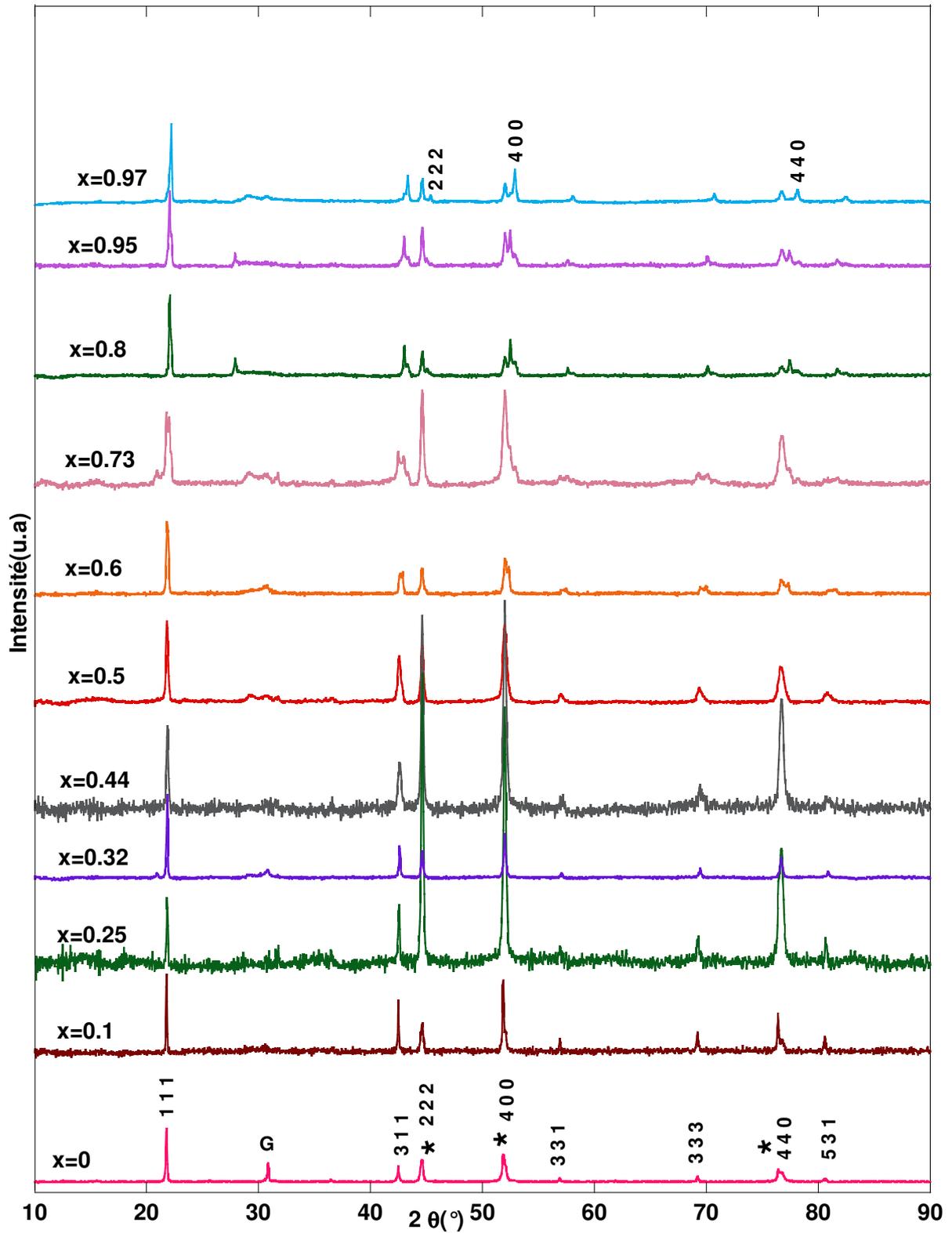


Figure II.20 : Diagrammes RX de $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ en 3^{ème} charge, G : Graphite, * : Grille en Aluminium

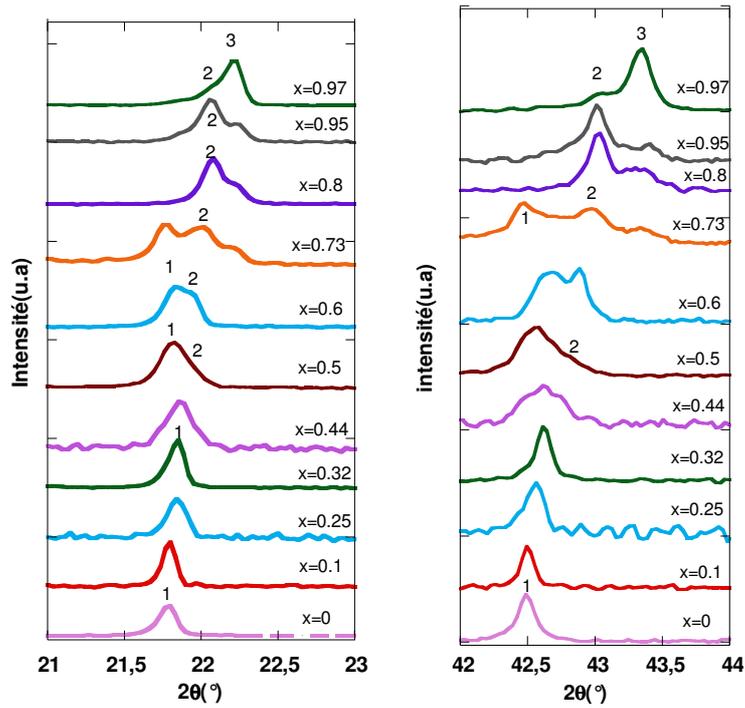


Figure II.21 : Evolution des raies 111 et 311 de $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ en 3^{ème} charge

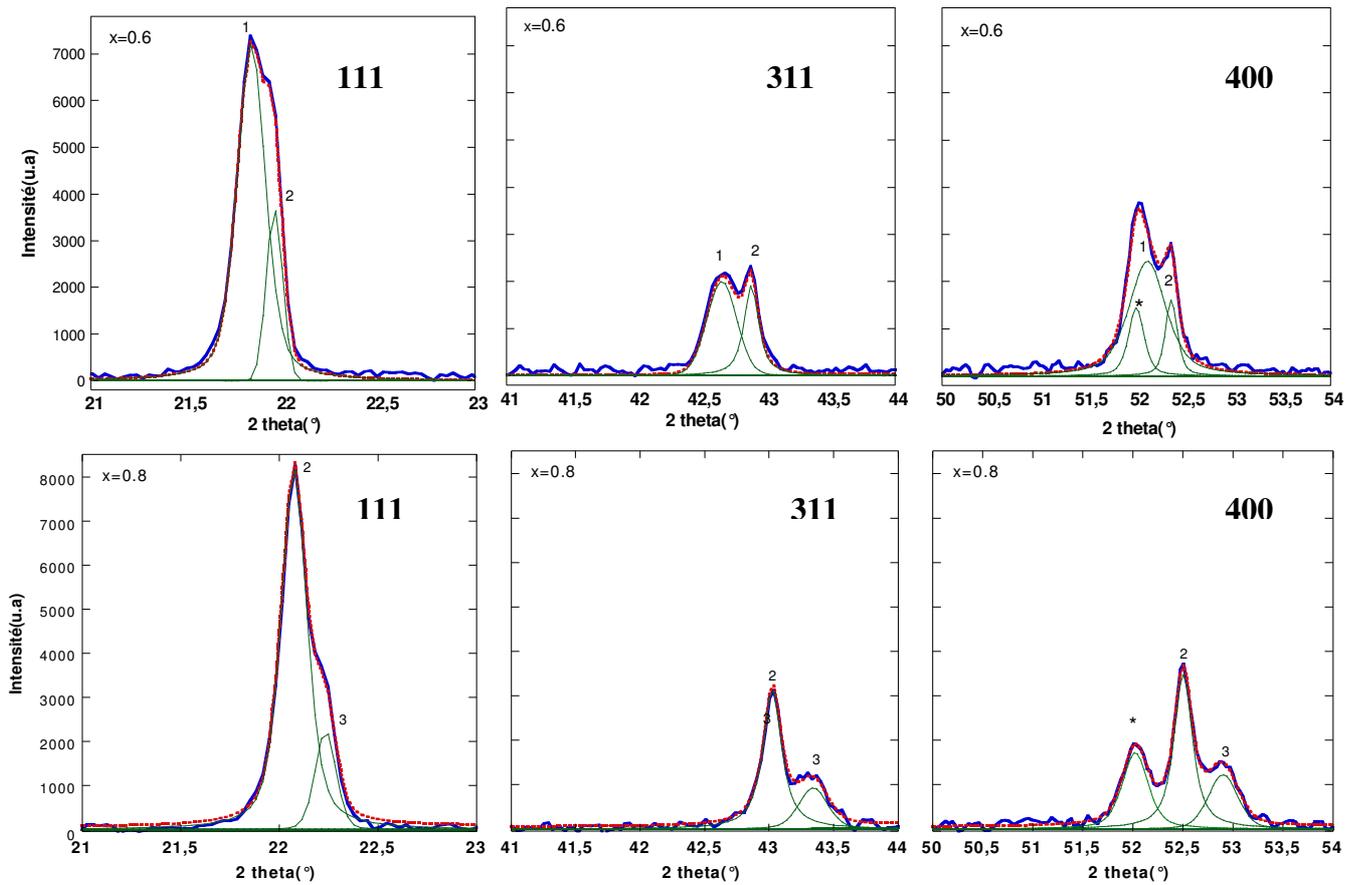


Figure II.22 : Raies 111, 311, 400 de $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$, $x=0.6$ et 0.8 (* : Grille)

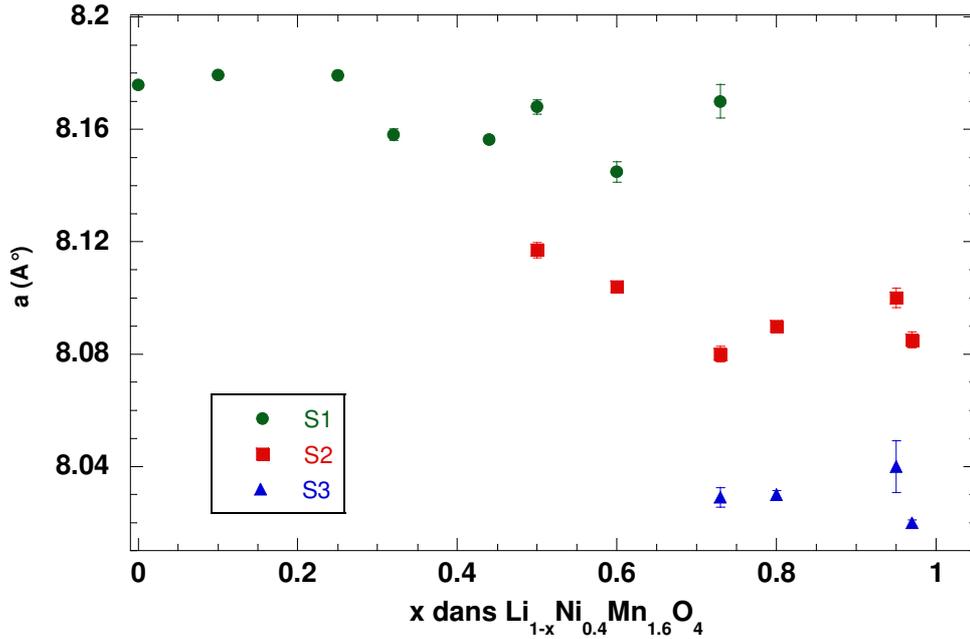


Figure II.23 : Evolution du paramètre de maille cubique de $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ en 3ème charge

D'une manière générale, l'existence de trois phases a été observée [9, 20, 22, 24] pour la phase $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ordonnée avec les paramètres de maille suivants : 8.177; 8.090 et 8.005 Å. Ces paramètres ne varient pas dans leur domaine d'existence. La deuxième phase apparaît cependant beaucoup plus tôt en comparaison avec nos essais, elle se situe en début de charge c'est-à-dire vers environ 20-25% de charge. D'autre part, les travaux de Kanamura [15] sur la phase désordonnée $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ décrivent une diminution continue du paramètre de maille de 8.17 à 8.08 Å suivie d'une transition vers une nouvelle phase cubique de paramètre 8 Å pour $x = 0.75$ qui coexiste avec la phase initiale pour cette composition et subsiste seule jusque la fin de la charge. A la différence de notre travail, l'existence d'une phase cubique intermédiaire n'a pas été observée. Selon *Amatucci et al* [22] et *Mukerjee et al* [25], une phase intermédiaire est observée pour la forme $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ désordonnée.

Concernant l'origine de ces phases, qu'il s'agisse de deux ou trois phases, *Kim et al* [24], supposent que la migration des cations Mn au sein de la structure durant l'oxydation du Ni^{2+} en Ni^{3+} , donne lieu à l'émergence de ces nouvelles phases tout en conservant la structure cubique, si on considère que la migration est réversible. L'auteur s'appuie sur une étude antérieure de *Tarascon et al* qui rapportent que le Mn migre réversiblement entre les sites 16c et 16d durant l'extraction du lithium dans la structure Fd-3m de $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ [26, 27]. Selon

Amatucci et al [22], l'existence des trois phases est liée à la présence des trois espèces du nickel : Ni^{2+} , Ni^{3+} et Ni^{4+} .

***Etude structurale pendant la décharge**

Quatre compositions $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ ont été étudiées. Un point en début de décharge ($x = 0.25$), en milieu de décharge ($x = 0.5$) et en fin de décharge ($x = 0.87$ et $x = 0.97$). Le point de fin de charge $\text{Li}_{0.03}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ est également représenté. On note que la structure cubique est conservée pendant la décharge. Néanmoins, l'analyse des raies les plus importantes 311 et 111 (Figure II.24) montre un déplacement des raies vers les plus petits angles en partant du bas vers le haut (sens de la réduction). Ceci traduit une expansion du paramètre a lorsque le lithium est réinséré dans la structure cubique.

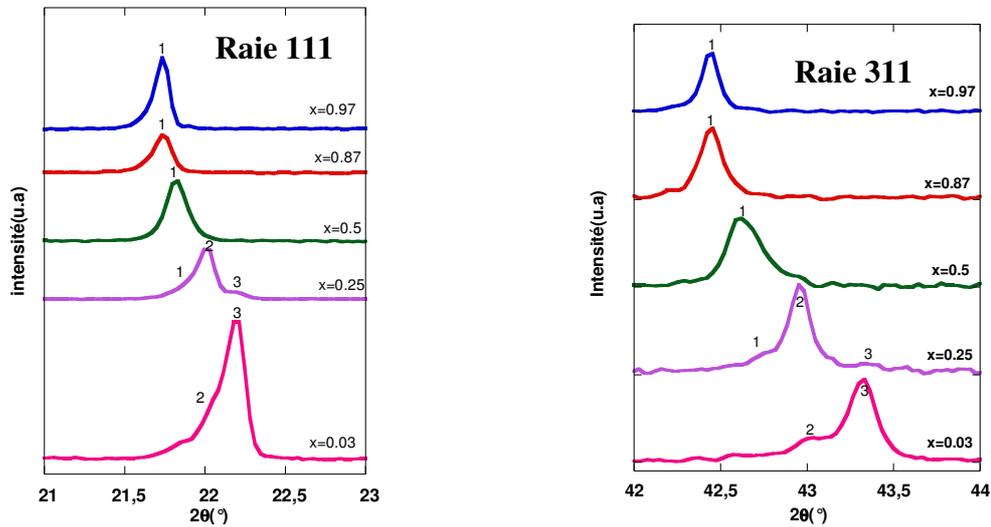


Figure II.24 : Evolution des raies 111 et 311 en 3^{ème} décharge de $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$

L'évolution des paramètres de maille des phases cubiques produites en charge et en décharge en fonction de la quantité de Li^+ extraite dans $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ (échelle des x inférieure) et de la quantité de Li^+ insérée dans $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ (échelle des x supérieure) est représentée sur la figure II.25. Pour $x = 0.25$, on peut distinguer la présence des trois phases cubiques S1, S2 et S3. Les paramètres de maille calculés pour ces trois phases sont respectivement de 8.16 ; 8.1 et 8.03 Å. Ces valeurs concordent avec les valeurs trouvées en charge pour le point $x=0.73$ dans $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$. Pour $x = 0.5$, une phase unique du type S1 est observée, de paramètre de maille 8.15 Å. La fin de la décharge est caractérisée par un paramètre de maille de 8.18 Å proche de la valeur initiale. Cette réversibilité structurale pour le composé $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$,

bien que suggérée par de nombreux auteurs compte tenue de la parenté avec le composé $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ [22] n'avait jamais été démontrée auparavant.

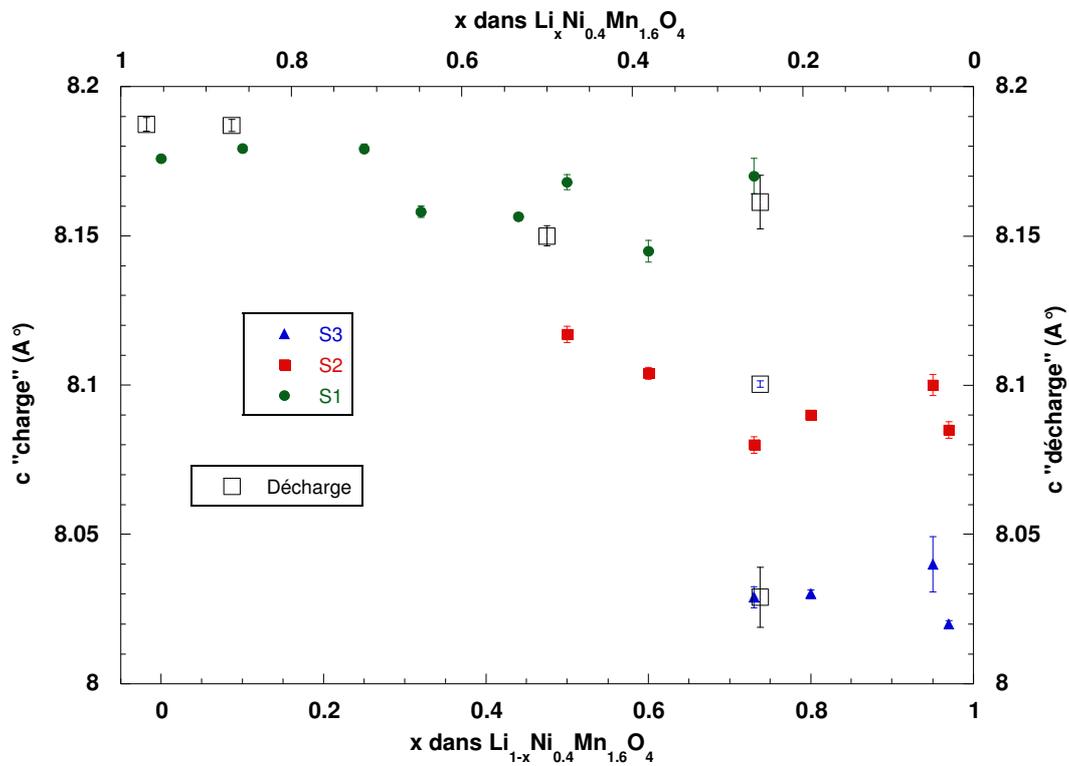


Figure II.25 : Evolution des paramètres de maille de $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ et $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ pendant un cycle de charge décharge

b. Etude par spectroscopie Raman

On étudie dans cette partie les changements structuraux du composé spinelle $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ en mettant en œuvre la spectroscopie Raman.

Les spectres Raman ont été enregistrés en dispositif *ex situ*, sur les électrodes ayant effectué deux cycles préalables de charge-décharge, et ayant été précédemment caractérisées par DRX. Un filtre optique permettant de réduire la puissance du rayonnement incident à une valeur de l'ordre de quelques microwatts a été utilisé. Des objectifs $\times 100$ et $\times 50$ ont été utilisés, qui permettent de collecter le signal sur une surface de l'ordre de 1 à 5 μm^2 . Les temps d'acquisition sont de l'ordre de 5 à 30 min. Pour chaque électrode, 10 spectres sont enregistrés en différents points de la surface de l'échantillon, et dans tous les cas une bonne homogénéité de la signature vibrationnelle est constatée.

* Etude structurale pendant la charge

Sur la figure **II.26** sont représentés les spectres Raman des électrodes $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.97$) dans la gamme de nombre d'onde 100-750 cm^{-1} . On constate une modification importante du profil du spectre Raman pendant la charge. Cependant, ces variations n'interviennent pas dès le début du processus d'oxydation. En effet, le spectre Raman du composé initial, qui présente des modes principaux à 163, 220 (modes $T_{2g}(\text{T})$), 407 (mode E_g) 500, 513 (modes $T_{2g}(\text{Ni}^{2+})$), 593 (mode $A_{1g}(\text{Mn}^{4+})$), 613 (mode $A_{1g}(\text{Ni}^{2+})$), 640 (mode $A_{1g}(\text{Mn}^{3+}, \text{Ni}^{2+})$), et 653 cm^{-1} (mode $T_{2g}(\text{Mn}, \text{Ni})$), est conservé jusqu'au taux de charge $x = 0.25$.

Dans la région basse et moyenne fréquence, les modes $T_{2g}(\text{T})$ (163 cm^{-1} et 220 cm^{-1}) et E_g (407 cm^{-1}) sont conservés jusque $x = 0.85$. C'est en toute fin de charge (pour $x \geq 0.85$) que les modes à 220 cm^{-1} et 407 cm^{-1} disparaissent et qu'on note un éclatement du mode à 163 cm^{-1} en deux composantes (163/170 cm^{-1}). Il semble donc que ces modes basse fréquence, qui impliquent probablement des vibrations des ions lithium, sont affectés dès lors que l'extraction du lithium dans le composé devient quantitative. L'interprétation de ces variations spectrales complexes doit faire appel à des calculs de dynamique de réseau.

Dans la région des modes de vibration des liaisons (Ni, Mn)-O (modes T_{2g} et A_{1g} compris entre 450 et 700 cm^{-1}), le profil spectral est modifié à partir de la composition $x=0.32$. Par exemple, on observe sur la figure **II.26** que le mode intense $T_{2g}(\text{Ni})$ situé à 500 cm^{-1} disparaît progressivement dans le domaine de composition $0.32 \leq x \leq 0.73$. Le second mode intense

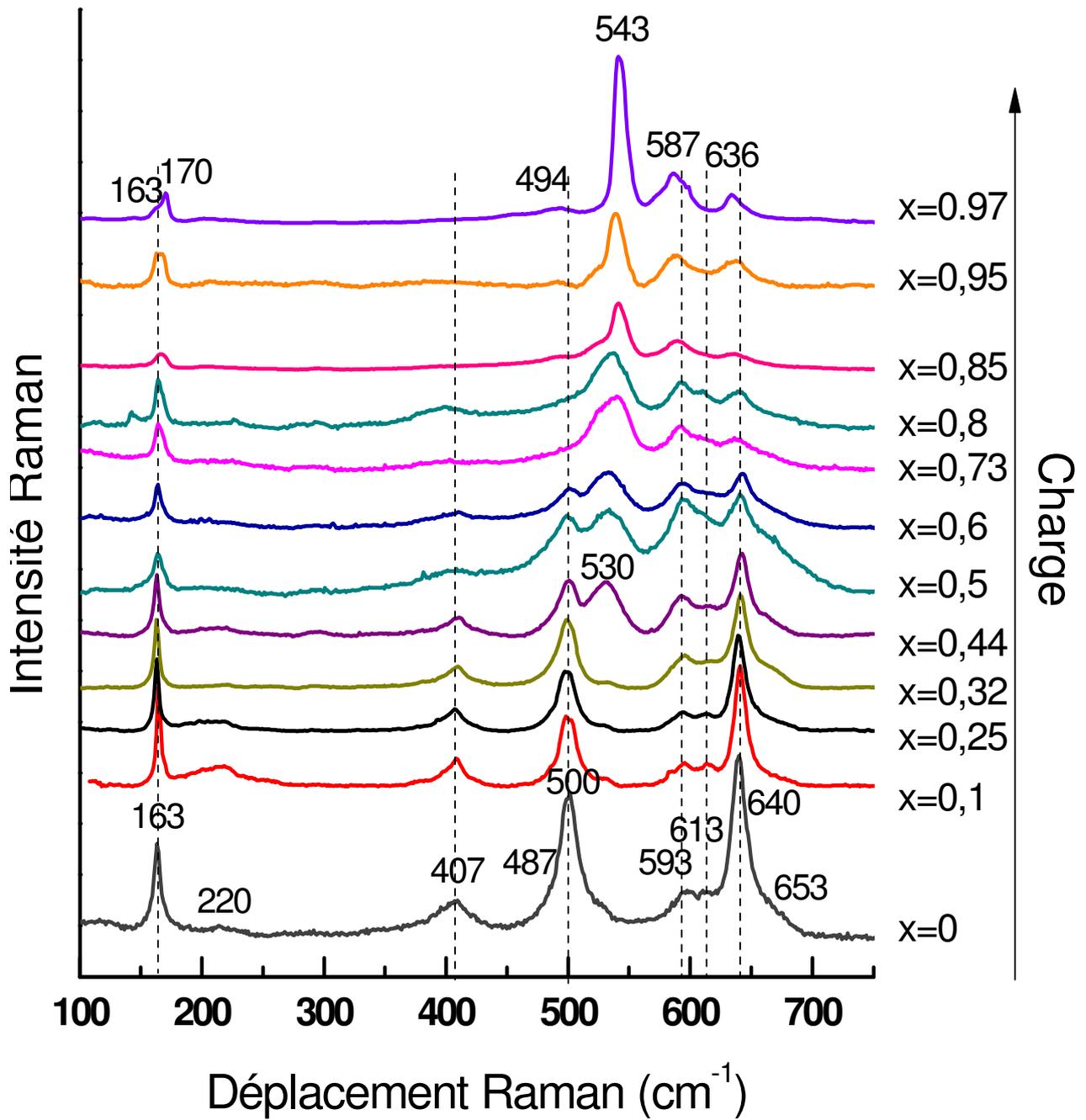


Figure II. 26 : Spectres Raman obtenus pour des électrodes $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ en 3^{ème} charge au régime C/10 dans la région de potentiel 3.2/4.5 V vs. Li^+/Li , $\lambda=632$ nm

$A_{1g}(\text{Mn,Ni})$ situé à 640 cm^{-1} décroît fortement en intensité et se déplace vers les plus faibles nombres d'onde (640 à 636 cm^{-1}). Les modes $A_{1g}(\text{Ni})$ et $T_{2g}(3)$, situés respectivement à 613 cm^{-1} et 653 cm^{-1} , disparaissent en fin de charge alors que de nouveaux modes font leur apparition : un premier mode à 530 cm^{-1} pour la composition $x = 0.32$ et un second mode vers 543 cm^{-1} pour le taux de charge $x = 0.73$ qui augmente progressivement d'intensité au détriment du mode à 530 cm^{-1} tout au long de la fin du processus de charge. Enfin, le mode $A_{1g}(\text{Mn}^{4+})$, qui subit un faible déplacement en fréquence (de 593 à 587 cm^{-1}), est présent tout au long de la charge.

Ainsi, il ressort de cette première analyse que des variations particulièrement importantes des modes de vibrations Ni-O sont observées dans le domaine de composition $0.32 \leq x \leq 0.97$. Une analyse plus approfondie par décompositions de bandes a été effectuée dans la région $450\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ (figure **II.27**) afin de décrire quantitativement la nature de ces évolutions. Le tableau **II.9** rassemble les nombres d'onde des composantes obtenues pour chaque composition.

L'examen de la figure **II.27** et du tableau **II.9** confirme l'invariance du spectre Raman dans le domaine de composition $0 \leq x \leq 0.25$ correspondant à l'oxydation des 0.2 ions Mn^{3+} en ions Mn^{4+} , que ce soit en termes de fréquence de vibration que d'intensité Raman. En particulier, aucune diminution de l'intensité relative $A_{1g}(\text{Ni/Mn}^{3+})/A_{1g}(\text{Mn}^{4+})$ (modes à 640 et 593 cm^{-1} respectivement) n'est détectée. Ceci indique une forte participation des vibrations du nickel +II dans le mode $A_{1g}(\text{Ni/Mn}^{3+})$. Au-delà de $x = 0.25$, dans la région de composition correspondant à l'oxydation des ions Ni^{2+} en ions Ni^{3+} puis Ni^{4+} , le mode $A_{1g}(\text{Ni/Mn}^{3+})$ est affecté puisque son intensité relative diminue progressivement et qu'il se déplace de 640 à $634/636\text{ cm}^{-1}$. On note également la disparition des modes $A_{1g}(\text{Ni})$ vers $613/616\text{ cm}^{-1}$ et $T_{2g}(\text{Mn, Ni})$ vers 655 cm^{-1} en fin de charge. D'autres modifications importantes dans la région des modes $T_{2g}(\text{Ni})$ sont observées au cours de la charge :

- pour $x = 0.32$, le mode peu intense $T_{2g}(\text{Ni}^{2+})$ situé à $513/516\text{ cm}^{-1}$ disparaît au profit d'un nouveau mode situé à 530 cm^{-1} dont l'intensité relative augmente jusque $x = 0.73$, puis décroît pour disparaître en fin de charge ($x = 0.97$).

- pour $x = 0.73$, un nouveau mode est identifié à 542 cm^{-1} , dont l'intensité relative augmente au profit du mode à 530 cm^{-1} au-delà de cette composition pour dominer le spectre Raman de fin de charge.

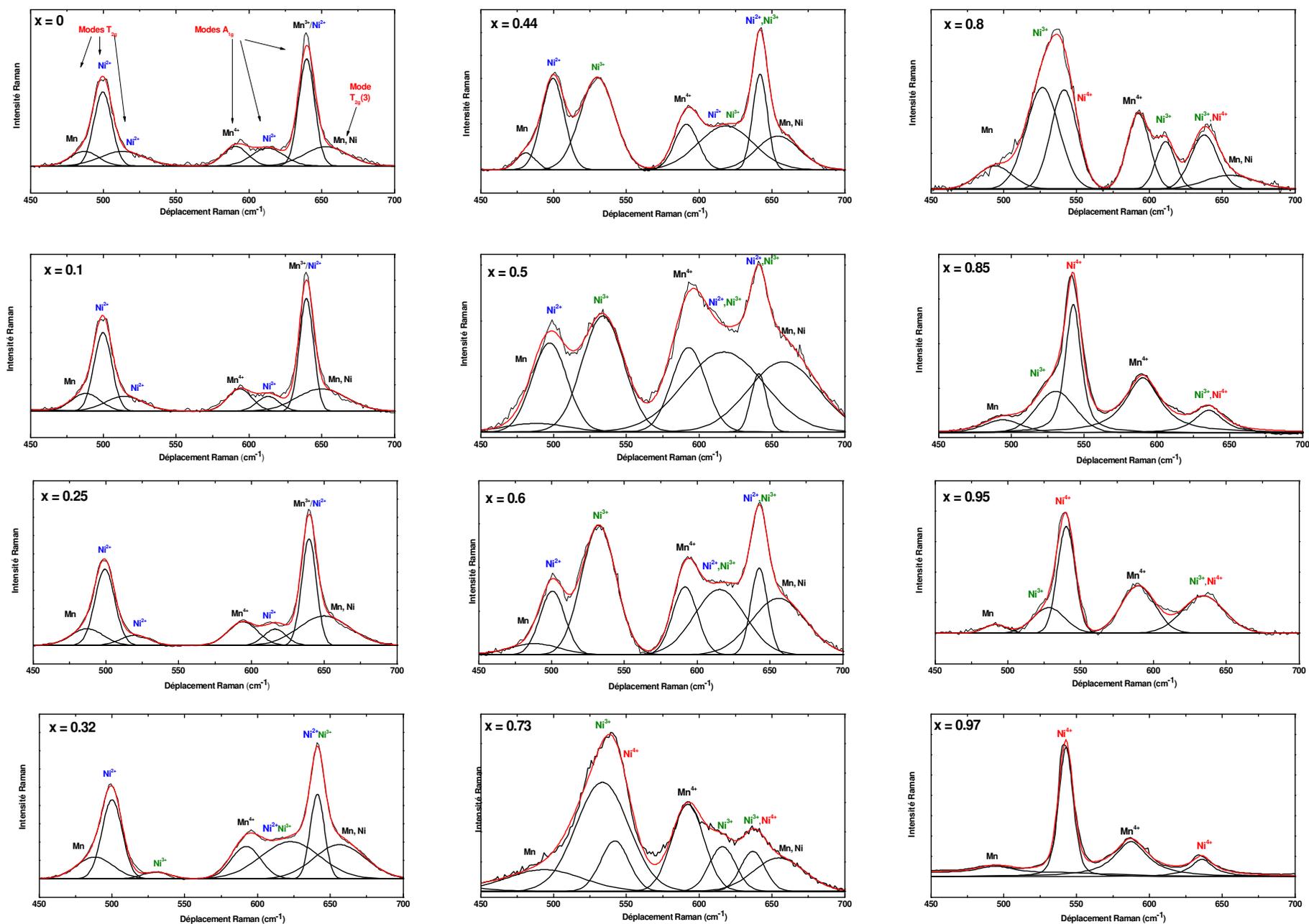


Figure II.27: Déconvolutions des spectres Raman obtenues pour $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ pendant la charge au régime C/10 dans la région de potentiel 3.2/4.5 V vs. Li^+/Li ($0 \leq x \leq 0.97$)

Tableau II.9 : Fréquences Raman (en cm^{-1}) observées pendant la charge d'une électrode $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.97$) dans la gamme de nombre d'onde 450-700 cm^{-1}

Attribution	x = 0	x = 0.1	x = 0.25	x = 0.32	x = 0.44	x = 0.5	x = 0.6	x = 0.73	x=0.8	x = 0.85	x = 0.95	x = 0.97
$T_{2g}(\text{Mn})$	487	488	487	488	488	490	488	494	494	494	491	494
$T_{2g}(\text{Ni}^{2+})$	500	500	500	500	501	500	501	-	-	-	-	-
$T_{2g}(\text{Ni}^{2+})$	513	514	516									
$T_{2g}(\text{Ni}^{3+})$				530	530	534	532	534	531	530	530	-
$T_{2g}(\text{Ni}^{4+})$								542	542	542	540	543
$A_{1g}(\text{Mn}^{4+})$	593	594	594	592	591	593	592	592	592	589	590	587
$A_{1g}(\text{Ni})$	613	613	613	621	621	617	616	616	616	-	-	
$A_{1g}(\text{Mn}^{3+}/\text{Ni})$	640	640	640	641	642	641	642	637	638	634	635	636
$T_{2g}(\text{Mn},\text{Ni})$	653	650	650	656	657	658	656	655	655	-	-	-

Les bandes à 500, 530 et 540 cm^{-1} sont attribuées aux mode de vibration $\text{T}_{2g}(\text{Ni}^{2+})$, $\text{T}_{2g}(\text{Ni}^{3+})$ et $\text{T}_{2g}(\text{Ni}^{4+})$ respectivement. Leur évolution reflète parfaitement la variation de degré redox du nickel dans l'intervalle de composition $0.32 \leq x \leq 0.97$. Ainsi, dans le domaine de composition $x > 0.25$, l'analyse des intensités relatives $I[\text{T}_{2g}(\text{Ni}^{2+})]/I[\text{T}_{2g}(\text{Ni}^{3+})]$ et $I[\text{T}_{2g}(\text{Ni}^{3+})]/I[\text{T}_{2g}(\text{Ni}^{4+})]$ fournit une mesure originale et inédite des espèces redox du nickel, donc de l'état de charge par spectroscopie Raman. La figure II.28 présente la teneur relative des espèces redox Ni^{n+} en fonction de la composition x dans $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$. On a également indiqué sur cette figure la courbe potentiel-composition obtenue en charge. On constate ainsi que la première partie du processus d'oxydation correspondant au plateau de potentiel à 4.7 V concerne le système redox $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$. En effet, dans le domaine de composition $0.25 \leq x \leq 0.6$, la teneur en ions Ni^{2+} diminue au profit de celle en ions Ni^{3+} , de 100% pour $x = 0.25$ à 25% pour $x = 0.6$. A partir de $x = 0.73$, c'est-à-dire dans la seconde partie du processus d'oxydation situé à un potentiel légèrement supérieur de 4.75 V, c'est le système redox $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ qui est concerné cette fois, la teneur en ions Ni^{3+} diminuant au profit de celle en ions Ni^{4+} , de 80% pour $x = 0.73$ à 0% pour $x = 0.97$.

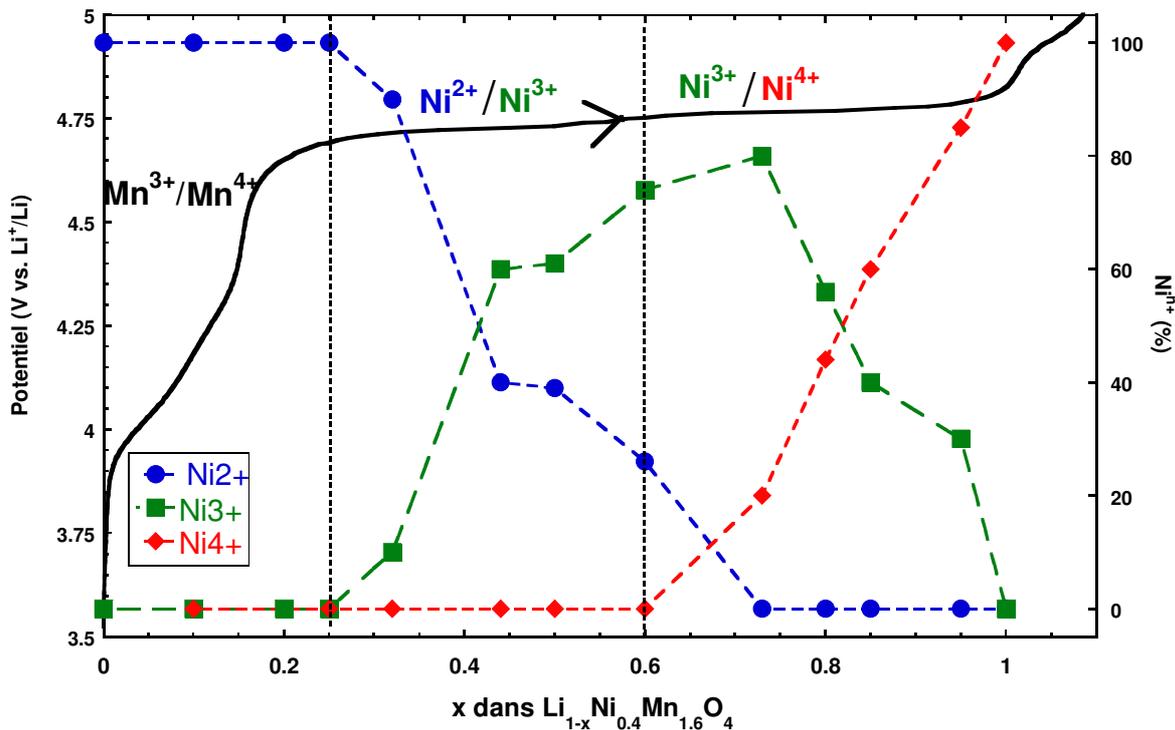


Figure II.28: Teneurs relatives des différentes espèces redox du nickel en fonction de la composition x dans $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$. Ces teneurs ont été déterminées à partir de l'analyse des intensités relatives des modes Raman $\text{T}_{2g}(\text{Ni})$. La courbe de charge de $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ est également reportée.

A notre connaissance, une seule étude [28], sur l'évolution des spectres Raman en fonction de l'état de charge/décharge, (donc du taux de Li^+ extrait/inséré), a été réalisée sur les composés caractérisés par des teneurs en lithium inférieures: $\text{LiNi}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ et $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. Cette étude a conclu à l'existence à partir de 4.72V d'une nouvelle bande vers 540 cm^{-1} et qui a été attribuée à la vibration de $\text{Ni}^{4+}\text{-O}$.

**Etude structurale pendant la décharge*

Nous avons vérifié par spectroscopie Raman la réversibilité des changements structuraux, en examinant notamment les variations spectrales associées aux changements de degré redox pendant la décharge.

La figure II. 29 présente le spectre Raman de fin de charge ($x = 0.03$ dans $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$) ainsi que les spectres Raman enregistrés pendant la décharge aux taux de décharge croissants $x = 0.25, 0.5, 0.87$ et 0.97 (cf. figure II.19).

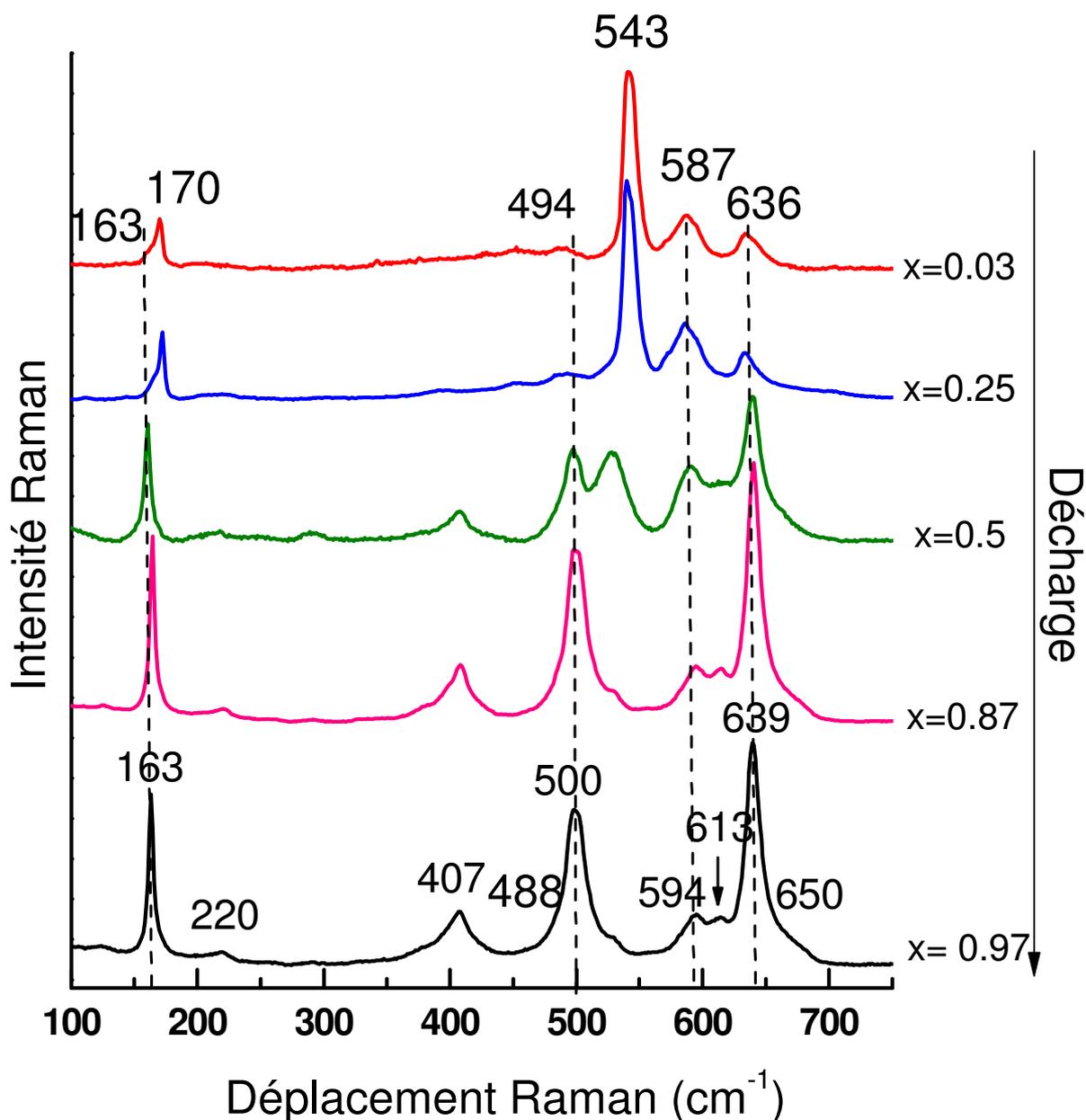


Figure II. 29 : Spectres Raman obtenus pour des électrodes $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ en 3^{ème} décharge au régime C/10 dans la région de potentiel 3.2/4.5 V vs. $\text{Li}^+/\text{I.i.}$ $\lambda=632$ nm

Tableau II.10 : Fréquences Raman (en cm^{-1}) observées pendant la décharge d'une électrode $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ ($0.03 \leq x \leq 0.97$) dans la région $450\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$

Attribution	x = 0.03	x = 0.25	x = 0.5	x = 0.87	x = 0.97
$T_{2g}(\text{Mn})$	494	489	487	488	488
$T_{2g}(\text{Ni}^{2+})$	-	-	501	500	500
$T_{2g}(\text{Ni}^{2+})$	-	-	-	514	514
$T_{2g}(\text{Ni}^{3+})$	-	534	531	-	-
$T_{2g}(\text{Ni}^{4+})$	543	542	-	-	-
$A_{1g}(\text{Mn}^{4+})$	587	587	592	596	594
$A_{1g}(\text{Ni})$	-	-	617	618	613
$A_{1g}(\text{Mn}^{3+}/\text{Ni})$	636	635	642	640	639
$T_{2g}(\text{Mn},\text{Ni})$	-	-	655	658	650

Sur la figure **II.29** sont représentés les spectres Raman des électrodes $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ ($0.03 \leq x \leq 0.97$) dans la gamme de nombre d'onde $100\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$. Une analyse par décompositions de bandes a été effectuée dans la région $450\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ (figure **II.30**) : Le tableau **II.10** rassemble les nombres d'onde des composantes obtenues pour chaque composition. La figure **II.31** présente la teneur relative des espèces redox Ni^{n+} en fonction de la composition x dans $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$. On a également indiqué sur cette figure la courbe potentiel-composition obtenue en décharge.

Pour les taux de décharge intermédiaires, deux types de profils sont observés :

- pour $x = 0.25$, on observe une signature Raman proche de celle de l'électrode chargée ($x = 0.03$), avec néanmoins la présence d'une bande de faible intensité à 534 cm^{-1} (figure **II.30**) qui indique la présence de 15 % d'ions Ni^{3+} en mélange avec 85% d'ions Ni^{4+} .
- pour $x = 0.5$, la disparition du mode à 542 cm^{-1} signe la réduction quantitative des ions Ni^{4+} en ions Ni^{3+} et Ni^{2+} (modes à 531 et 501 cm^{-1} respectivement) dans des proportions pratiquement égales (40% d'ions Ni^{2+} en mélange avec 60 % d'ions Ni^{3+}).

Enfin, la fin de la décharge est marquée par la restauration complète du spectre Raman du composé initial pour $x = 0.97$, avec ses modes principaux à $163, 220, 407, 500, 594, 613, 639$ et 650 cm^{-1} .

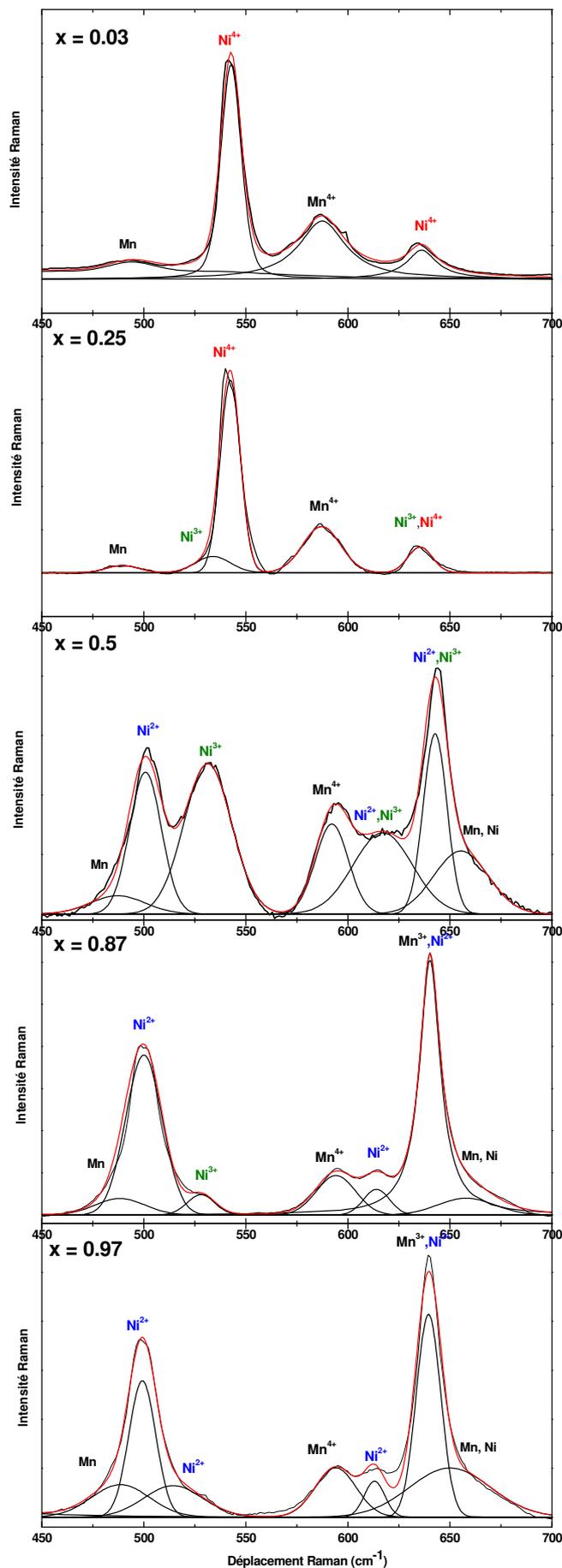


Figure II.30: Déconvolutions des spectres Raman obtenues pour $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ pendant la décharge au régime C/10 dans la région de potentiel 3.2/4.5 V vs. Li^+/Li ($0.03 \leq x \leq 0.97$)

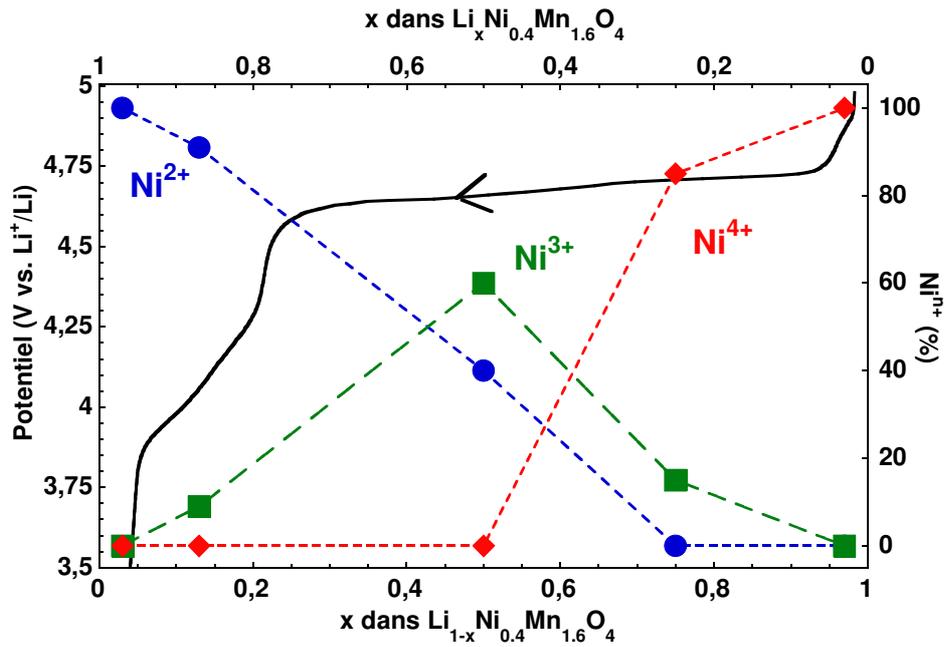


Figure II.31: Teneurs relatives des différentes espèces redox du nickel en décharge en fonction de la composition x dans $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$. Ces teneurs ont été déterminées à partir de l'analyse des intensités relatives des modes Raman $T_{2g}(\text{Ni})$. La courbe de décharge de $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ est également reportée.

II.3.2. Etude structurale pendant le premier cycle de charge-décharge

a. Etude structurale du premier cycle de charge-décharge par diffraction des RX

L'étude électrochimique du composé $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ (cf. paragraphe II.2) a mis en évidence au cours de la première charge l'existence d'une contribution électrolytique à haut potentiel (figure II.7). Nous présentons dans cette partie l'étude structurale réalisée pendant le 1^{er} cycle afin d'observer un éventuel effet de ce processus non faradique sur les domaines d'existence des différentes phases et/ou espèces redox impliquées pendant la charge.

Différents taux de charge (en F/mole) ont été étudiés pendant le premier cycle de charge-décharge (figure II.32), en mettant en œuvre la diffraction des RX et la spectroscopie Raman.

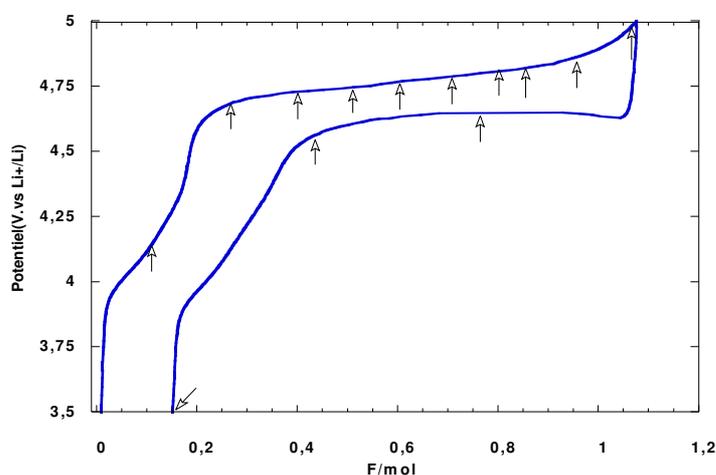


Figure II.32 : Premier cycle de charge-décharge de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ entre 3.4 et 5 V (régime C/5). Les flèches indiquent les compositions étudiées en diffraction des RX et spectroscopie Raman

* 1^{ère} charge

Les diagrammes RX obtenus pour les différents taux de charge $0 < x < 1.065$ F/mole sont représentés sur la figure II.33. Jusqu'à 70% de charge, il y a conservation de toutes les raies du diagramme, ensuite au niveau des points 0.85 et 0.95 F/mol, toutes les raies sont dédoublées. Enfin, pour le point de fin de charge qui correspond à 1,065F/mol, on retrouve un système unique. Un agrandissement des raies 111 et 311 (figure II.34) montre qu'en plus des dédoublements constatés, il y a un léger déplacement des raies à partir de 0.5 F/mol vers les angles les plus importants qui se poursuit avec les points 0.6 ; 0.7 et 0.8. On note un élargissement progressif des raies, visible surtout au moment où les raies commencent à se décaler.

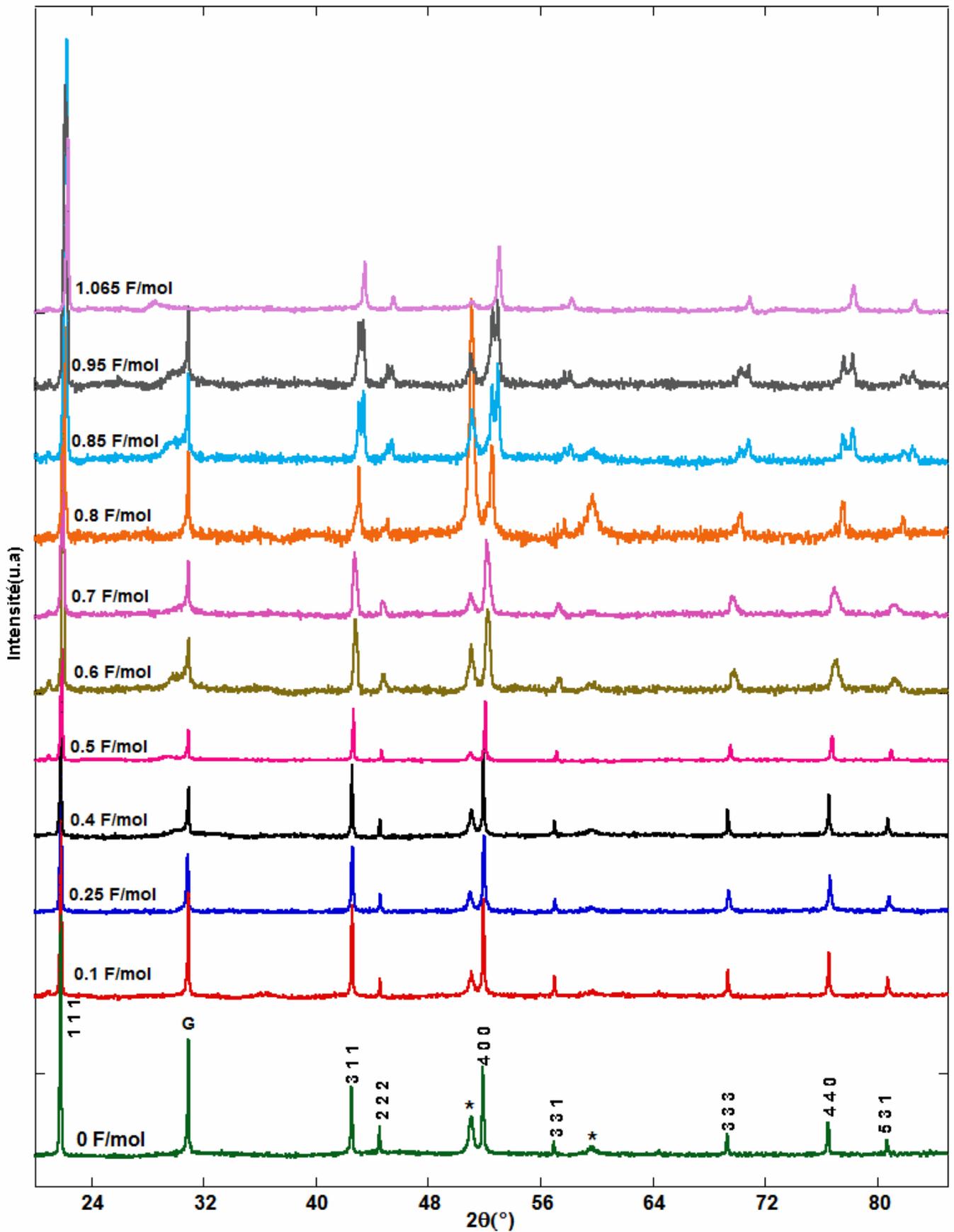


Figure II.33 : Diagrammes RX de l'électrode $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ en première charge en fonction du taux de charge (en F/mole), G : Graphite, * : Grille en Aluminium

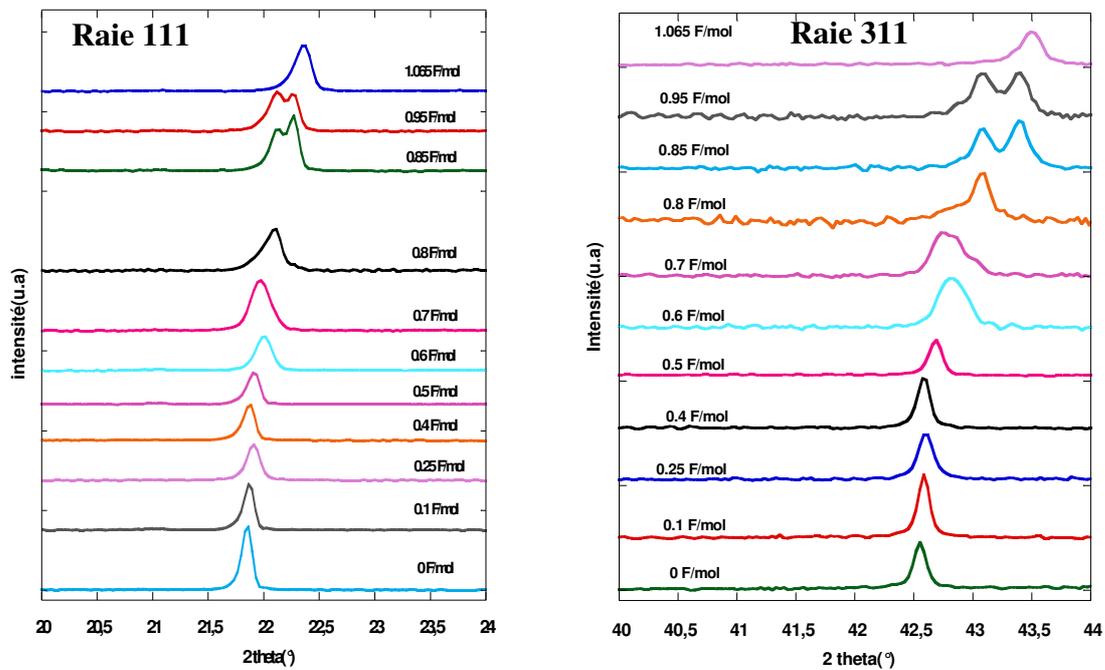


Figure II.34 : Raies 111 et 311 de l'électrode $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ en fonction du taux de charge, x en F/mol

L'évolution du paramètre de maille correspondant à ces modifications est décrite sur la figure II.35.

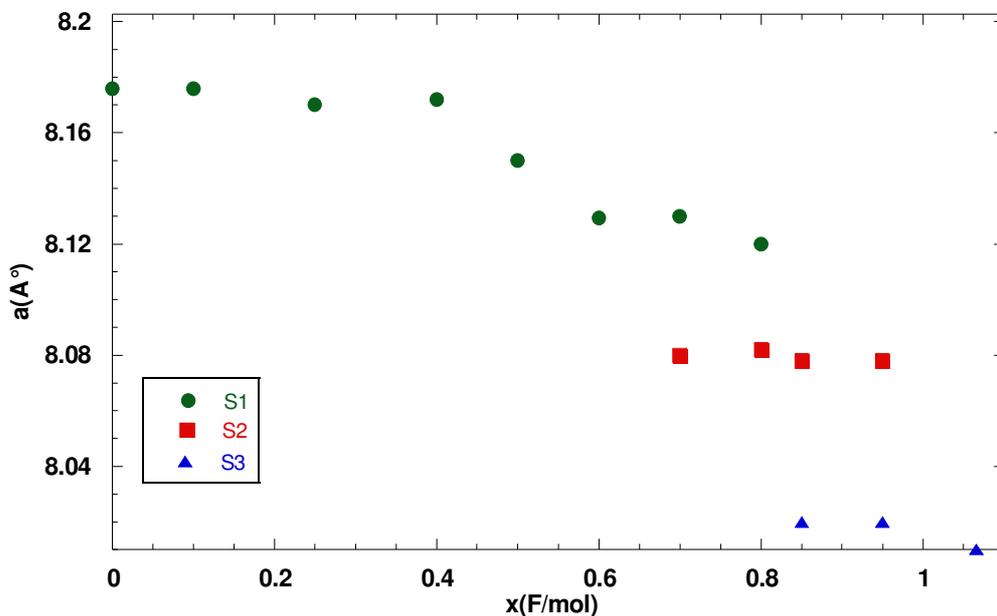


Figure II.35 : Evolution des paramètres de maille de $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ en 1ère charge, x en F/mol

Comme pour la 3^{ème} charge, trois phases sont en présence :

- Une première phase cubique dont le paramètre de maille est constant et égal à **8.17 Å** jusqu'à 0.4 F/mol, et qui diminue progressivement jusqu'à **8.12 Å** à 0.8 F/mol. Notons

qu'à partir de 0.6 F/mol, la valeur du paramètre a est pratiquement constante.

- Une deuxième phase cubique de paramètre de maille est de 8.08 \AA qui débute à 0.7 F/mol et se poursuit jusqu'à 0.95 F/mol
- Une troisième phase cubique de paramètre $a = 8.02/8.01 \text{ \AA}$ $x \geq 0.85$

On observe donc pendant la première charge deux transitions de phases avec deux domaines monophasés et deux autres biphasés:

$0 < \text{F/mol} \leq 0.6$: Phase cubique 1

$0.7 \leq \text{F/mol} \leq 0.8$: Phase cubique 1+Phase cubique 2

$0.85 \leq \text{F/mol} \leq 0.95$: Phase cubique 2+Phase cubique 3

$\text{F/mol} > 0.95$: Phase cubique 3

* *1^{ère} décharge* :

En décharge, on observe l'évolution des raies 111 et 311 illustrée sur la figure II.36

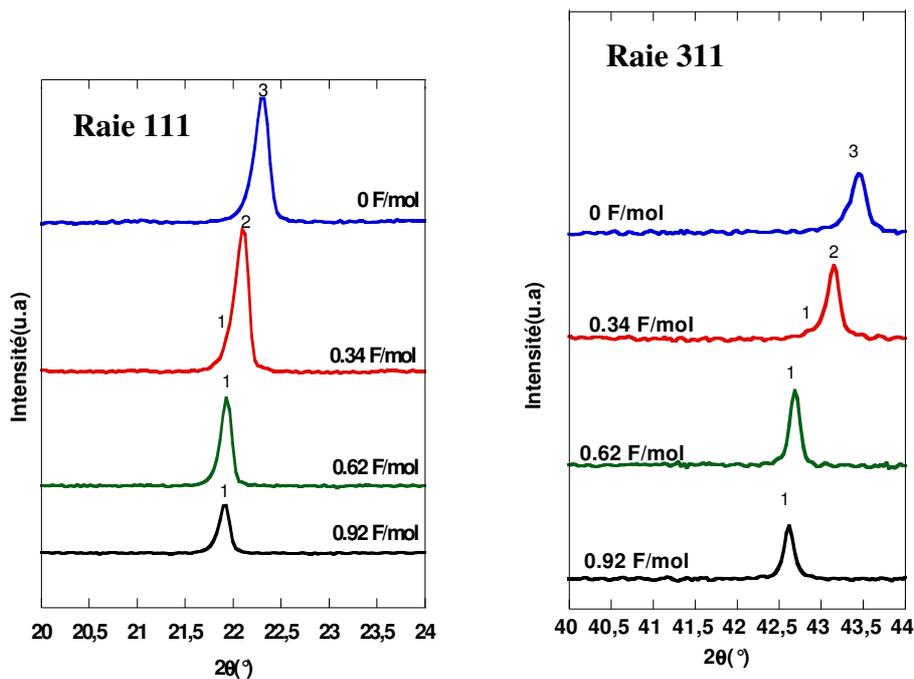


Figure II.36 : Evolution de la raie 111 et 311 en 1^{ère} décharge de $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ en fonction du taux de décharge x exprimé en F/mol

En partant du point le plus oxydé où tous les lithiums sont extraits (0 F/mol), les raies se décalent vers les plus bas angles, ce qui indique une expansion de la maille. Les raies ne présentent pas de dédoublement clairement visible. Mais la décomposition du point 0,34 F/mol a permis de distinguer deux systèmes à $8,11 \text{ \AA}$ et à $8,08 \text{ \AA}$ attribués respectivement aux

systèmes 1 et 2. Les paramètres de maille obtenus pendant le premier cycle de charge-décharge sont représentés sur la figure II.37.

On retrouve bien au cours de la décharge la coexistence des systèmes 1 et 2 au niveau du point $\text{Li}_{0.34}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$; ensuite dès qu'on réinsère plus de lithium, le paramètre de maille passe à 8.15\AA pour le point 0.6. La fin de la décharge est caractérisée par un paramètre de maille proche de la valeur initiale et est égal à 8.16\AA .

Ainsi les changements structuraux qui affectent le spinelle au cours de la charge sont réversibles comme c'est le cas en 3^{ème} décharge.

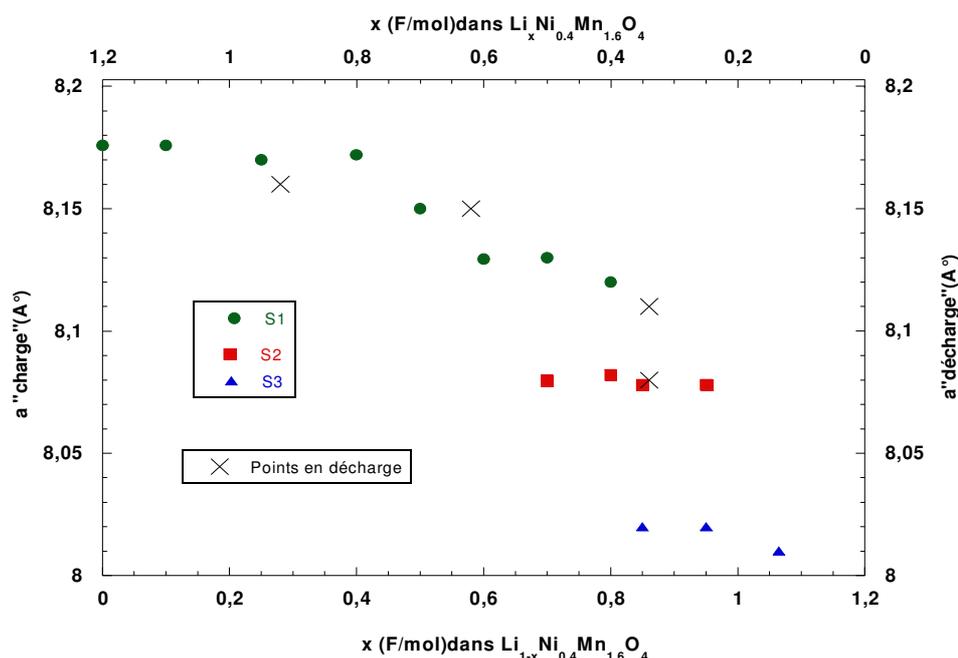


Figure II.37 : Evolution des paramètres de maille de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ en 1^{ère} charge et en 1^{ère} décharge

L'étude structurale par diffraction des RX montre qu'en première charge, une évolution structurale comparable à celle décrite pour la 3^{ème} charge est observée, mettant en jeu trois phases cubiques de paramètre de maille de plus en plus faible. On constate néanmoins que les taux de charge auxquels ces différents systèmes émergent est différente (figure II.38). En 1^{ère} charge, les transitions S1-S2 et S2-S3 sont situées respectivement à 0.7 F/mol et 0.85 F/mol, tandis que pour le 3^{ème} cycle elles se situent respectivement à 0.5 F/mol et 0.7 F/mol. Ce retard à l'apparition de ces deux transitions pour le 1^{er} cycle s'explique probablement par l'oxydation de l'électrolyte concomitante à l'oxydation des espèces du nickel et du manganèse.

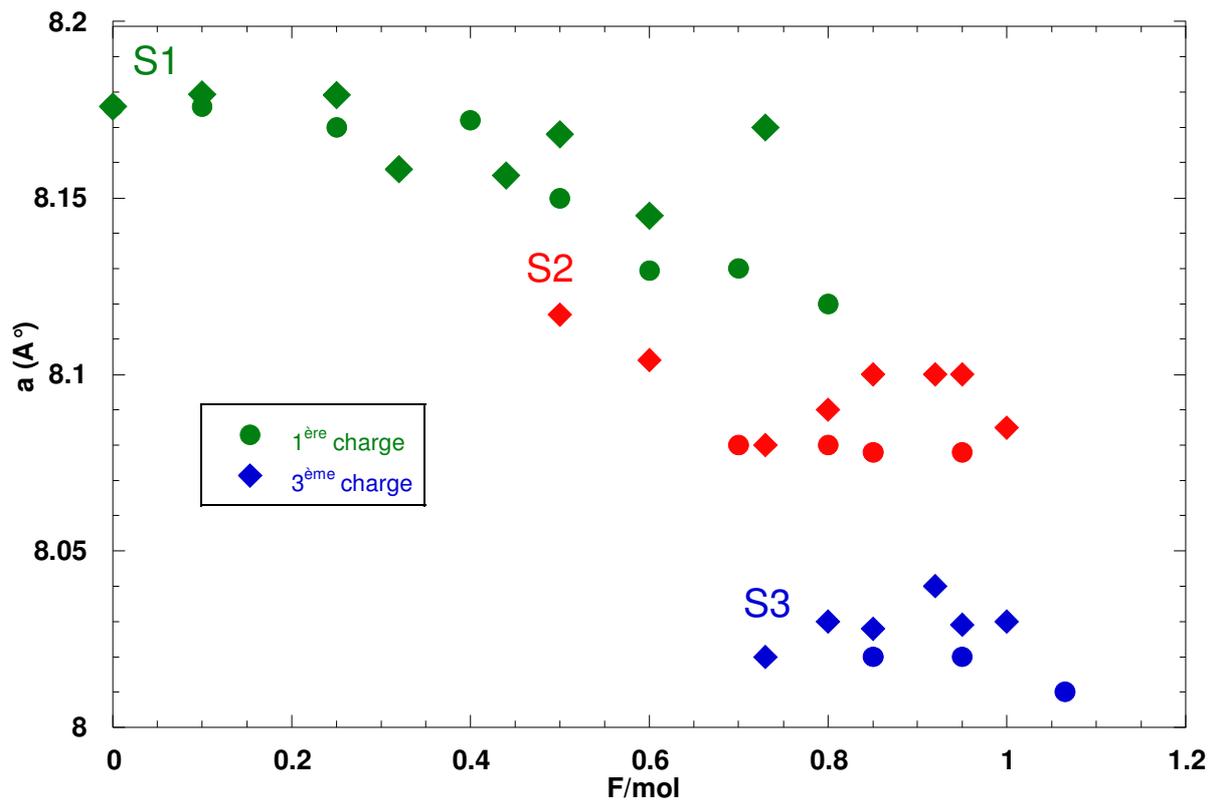


Figure II.38 : Evolution du paramètre de maille cubique en fonction du taux de charge en 1^{ère} et en 3^{ème} charge

b. Etude structurale du premier cycle de charge-décharge par spectroscopie Raman

* 1^{ère} charge :

Les spectres Raman à différents stades de la charge, sont présentés sur la figure II.39.

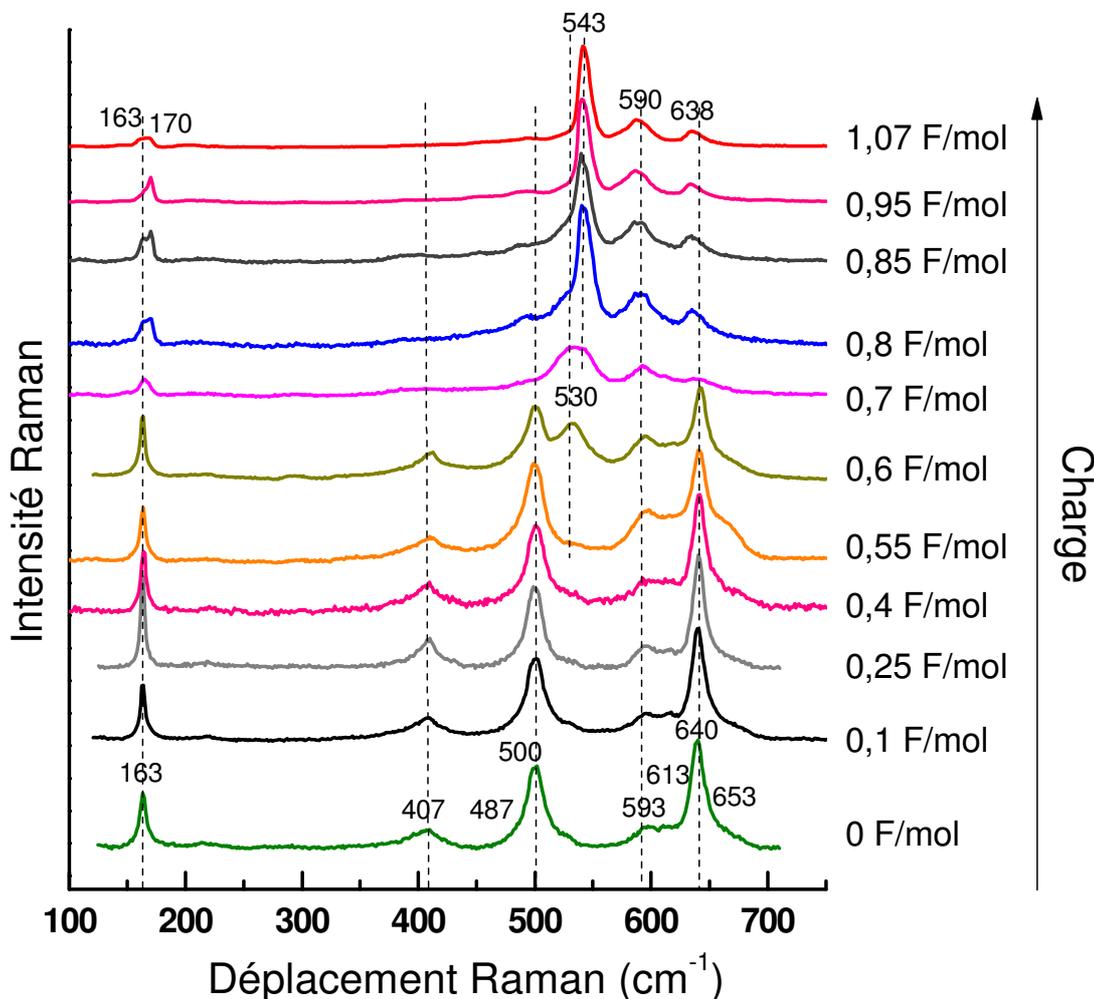


Figure II.39 : Spectres Raman obtenus à différents taux de charge en 1^{ème} charge pour des électrodes $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$, régime C/5, région de potentiel 3.2/4.5 V vs. Li^+/Li

De la même façon que précédemment décrit pour la troisième charge, on observe des modifications importantes du profil du spectre Raman pendant la première charge qui sont corrélées à la variation du degré redox du nickel. Une analyse par décompositions de bandes a été effectuée pour chaque composition, les nombres d'onde des composantes Raman déconvoluées sont rassemblés dans le tableau II.11. L'analyse des intensités relatives des modes $T_{2g}(\text{Ni})$ situés à 500, 530 et 540 cm^{-1} a permis de proposer des teneurs relatives en espèces redox du nickel (II), (III) et (IV), également indiquées dans le tableau II.11.

Tableau II.11. Fréquences Raman (en cm^{-1}) observées pendant la première charge d'une électrode $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1.07$ F/mole) dans la gamme de nombre d'onde 450-700 cm^{-1}

Attribution	x = 0	x = 0.1	x = 0.25	x = 0.4	x = 0.55	x = 0.6	x = 0.7	x=0.8	x = 0.85	x = 0.95	x = 1.07
$T_{2g}(\text{Mn})$	487	488	488	488	488	488	490	494	494	491	494
$T_{2g}(\text{Ni}^{2+})$	500	500	500	501	500	501	-	-	-	-	-
$T_{2g}(\text{Ni}^{2+})$	513	512	515	514							
$T_{2g}(\text{Ni}^{3+})$					530	532	530	532	530	-	-
$T_{2g}(\text{Ni}^{4+})$							541	542	543	540	543
$A_{1g}(\text{Mn}^{4+})$	593	594	593	594	592	592	593	587	588	590	590
$A_{1g}(\text{Ni})$	613	613	611	613	618	616	617	-	-	-	
$A_{1g}(\text{Mn}^{3+}/\text{Ni})$	640	640	640	643	641	642	637	636	636	635	638
$T_{2g}(\text{Mn},\text{Ni})$	653	653	652	652	655	656	655	-	-	-	-
% $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$	100/0/0	100/0/0	100/0/0	100/0/0	90/10/0	32/68/0	0/70/30	0/35/65	0/5/95	0/0/100	0/0/100

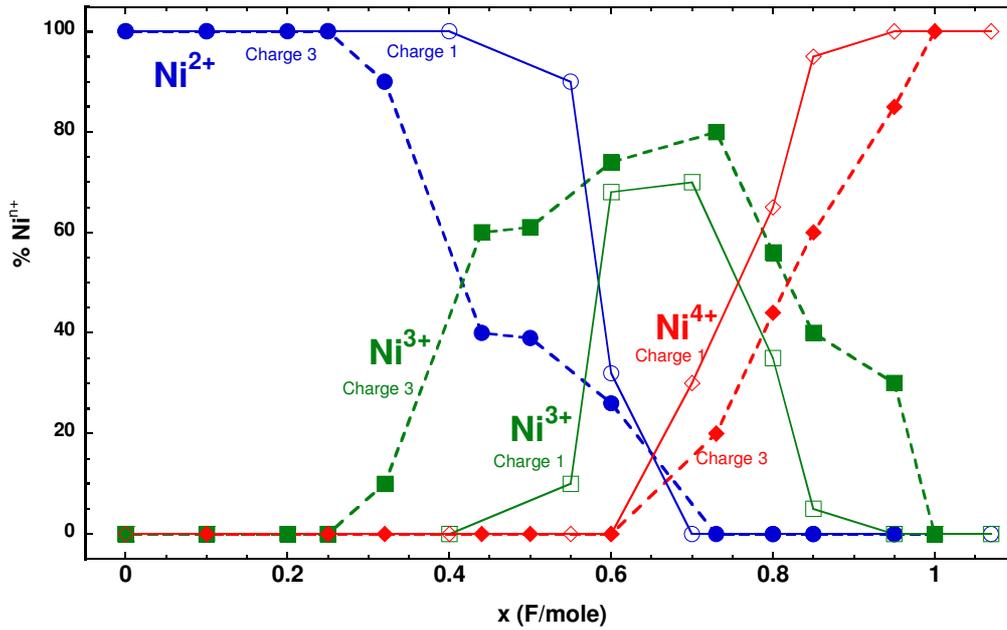


Figure II.40: Teneurs relatives des différentes espèces redox du nickel pendant la première et la troisième charge en fonction du taux d'avancement de la réaction de charge. Ces teneurs ont été déterminées à partir de l'analyse des intensités relatives des modes Raman $T_{2g}(\text{Ni})$.

La figure II.40 présente l'évolution comparée de ces teneurs relatives en fonction du taux de charge pour les première et troisième charges. Des évolutions très comparables sont observées, avec dans chaque cas la production de l'espèce la plus oxydée Ni^{4+} qui intervient avant l'oxydation quantitative des ions Ni^{2+} en ions Ni^{3+} . Un retard à l'oxydation du Ni^{2+} est cependant observé au cours de la première charge, celle-ci ne débutant en effet que pour des taux supérieurs à 0.4 F/mole (au lieu de 0.25 pendant le troisième cycle). Ce résultat indique que la SEI se forme probablement dès le début du processus de charge vers 4 V. De façon étonnante, l'espèce Ni^{2+} disparaît dans un intervalle de composition très étroit compris entre 0.4 et 0.7F/mol

1^{ère} décharge :

Les spectres Raman obtenus pendant la première décharge sont représentés sur la figure II.41. Une analyse par décompositions de bandes permet d'identifier pour chaque taux de décharge les fréquences des composantes Raman ainsi que les teneurs relatives en espèces redox du nickel (Tableau II.12).

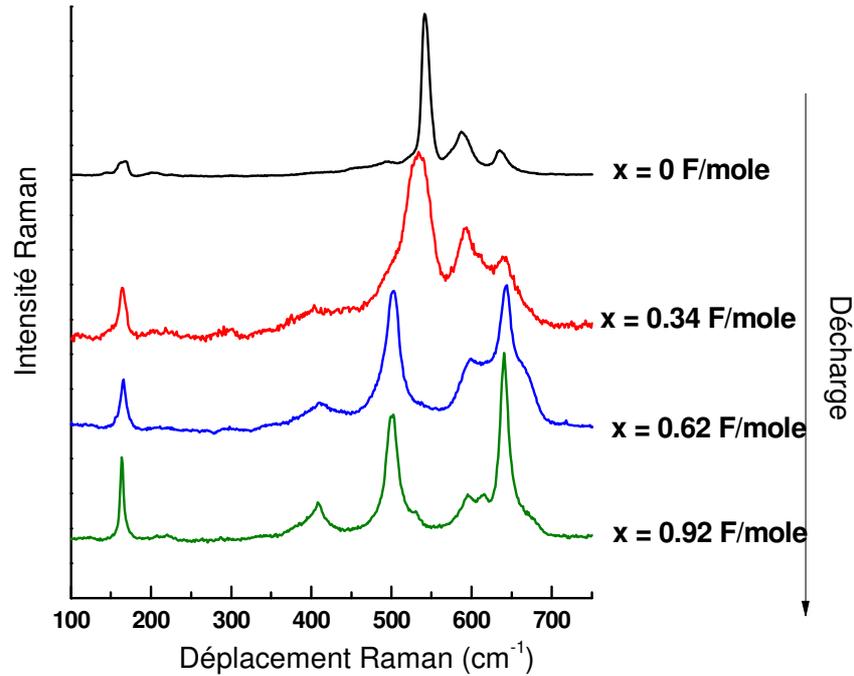


Figure II.41 : Spectres Raman de $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ en 1^{ère} décharge en fonction du taux de décharge

Tableau II.12 : Fréquences Raman (en cm^{-1}) observées pendant la première décharge d'une électrode $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.92$ F/mole) dans la région $450\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$

Attribution	x = 0	x = 0.34	x = 0.62	x = 0.92
$T_{2g}(\text{Mn})$	494	495	490	488
$T_{2g}(\text{Ni}^{2+})$	-	-	503	501
$T_{2g}(\text{Ni}^{2+})$	-	-	520	
$T_{2g}(\text{Ni}^{3+})$	-	533		530
$T_{2g}(\text{Ni}^{4+})$	543	540		-
$A_{1g}(\text{Mn}^{4+})$	587	587	594	596
$A_{1g}(\text{Ni})$	-	617	620	614
$A_{1g}(\text{Mn}^{3+}/\text{Ni})$	636	639	642	640
$T_{2g}(\text{Mn},\text{Ni})$	-	656	655	653
% $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$	0/0/100	0/90/10	100/0/0	86/14/0

On observe ainsi la restauration du spectre Raman du composé initial, qui indique une bonne réversibilité structurale durant le premier cycle de charge décharge. Néanmoins, une composante supplémentaire est identifiée à 530 cm^{-1} pour le composé déchargé, qui indique la présence résiduelle d'ions Ni^{3+} estimée à 14% après un premier cycle de charge décharge au régime C/5. Une décharge supplémentaire à régime plus lent (C/10) permet d'éliminer cette composante supplémentaire, signe de la réduction quantitative des ions Ni^{3+} à un régime plus lent.

II.4. Phénomènes d'oxydation de l'électrolyte et d'autodécharge dans la région 5V

La charge à des potentiels supérieurs à 4.5V/Li⁺/Li donne lieu à deux phénomènes compétitifs de la réaction d'insertion: [18]

- L'oxydation électrochimique de l'électrolyte favorisée par une interface électrode/électrolyte très réactive. L'étude électrochimique a permis de constater la consommation d'électrolyte, les capacités en charge dépassant de 10 à 30% la valeur théorique de 1 Li⁺ correspondant à 1F/mol et 147mAh/g.
- L'autodécharge à haut potentiel, qui se manifeste par une auto-réduction du matériau d'électrode chargé.

Dans cette partie, on étudiera ces deux phénomènes d'un point de vue électrochimique et structural par DRX et par spectroscopie Raman.

II.4.1. L'oxydation de l'électrolyte : formation de la SEI

En première charge, le bilan faradique obtenu pour une tension d'arrêt de 5 V est systématiquement supérieur à la valeur théorique maximale de 1 F/mole. La valeur généralement atteinte à C/10 est comprise entre 1.05 et 1.3 F/mole, comme l'illustre la figure II.42. Ce dépassement de la valeur maximale indique qu'une réaction supplémentaire à l'oxydation du matériau lithié se produit ; il s'agit de la décomposition électrolytique, phénomène décrit dans la littérature dans ce domaine de tension pour les composés $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ [1] ($0 < x \leq 0.5$). De fait, la capacité irréversible observée au premier cycle est elle-même variable.

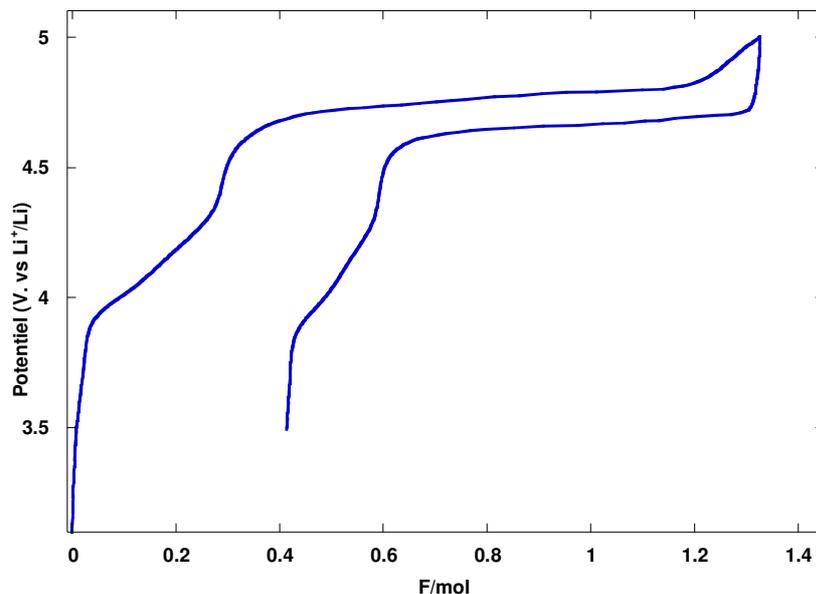


Figure II.42 : Premier cycle de charge-décharge de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$, régime C/10

La figure II.43 représente la perte de capacité d'une électrode $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ cyclée 100 fois à un régime de C/5 en fonction du nombre de cycles.

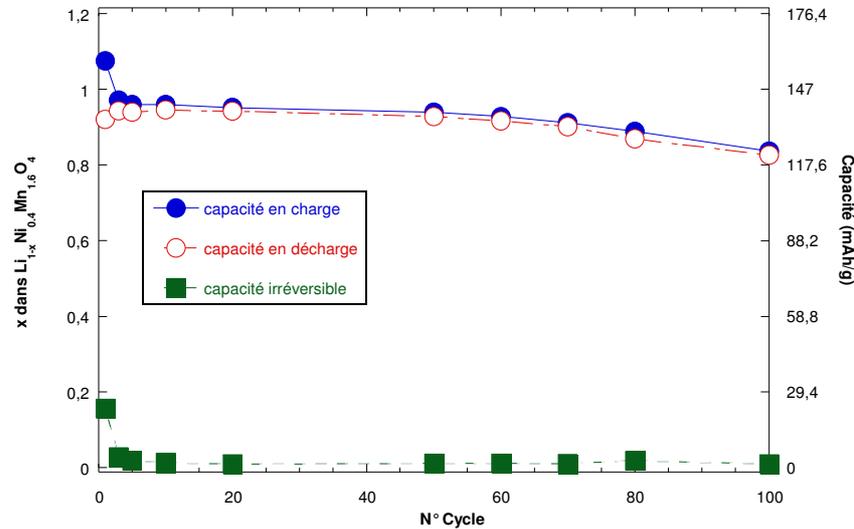


Figure II.43 : Capacité en charge et en décharge, et capacité irréversible de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ en fonction du nombre de cycles au régime C/5, domaine de potentiel 3.2-5V

Tableau II.13: Variation de la charge, décharge et la perte irréversible avec le nombre de cycles de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ à C/5

N° cycle	x charge (F/mol)	x décharge (F/mol)	x irréversible (F/mol)
1	1.08	0.92	0.16
3	0.97	0.94	0.03
5	0.96	0.94	0.02
10	0.96	0.95	0.01
20	0.95	0.94	0.01
50	0.94	0.93	0.01
60	0.93	0.92	0.01
70	0.91	0.90	0.01
80	0.89	0.87	0.02
100	0.84	0.83	0.01

Le degré de décomposition de l'électrolyte peut être estimé en comparant la perte de capacité entre la charge et la décharge : en effet, comme le montrent le tableau II.13 et la figure II.43, cette perte est estimée à 23 mAh/g ($x = 0.16 \text{ Li}^+$) pour le premier cycle, soit environ 15 % de la capacité en première charge évaluée à 157 mAh/g ($x = 1.08 \text{ Li}^+$). Pour les cycles suivants, la capacité irréversible est négligeable. Il est donc clair qu'au-delà du premier cycle, on

s'affranchit de l'oxydation de l'électrolyte. Cette couche de passivation (SEI, Solid Electrolyte Interface) est formée au premier cycle et reste perméable aux ions lithium.

Sigala et al [3] constatent également que pour les composés dopés au chrome de composition $\text{LiCr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$, l'extra capacité reportée en fonction du nombre de cycle diminue considérablement avec les cyclages et se stabilise au bout de quelques cycles à une valeur constante représentant uniquement 5% de la capacité réversible. Ce phénomène est interprété comme dû à la passivation de la surface de l'électrode par les produits de la réaction. Dans un article récent, *Goodenough et al* [29] comparent les performances des spinelles $\text{Li}[\text{Ni}^{(\text{II})}_{0.5}\text{M}_{1.5}]\text{O}_4$, $\text{Li}[\text{Cr}^{(\text{III})}\text{M}]\text{O}_4$ et $\text{Li}[\text{Mn}^{(\text{III})}\text{M}]\text{O}_4$ avec $\text{M}=\text{Mn}(\text{IV})$ ou $\text{Ti}(\text{IV})$. Les auteurs concluent que pour les composés substitués au titane, il n'existe pas de réversibilité entre la charge et la décharge à cause de la formation d'une SEI « bloquante » formée avec du $\text{Ti}(\text{IV})$, cette SEI serait plutôt riche en titane et pauvre en lithium et serait formée à la surface de la cathode plutôt qu'à travers une décomposition électrolytique. Cette couche passivante empêcherait l'accès au $\text{Ni}(\text{III})$ et au $\text{Cr}(\text{IV})$ dans les composés $\text{Li}[\text{Ti}^{(\text{IV})}\text{Cr}^{(\text{III})}]\text{O}_4$ et $\text{Li}[\text{Ti}_{1.5}^{(\text{IV})}\text{Ni}^{(\text{II})}_{0.5}]\text{O}_4$. Par contre, pour les composés substitués au manganèse, notamment $\text{Li}[\text{Ni}^{(\text{II})}_{0.5}\text{Mn}^{(\text{IV})}_{1.5}]\text{O}_4$ et $\text{Li}[\text{Cr}^{(\text{III})}\text{Mn}^{(\text{IV})}]\text{O}_4$ il y a bien un accès réversible aux valences $\text{Ni}(\text{II})$ et $\text{Cr}(\text{III})$. Dans ce cas, l'auteur explique ce phénomène par la formation d'une SEI de faible épaisseur et par conséquent perméable aux ions Li^+ .

Nous avons voulu quantifier cette décomposition électrolytique en cours de fonctionnement électrochimique, et plus particulièrement en fonction de la profondeur de charge. Pour cela, des électrodes ont été chargés au régime C/5 à 0.2, 0.6, 0.8 et 1.32 F/mol, puis déchargées au même régime (figure II.44). Le tableau II.14 rassemble les valeurs de capacité irréversible observées en fonction de la profondeur de charge.

On note l'existence d'une capacité irréversible notable (23%) dès 0.2 lithium inséré qui s'explique probablement par la valeur de potentiel élevée du processus de charge (4.4 V). Ainsi, la SEI se forme dès le début du processus d'oxydation. Ce résultat explique le retard à l'oxydation des ions Ni^{2+} pendant la première charge du matériau, mis en évidence dans la partie précédente par spectroscopie Raman.

Tableau II.14: Evolution de la capacité irréversible en cours de la 1^{ère} charge en fonction du potentiel d'arrêt en charge, régime C/5

<i>Potentiel d'arrêt (V vs. Li+/Li)</i>	x_{charge}	$x_{\text{décharge}}$	Capacité irréversible	
4.43	0.2	0.15	0.05	23%
4.73	0.6	0.36	0.24	40 %
4.77	0.8	0.58	0.22	27 %
5.00	1.32	0.92	0.4	30 %

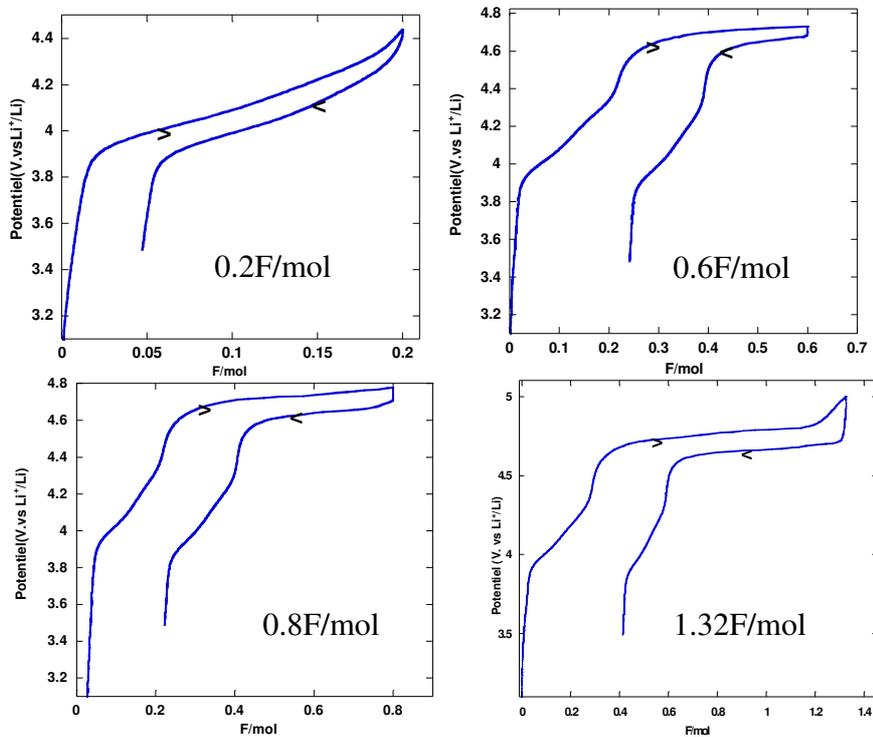


Figure II.44 : Premier cycle de charge-décharge de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ à différents potentiel d'arrêt de charge, régime C/5

II.4.2. Phénomène d'autodécharge

II.4.2.1. Caractérisation électrochimique

Afin de caractériser l'occurrence du phénomène d'autodécharge et de mesurer sa cinétique, des électrodes ont été chargées à courant constant (régime C/10) jusqu'au potentiel de 5 V/Li⁺/Li puis laissées au repos dans la cellule à courant nul durant un temps variable (de 1 heure à 72 heures). Après ce temps de repos, une réduction à courant constant a été appliquée et la capacité en décharge a été mesurée.

Les courbes de charge-décharge obtenues sont illustrées sur la figure **II.45**. Les capacités de décharge obtenues après un temps de repos variable sont indiquées dans le tableau **II.15**.

On note que la capacité récupérée, de l'ordre de 0.9 F/mole pour un cycle de charge-décharge sans temps de repos, est affectée dans une moindre mesure jusqu'à 2 heures de repos à haut potentiel (perte de 5% de la capacité) mais diminue fortement au-delà (33% de perte après 13h de repos, 40% après trois jours). Ces résultats confirment la présence d'un phénomène d'autodécharge à haut potentiel et sont cohérents avec ceux décrits par *Patoux et al* [18], qui observent une perte de 66% de la capacité après deux semaines de temps de repos d'une électrode $\text{LiNi}_{0,4}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$ chargée à 5V.

Tableau II.15 : Capacité récupérée en décharge et perte de capacité due à l'autodécharge en fonction du temps de repos de l'électrode chargée à 5V.

Temps de repos (heure)	Capacité (F/mole)	Capacité perdue en autodécharge (% /t=0h)
0	0.9	0
1	0.85	5
2.5	0.85	5
4	0.8	10
13	0.6	34
72	0.53	40

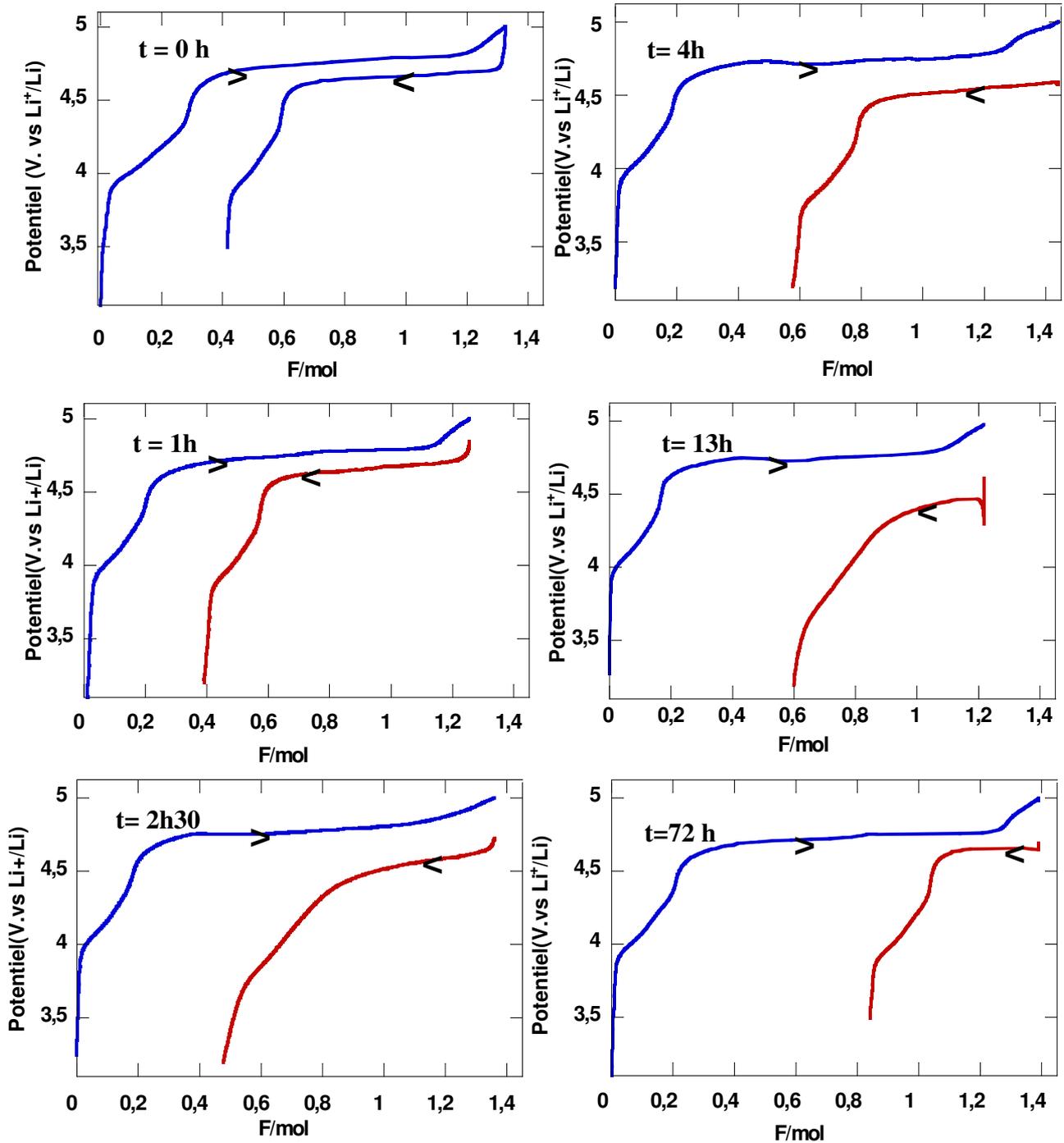


Figure II.45 : Courbes de charge-décharge de $\text{LiNi}_{0,4}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$ à C/10 avec des temps de repos à haut potentiel de 0h, 1h, 2h30, 4h, 13h et 72h

II.4.2.2. Caractérisation structurale

L'impact du phénomène d'autodécharge sur les caractéristiques structurales du matériau d'électrode a été étudié mettant en œuvre la diffraction des RX et la spectroscopie Raman sur des électrodes chargées à 5V puis laissées au repos dans la cellule pendant un temps de repos variable à l'état chargé.

a. Caractérisation par diffraction des RX

La figure **II.46** montre les diffractogrammes RX correspondant à ces électrodes et le tableau **II.16** rassemble les valeurs de paramètre de maille calculées à partir de ces diffractogrammes. Alors qu'une phase cubique unique S3 a précédemment été décrite en fin de charge, l'instauration d'un temps de repos modifie la nature des phases cubiques en présence. Ainsi, la coexistence des deux systèmes S3 et S2 est observée pour les temps d'équilibre 1h, 2h30 et 4h, celle des trois phases cubiques S1, S2 et S3 pour le temps d'équilibre 9h30 et au final, la coexistence des deux systèmes S1 et S2 pour 13h et 72 h d'équilibre. Le phénomène d'autodécharge se traduit donc par une dilatation progressive de la maille cubique.

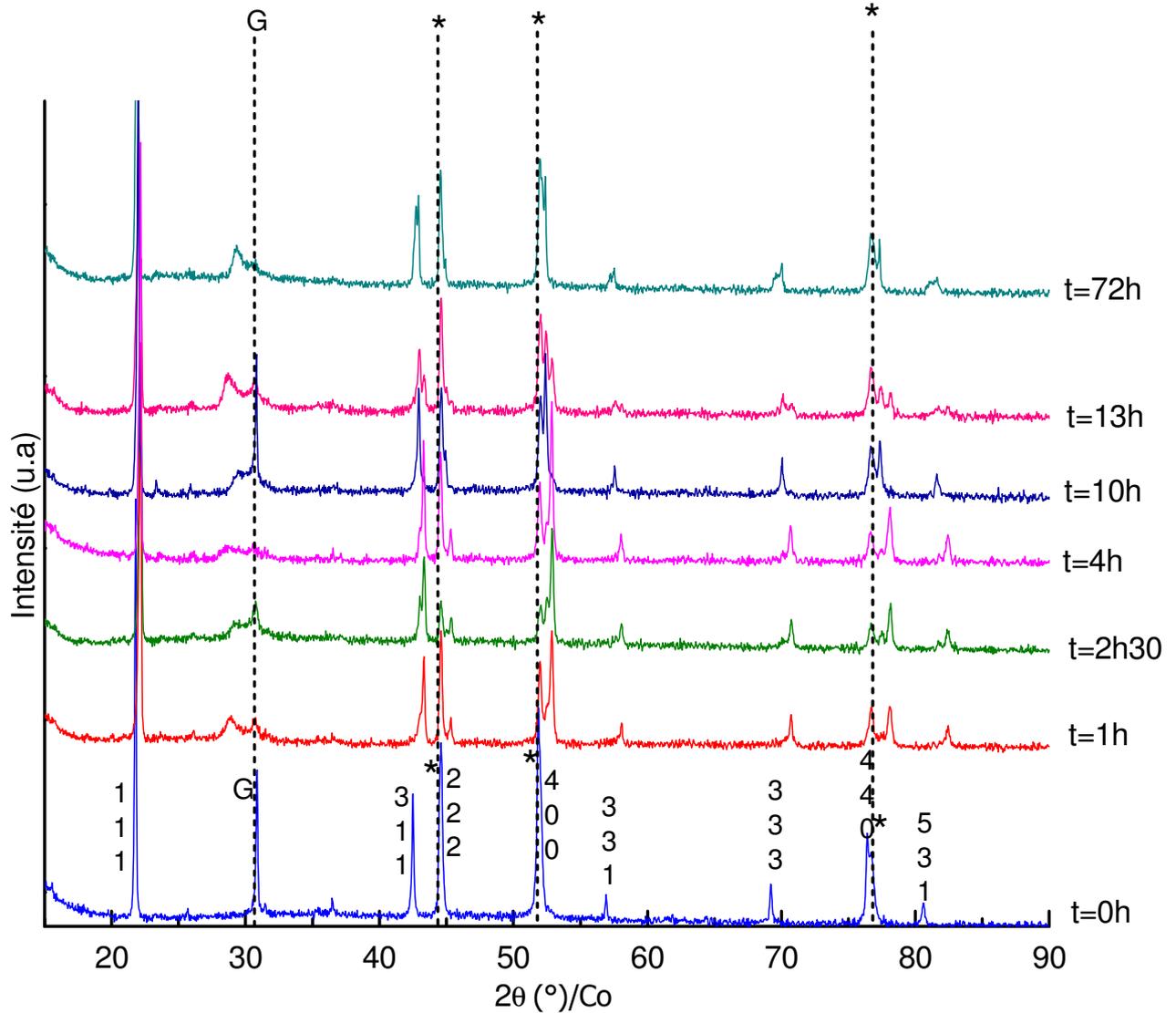


Figure II.46 : Diagrammes RX des électrodes $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ chargées à 5V et laissées au repos pendant un temps variable (1h à 72h), G : Graphite, * : Grille en Aluminium

Tableau II.16: Paramètre de maille cubique des électrodes $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ chargées à 5V et laissées au repos pendant un temps variable (1h à 72h)

Temps de repos à 5 V (h)	a (Å)
0	C3=8.01
1	C3=8.034, C2=8.070
2,5	C3=8.032, C2=8.08
4	C3=8.034, C2=8.08
10	C3=8.030, C2=8.091, C1=8.132
13	C2=8.100, C1=8.132
72	C2=8.10, C1=8.135

b. Caractérisation par spectroscopie Raman

L'étude par microscopie Raman a été effectuée sur les électrodes chargées à 5V ayant séjourné pendant un temps variable dans la cellule électrochimique. L'évolution des spectres Raman en fonction du temps de repos de l'électrode chargée dans la cellule est présentée sur la figure **II.47**. On note une modification importante du profil du spectre au-delà de 4h de temps de repos. Les déconvolutions de ces différents spectres Raman sont indiquées sur la figure **II.48**. Le tableau **II.17** rassemble les nombres d'onde des composantes Raman obtenues pour chaque échantillon ainsi que les teneurs relatives en espèces redox du nickel estimées à partir des aires relatives des bandes Raman attribuées aux modes $T_{2g}(\text{Ni}^{2+})$, $T_{2g}(\text{Ni}^{3+})$ et $T_{2g}(\text{Ni}^{4+})$ situées à 500, 530 et 540 cm^{-1} respectivement.

Jusqu'à 2h30 de temps de repos, le profil du spectre Raman est inchangé. Pour 4h, on observe une légère modification du spectre Raman qui consiste en une diminution de l'intensité relative du mode intense $T_{2g}(\text{Ni}^{4+})$ situé à 540 cm^{-1} au profit d'une bande nouvelle à 530 cm^{-1} qui indique le début de réduction des ions Ni^{4+} en ions Ni^{3+} (à hauteur de 8%).

Après 10h de repos, le signal Raman est cette fois fortement modifié. L'analyse par décompositions de bandes permet de corréler ces variations spectrales à la réduction de 65 % des ions Ni^{4+} en ions Ni^{3+} (50%) et Ni^{2+} (15%). Après 13h de repos, les ions Ni^{4+} sont réduits de façon quantitative et l'électrode est constituée d'un mélange d'espèces du nickel majoritairement au degré +3 (78%). Au bout de 3 jours d'équilibre, le phénomène d'autodécharge affecte cette fois les ions Ni^{3+} , une teneur à peu près équivalente d'ions Ni^{2+} et Ni^{3+} étant déduite de l'analyse du profil du spectre Raman.

La figure **II.49** représente la teneur relative en espèces redox Ni^{2+} , Ni^{3+} et Ni^{4+} en fonction du temps de repos de l'électrode chargée à 5V dans la cellule. On y a aussi représenté la capacité récupérée en décharge (en %/0 h) en fonction du temps de repos à haut potentiel

On observe que le phénomène d'autodécharge est caractérisé par une réduction rapide des ions Ni^{4+} , qui débute peu après 2h de repos pour être totale après 10h. Au-delà, c'est un processus de réduction des ions Ni^{3+} qui prend le pas, caractérisé par une cinétique moins rapide mais tout de même notable puisque plus de 50% des ions Ni^{3+} sont réduits au bout de trois jours. Cette description du mécanisme d'autodécharge, permise par la spectroscopie Raman, est très cohérente avec l'évolution de la capacité en décharge, marquée par une pente assez forte durant les 10 premières heures de repos, attribuée à la réduction rapide et quantitative des ions Ni^{4+} , et une pente plus faible au-delà qui concerne la réduction plus lente des ions Ni^{3+} .

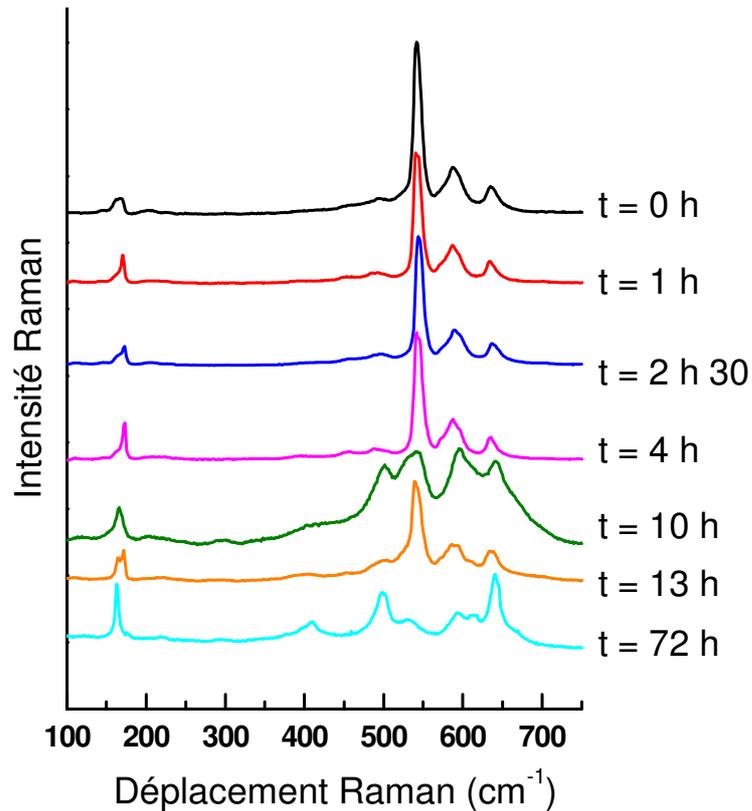


Figure II.47 : Spectres Raman d'électrodes $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ chargées à 5V et laissées au repos 0h, 1h, 2h30, 4h, 9h30, 13h, 72h .

Tableau II.17 : Fréquences Raman (en cm^{-1}) observées dans la gamme de nombre d'onde $450\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ pour des électrodes $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ chargées à 5V et laissées au repos un temps variable compris entre 0h et 72h

Attribution	t= 0 h	t= 1 h	t= 2.5 h	t= 4 h	t= 10 h	t= 13 h	t= 72 h
$T_{2g}(\text{Mn})$	494	493	494	491	489	484	487
$T_{2g}(\text{Ni}^{2+})$	-	-	-	-	500	500	498
$T_{2g}(\text{Ni}^{2+})$	-	-	-	-	-	-	-
$T_{2g}(\text{Ni}^{3+})$	-	-	-	530	530	534	530
$T_{2g}(\text{Ni}^{4+})$	543	542	543	540	542	543	-
$A_{1g}(\text{Mn}^{4+})$	587	586	590	594	594	592	594
$A_{1g}(\text{Ni})$	-	-	-	617	618	614	617
$A_{1g}(\text{Mn}^{3+}/\text{Ni})$	636	636	637	635	638	640	639
$T_{2g}(\text{Mn},\text{Ni})$	-	-	-	656	655	655	657
% $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$	0/0/100	0/0/100	0/0/100	0/8/92	15/50/35	22/78/0	53/47/30

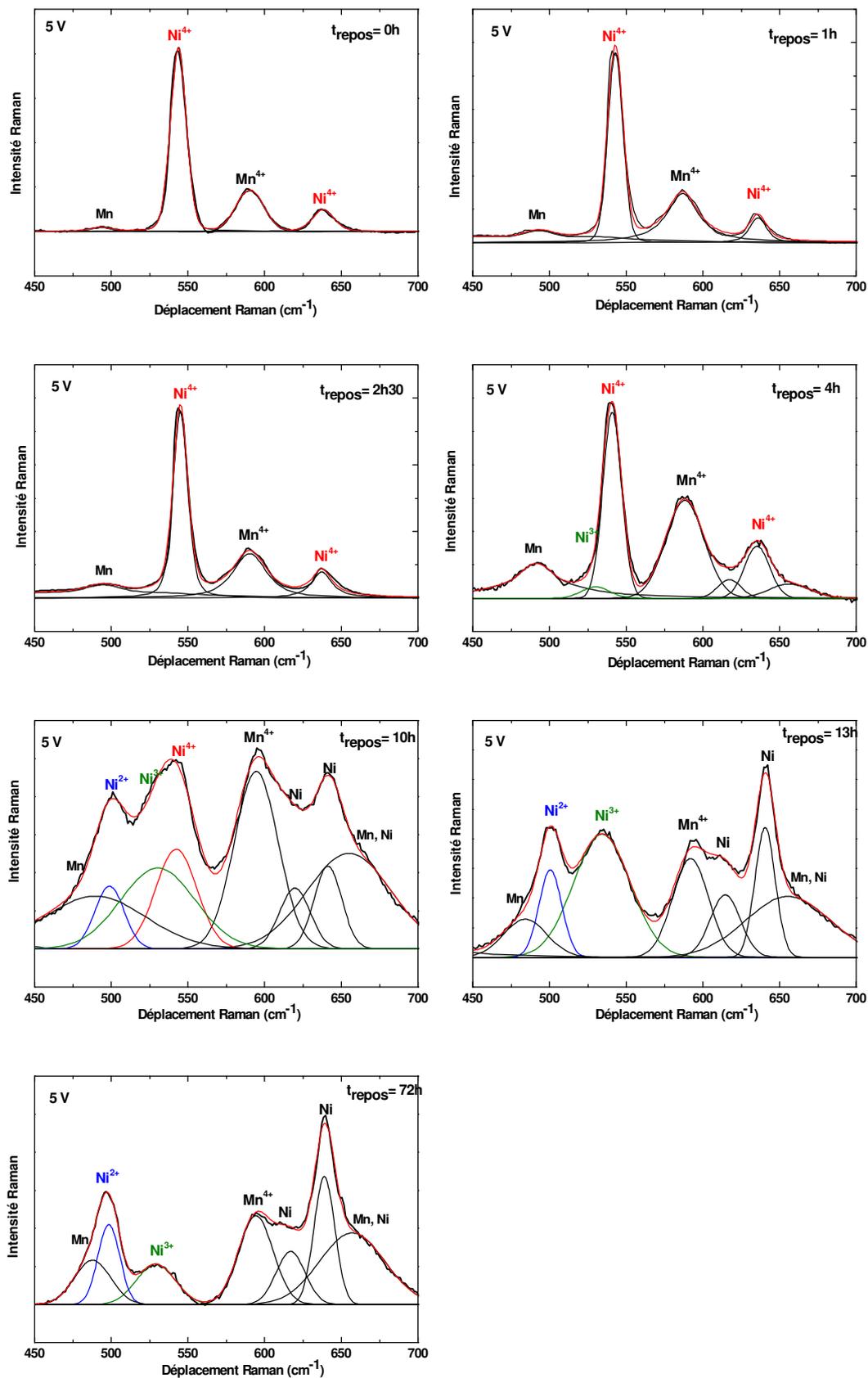


Figure II.48 : Spectres Raman d'électrodes $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ chargées à 5V et laissées au repos 0h, 1h, 2h30, 4h, 9h30, 13h, 72h .

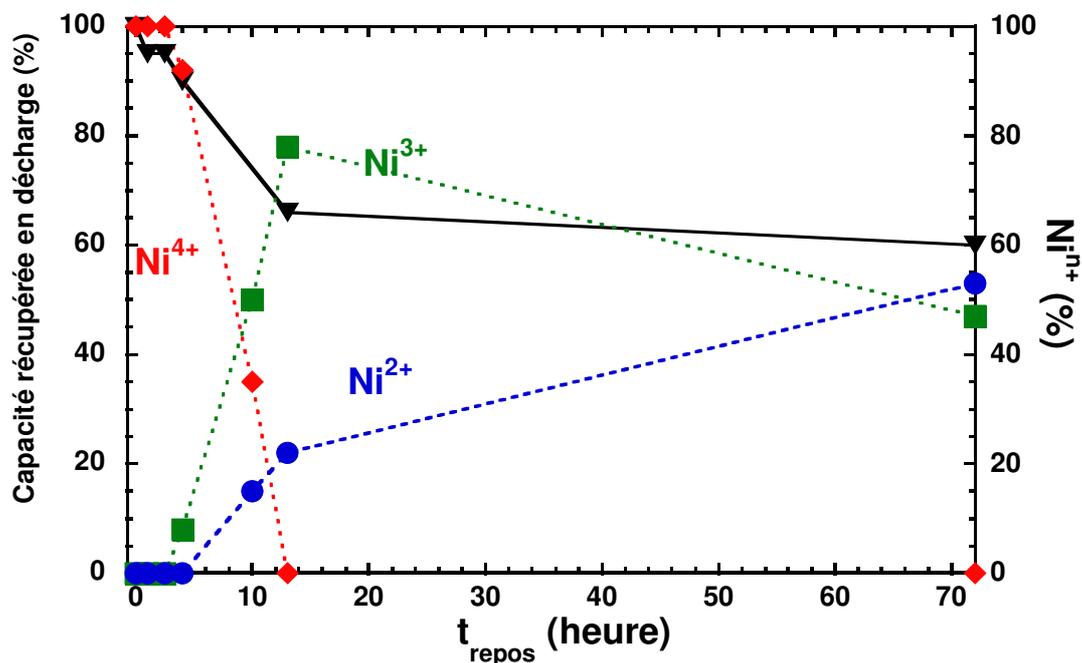


Figure II.49. Evolution des teneurs relatives des différentes espèces redox du nickel dans l'électrode $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ chargée à 5V en fonction du temps de repos à haut potentiel (en traits pointillés, axe de droite). Ces teneurs ont été déterminées à partir de l'analyse des intensités relatives des modes Raman $T_{2g}(\text{Ni})$. La capacité récupérée en décharge après une charge à 5V suivie d'un temps de repos variable est également indiquée (en trait plein, axe de gauche).

II.5. Etude des changements structuraux en fonctionnement dans la région 3V

Dans cette partie on étudie les changements structuraux qui interviennent pendant le premier cycle de décharge-charge d'une électrode de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ dans la région 3V, en mettant en œuvre la DRX et la spectroscopie Raman.

II.5.1 Diffraction des RX

* Etude du processus de réduction dans le domaine 3.2V/1 V vs. Li^+/Li

La courbe de première décharge (effectuée au régime C/10) de la figure II.50 indique les compositions étudiées par DRX et spectroscopie Raman.

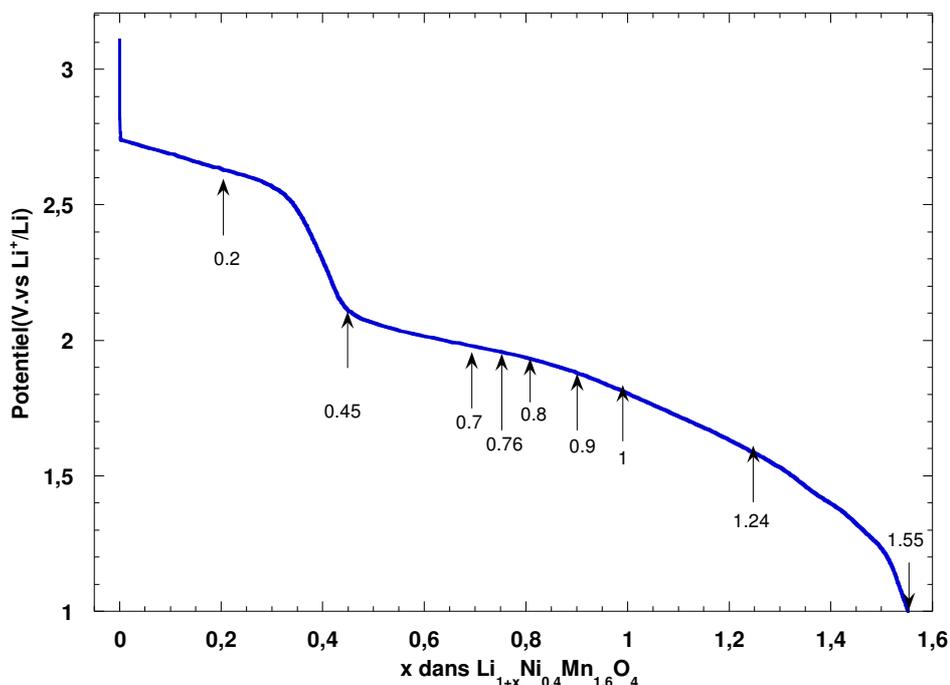


Figure II.50 : Courbe de première décharge de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ entre 3.2 et 1 V, régime C/10, les compositions étudiées par DRX et Raman sont indiquées par des flèches

La figure II.51 montre les diffractogrammes RX de ces électrodes. La figure II.52 est un agrandissement de la zone 37-50° et la figure II.53 montre le dédoublement de la raie 111 à partir du point $x = 0.76$.

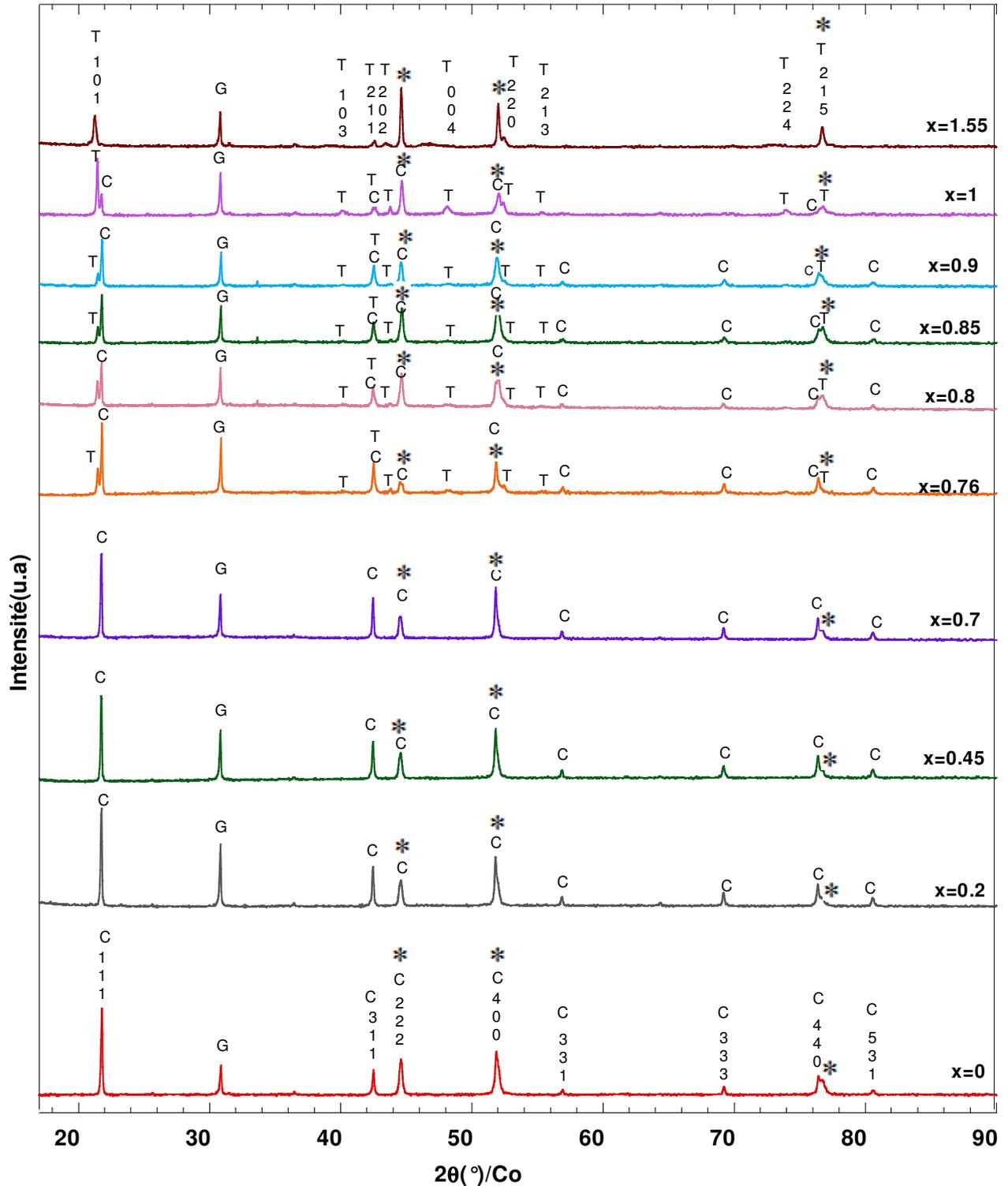


Figure II.51 : Diagrammes RX de $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ obtenus pendant la décharge dans la région 3.2 / 1 V

G : Graphite, C : phase Cubique, T : phase Tétraogonale, * : Grille en Aluminium

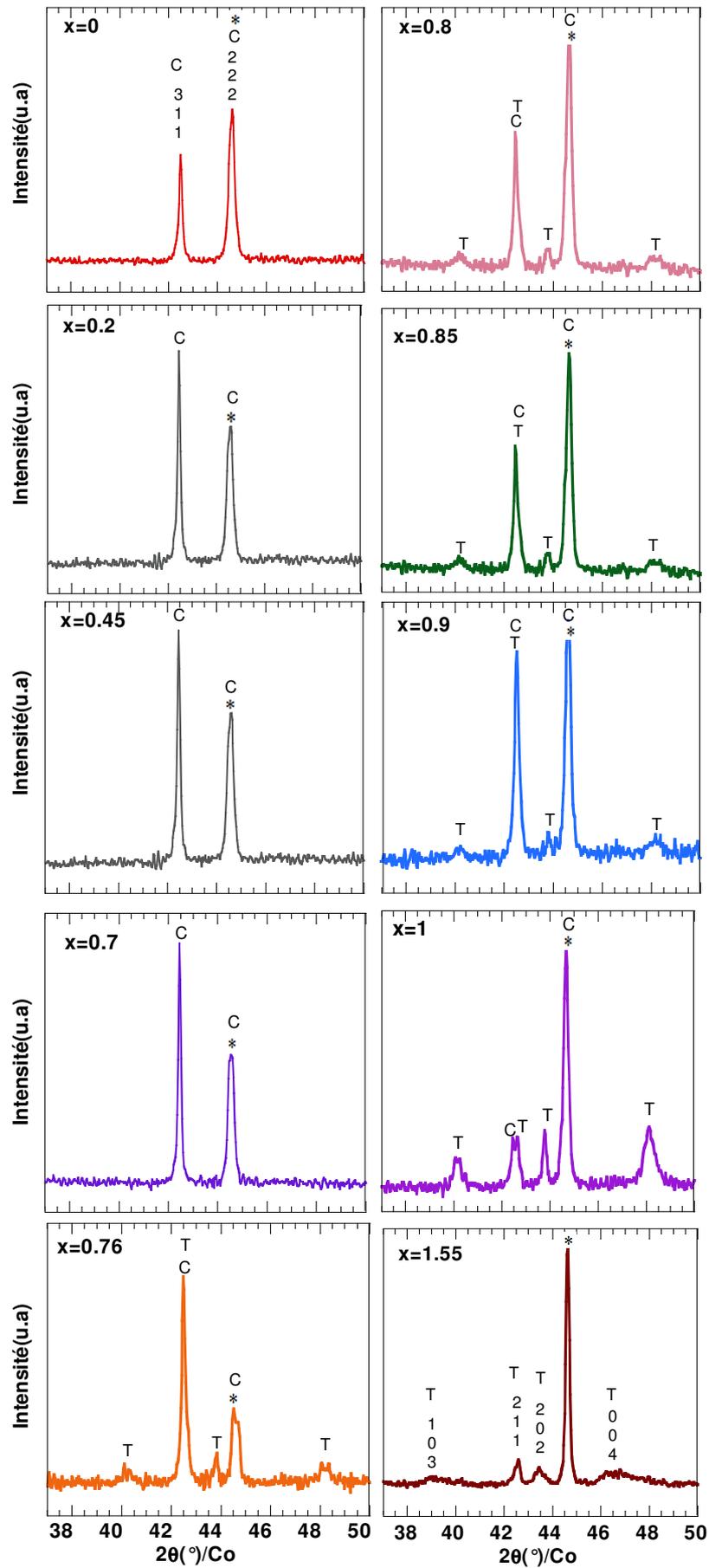


Figure II.52: Agrandissement de la zone 37-50° des diagrammes RX de $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ de 3.2 à 1V

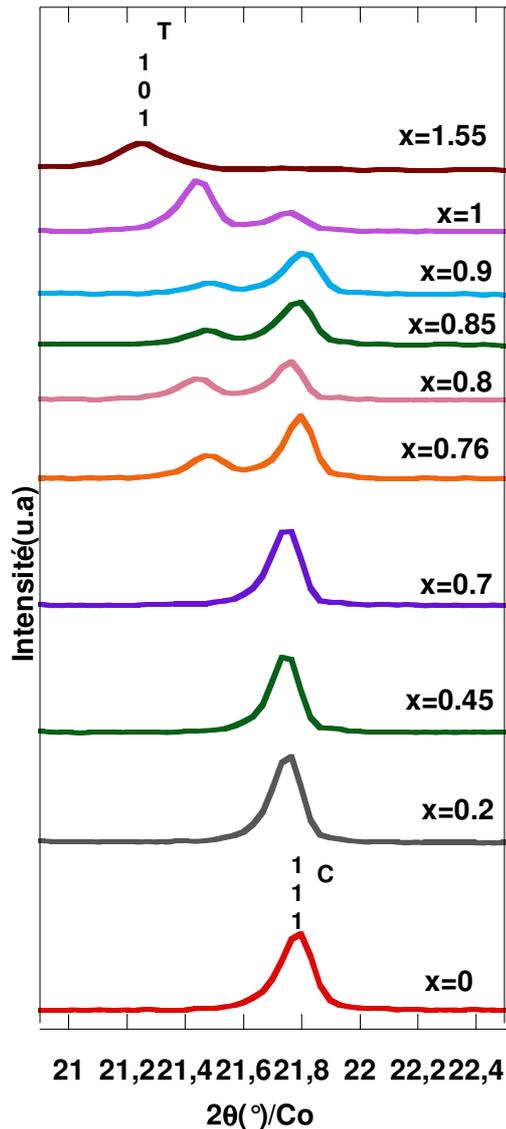


Figure II.53 : Agrandissement du diagramme RX de la figure II.50 dans la région 21-22.5° (2θ)

Sur la figure II.51, on remarque que jusqu'au point $x = 0.7$, il n'y a pas de changement de position ou d'apparition de nouvelles raies par rapport au diffractogramme initial qui correspond à une phase cubique (groupe d'espace Fd-3m). Pour $x = 0.76$, on observe que la raie 111 de la phase cubique se dédouble pour laisser apparaître une nouvelle raie qui croît en intensité ($x = 1$) et écrase complètement la raie 111 en fin de décharge ($x = 1.55$).

En même temps, on voit apparaître des pics de faible intensité comme les raies 103 ; 211 ; 202 et 004 indiquées sur les agrandissements de la figure II.52. Ces raies, qui augmentent progressivement en intensité, sont en présence de certaine raies de la phase cubique comme les raies 311 et 222 jusqu'au point $x = 1$. Pour la composition $x = 1.55$, il y a disparition complète de la phase cubique, et on se retrouve cependant en présence d'une baisse

remarquable d'intensité. Il s'agit ici vraisemblablement d'un phénomène de désordre parce que la structure est saturée en lithium ($x = 1.55 \text{ Li}^+$).

On montre grâce aux affinements Rietveld que les nouvelles raies qui apparaissent sont toutes indexables dans le groupe d'espace $I41/amd$ de symétrie tétragonale. On représente sur la figure **II.54**, un exemple d'affinement pour le composé $\text{Li}_{1.76}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$.

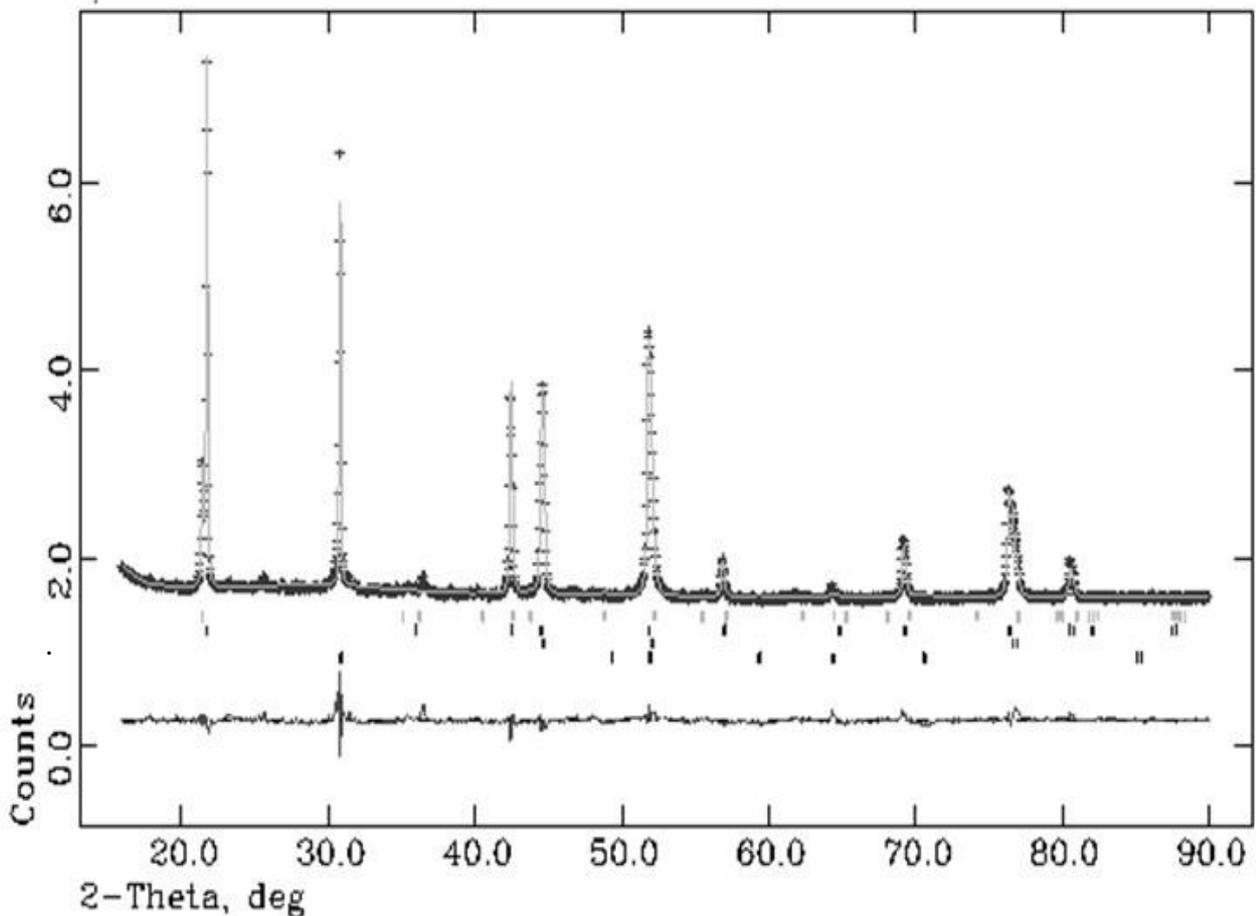


Figure II.54 : Affinement Rietveld des données de diffraction X de $\text{Li}_{1.76}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$

Le tableau **II.18** représente les principaux indices hkl associés aux angles 2θ de la phase tétragonale pour les points $x=0.76$; 0.8 ; 0.85 ; 0.9 ; 1 ; 1.24 et 1.55 .

Tableau II.18 : Indices hkl et position des raies (2 θ) de la phase tétragonale $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$

hkl	2 θ (°)/Co						
	x=0.76	x=0.8	x=0.85	x=0.9	x=1	x=1.24	x=1.55
101	21.43	21.46	21.49	21.5	21.47	21.51	21.28
103	40.49	40.26	40.35	40.27	40.17	40.35	39.33
211	42.46	42.62	42.64	42.65	42.63	42.69	42.55
202	43.77	43.8	43.84	43.82	43.78	43.85	43.44
004	48.72	48.32	48.44	48.3	48.16	48.27	46.86
220	52.12	52.36	52.37	52.39	52.38	52.45	52.41
213	55.45	55.38	55.45	55.39	55.31	55.40	54.67
224	74.18	74.04	74.13	74.02	73.91	74.04	72.96
215	76.96	76.57	76.70	76.52	76.36	76.51	74.86

Les paramètres issus de l'affinement pour $\text{Li}_{1.76}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ sont résumés dans le tableau II.20.

Tableau II.19: Paramètres d'affinement de la phase tétragonale $\text{Li}_{1.76}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$

Atomes	Positions de Wyckoff	x	y	z	n	U iso
Li	4a	0	0.75	0.125	1 ²	0.07652
Ni	8d	0	0	0.5	0.2	0.07652
Mn	8d	0	0	0.5	0.8	0.07652
O	16h	0	0.481(7)	0.2959(5)	1	0.01428

a (Å)	5.74(2)
c (Å)	8.656(8)
V(Å³)	285.97(7)
Rwp (%)	1.58
Rp	1.04
Nombre de variables	33
Groupe d'espace	I41 /amd
χ^2	4.33

² L'occupation du lithium n'a pas été affinée car il est trop léger pour être détecté en DRX

L'évolution des paramètres de maille a et c pendant la décharge de 3.2 à 1V / Li^+/Li est présentée sur la figure II.55. Notons que le paramètre a de la phase cubique a été converti en paramètre a tétragonal selon la formule : $a_T = a_C/\sqrt{2}$

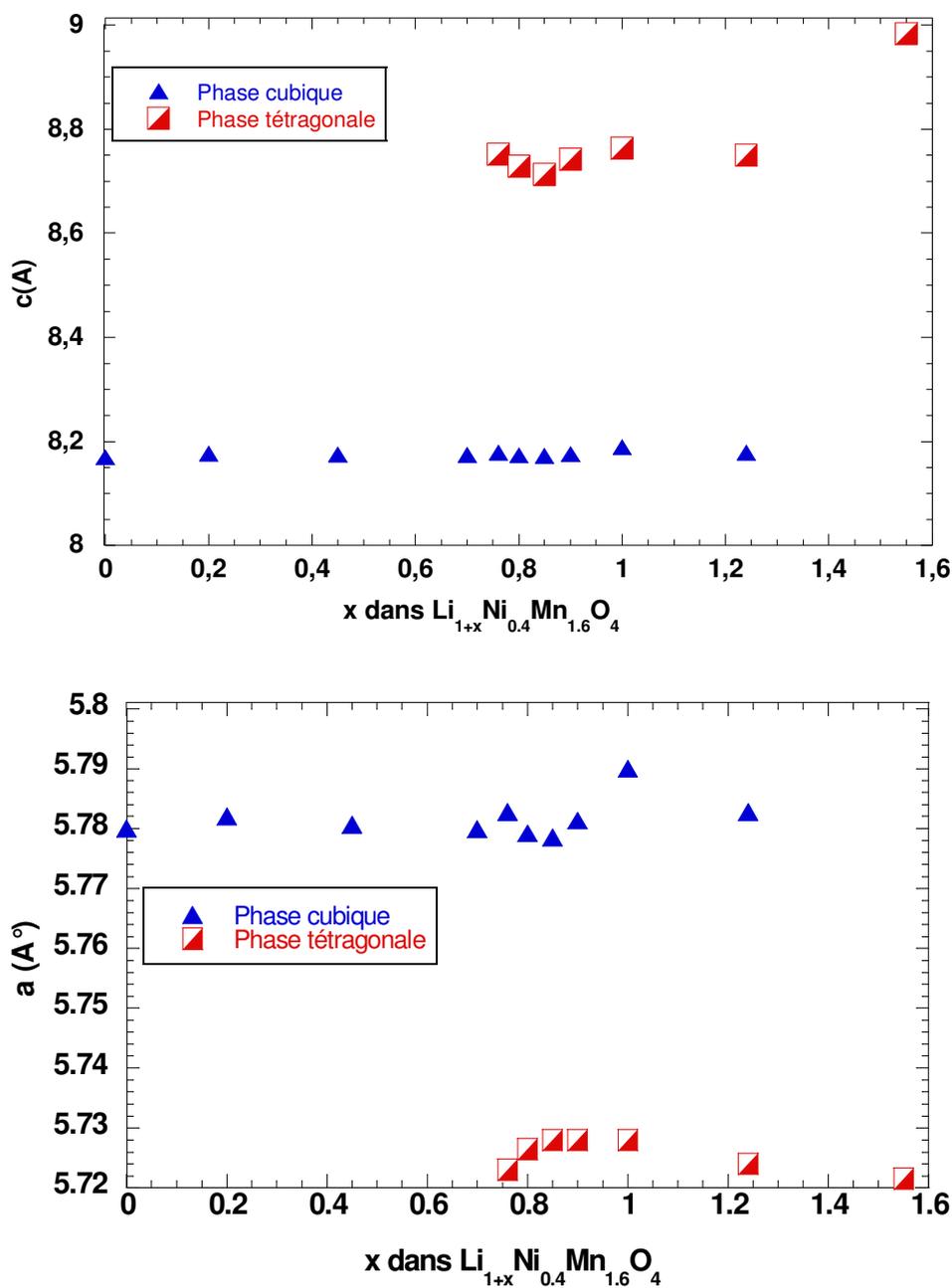


Figure II.55: Evolution des paramètres de maille de $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ pendant la décharge dans le domaine de potentiel 3.2 /1V vs. Li^+/Li

Ainsi, l'évolution structurale pendant la réduction électrochimique à bas potentiel peut être décrite selon trois étapes:

- Pour $0 \leq x \leq 0.7$, on observe une seule phase « cubique » de paramètres de mailles $c = 8.17 \text{ \AA}$ et $a = 5.78 \text{ \AA}$.
- Pour $0.76 \leq x \leq 1.24$, on observe la coexistence de la phase cubique initiale avec une nouvelle de symétrie phase tétragonale, de paramètres de maille $c = 8.75 \text{ \AA}$ et $a = 5.72 \text{ \AA}$. Ces valeurs sont comparables à celles décrites par *Ohzuku et al* [20] pour le composé LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ (forme ordonnée) qui donne lieu en réduction à 3V à une phase tétragonale de paramètres $c = 8.69 \text{ \AA}$ et $a = 5.74 \text{ \AA}$.
- Pour $x = 1.55$, on observe la présence unique d'une phase tétragonale de paramètres de maille $a = 8.98 \text{ \AA}$ et $c = 5.72 \text{ \AA}$.

Il n'existe à notre connaissance aucune donnée de la littérature relative à l'évolution structurale de LiNi_{0,4}Mn_{1,6}O₄ dans la région de potentiel 3 V. *Ohzuku et al* [20] ont étudié par DRX *ex situ* les transformations structurales du composé LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ (forme ordonnée P4₃32) pendant la décharge à bas potentiel. Dans la région de composition $1 \leq x \leq 2$, où x représente le taux de lithium dans Li _{x} Ni_{0,5}Mn_{1,5}O₄, ils observent un mélange d'une phase cubique et d'une phase tétragonale, puis au-delà la présence d'une phase tétragonale unique. L'augmentation du paramètre c entre la phase cubique et la phase tétragonale est estimée à 6.4% avec un paramètre de maille c de 8.69 Å pour la phase tétragonale et 8.17 Å pour la phase cubique. Le paramètre a diminue de 5.78 Å pour la phase cubique à 5.74 Å pour la phase tétragonale, soit une diminution de 0.6%.

Les travaux de *Park et al* [23] sur la forme ordonnée de LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ confirment les données antérieures de *Ohzuku* pour les compositions Li_{1,47}Ni_{0,5}Mn_{1,5}O₄ et Li_{1,8}Ni_{0,5}Mn_{1,5}O₄, à savoir l'existence d'un domaine biphasé entre une phase cubique et une phase tétragonale.

En ce qui concerne la phase désordonnée LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ (Fd-3m), *Park et al* [23] montrent qu'il existe un biphasage pour les compositions Li_{1,2}Ni_{0,5}Mn_{1,5}O₄, Li_{1,39}Ni_{0,5}Mn_{1,5}O₄ et Li_{1,67}Ni_{0,5}Mn_{1,5}O₄.

Une estimation de la quantité relative de ces deux phases, calculée à partir des résultats des affinements Rietveld, est indiquée la figure **II.56** qui représente le pourcentage des phases cubique et tétragonale en fonction du taux de lithium inséré.

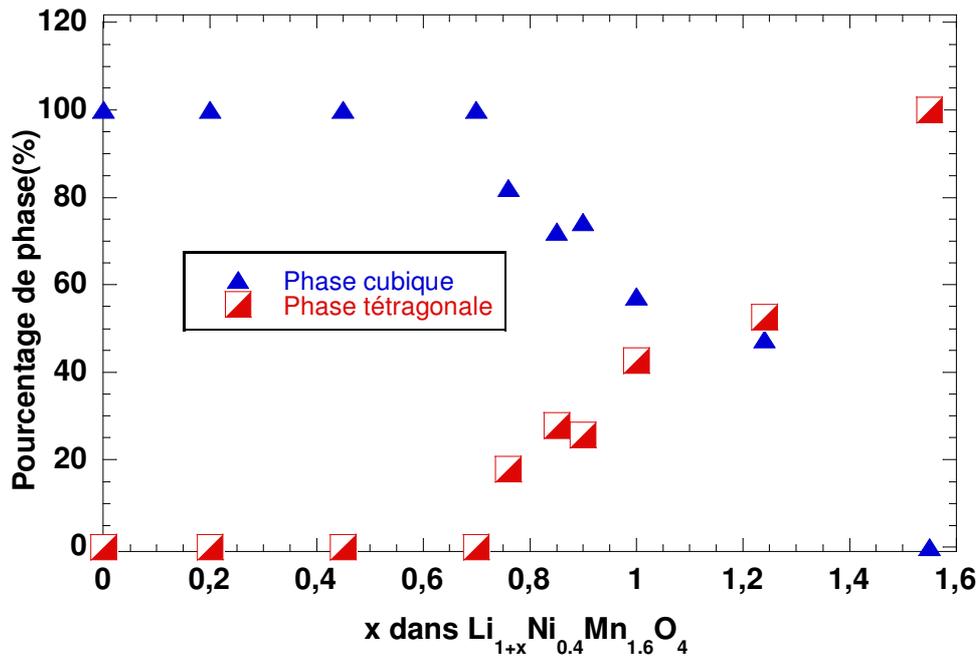


Figure II.56 : Evolution des pourcentages des phases cubique et tétragonale de $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ entre 3.2 et 1V/Li⁺/Li

On constate que la proportion de la phase tétragonale croît aux dépens de celle de la phase cubique dont la teneur diminue linéairement à partir de $x = 0.76$ tandis que la quantité de phase tétragonale augmente jusqu'à atteindre 100% en fin de décharge.

*** Etude du processus d'oxydation dans le domaine de potentiel 1 V/ 3.2 V vs. Li⁺/Li**

Pour étudier la réversibilité des changements structuraux observés après l'insertion du lithium dans $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$, on désinsère de la structure $\text{Li}_{2.55}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ obtenue en fin de décharge 0.4 ; 0.55 ; 0.65 ; 0.75 et 0.87 Li⁺ qui correspondent respectivement aux compositions $\text{Li}_{2.15}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$, $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$, $\text{Li}_{1.9}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$, $\text{Li}_{1.8}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$, $\text{Li}_{1.72}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ (composition maximale atteinte à la fin de l'oxydation à 3.2 V).

L'examen des diffractogrammes montre qu'il y a réapparition des raies de la phase cubique de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ à mesure qu'on désinsère le lithium, et ces raies croissent progressivement en intensité jusqu'en fin d'oxydation (figure non représentée), toujours en présence des raies de la phase cubique.

La quantification de ces phases représentée sur la figure II.57, a permis de constater effectivement une diminution progressive du pourcentage de la phase tétragonale qui était de 100% en fin de décharge, il passe ensuite à 75 % quand le taux de lithium dans la structure est de 2.15. Ensuite, la diminution de la proportion de cette phase entre $x = 2$ et $x = 1.8$ n'est

pas aussi rapide parce qu'on passe de 67% à 64%, en comparant avec la décharge où l'augmentation du pourcentage de la phase tétragonale est plus rapide, il passe en effet de 18 à 42 % entre $x = 1.76$ et $x = 2$.

Enfin, pour le point à $x = 1.72$ qui marque la fin d'oxydation, le taux de phase tétragonale est de 46% .On peut dire qu'à ce stade on a pratiquement autant de phase cubique que de phase tétragonale alors que pour ce même point en réduction, on était à 100% de phase cubique.(Figure II.56)

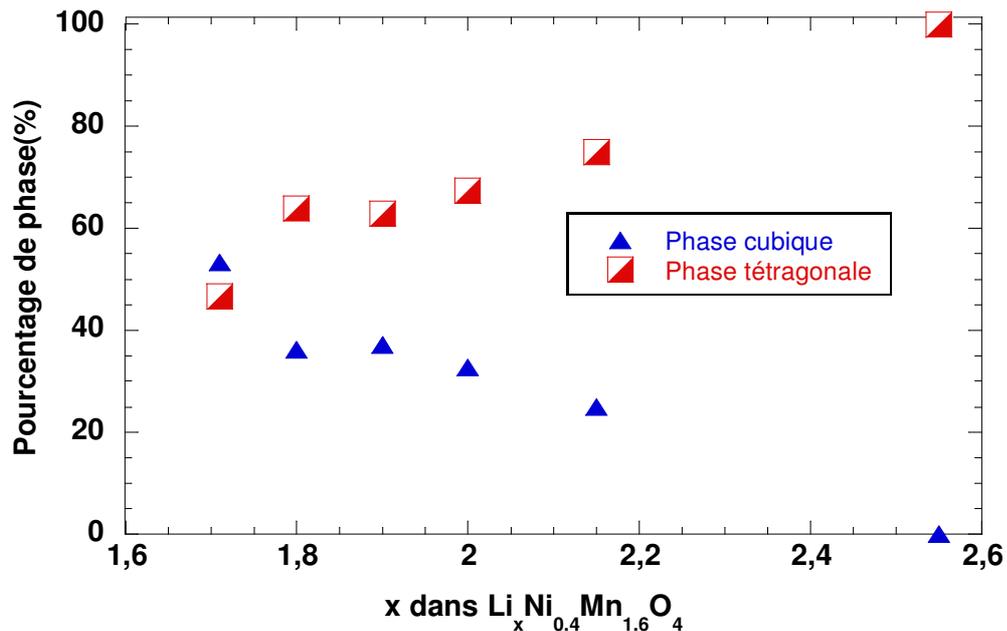


Figure II.57: Evolution des pourcentages des phases cubique et tétragonale au cours de l'oxydation de $\text{Li}_{2.55}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ dans la région 3V

On retient donc de l'analyse des pourcentages de phase que les changements sont réversibles mais qu'on ne retrouve pas la phase cubique de départ à cause de la perte de capacité irréversible constatée en électrochimie .On retient aussi que la cinétique en oxydation est plus lente qu'en réduction car on ne retrouve pas rapidement la dominance de la phase cubique.

Le calcul des paramètres de maille mis en évidence sur les figures. II.58 montre que la phase cubique qui réapparaît en oxydation a les mêmes paramètres que celle en réduction, c'est-à-dire un paramètre c de 8.17-8.18 Å. Ce paramètre, comme c'est le cas en réduction reste constant tout le long du domaine d'existence de la phase cubique.

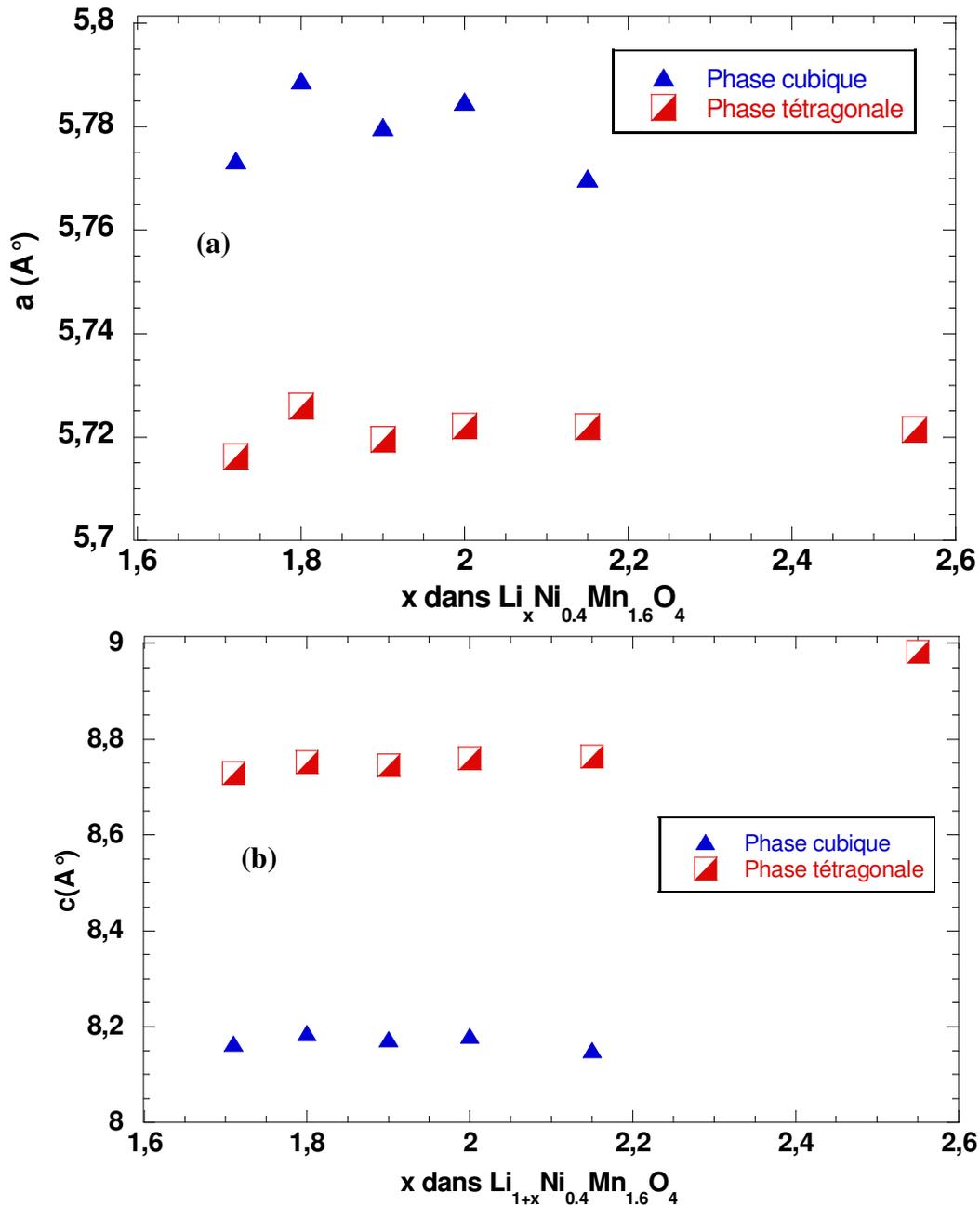


Figure II.58 : Evolution des paramètres a et c au cours de l'oxydation de $\text{Li}_{2.55}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ dans la région 3V

La phase tétragonale voit son paramètre c diminuer de 8.98 Å à 8.75 Å environ quand elle est en biphasage avec la phase cubique, exactement comme en réduction.

Dans la littérature, la réversibilité des changements structuraux a été démontré pour la forme ordonnée de $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (P4₃32) [20, 23]. En ce qui concerne la forme désordonnée (Fd-3m), il a été démontré qu'on renforce très majoritairement la phase cubique [23, 30]

Conclusion :

L'apparition d'une phase tétragonale à $x=0.76$ Li^+ inséré dans $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ coïncide avec la distorsion Jahn-Teller prévue dans des structures où le taux de Mn^{3+} avoisine les 50-60%. L'existence jusqu'à $x=1.24$ Li^+ d'un domaine biphasé où coexistent la phase cubique de départ et la phase tétragonale a été démontré. Pour $x = 1.55$, la phase tétragonale a pu être observée de façon isolée. Une estimation des proportions relatives des deux phases est proposée à partir des affinements des données de diffraction des RX, qui montre une augmentation de la teneur en phase tétragonale avec la profondeur de décharge. Ceci permet d'expliquer l'aggravation de la perte de réversibilité et de la tenue en cyclage avec l'augmentation de la profondeur de décharge. Une réversibilité structurale seulement partielle est démontrée par DRX, qui explique la faible réversibilité électrochimique.

II.5.2 Spectroscopie Raman

* Etude du processus de réduction dans le domaine 3.2V/1 V vs. Li^+/Li

Les spectres Raman obtenus pendant le processus de réduction dans le domaine 3.2-1 V/ Li^+/Li sont présentés sur la figure II.59.

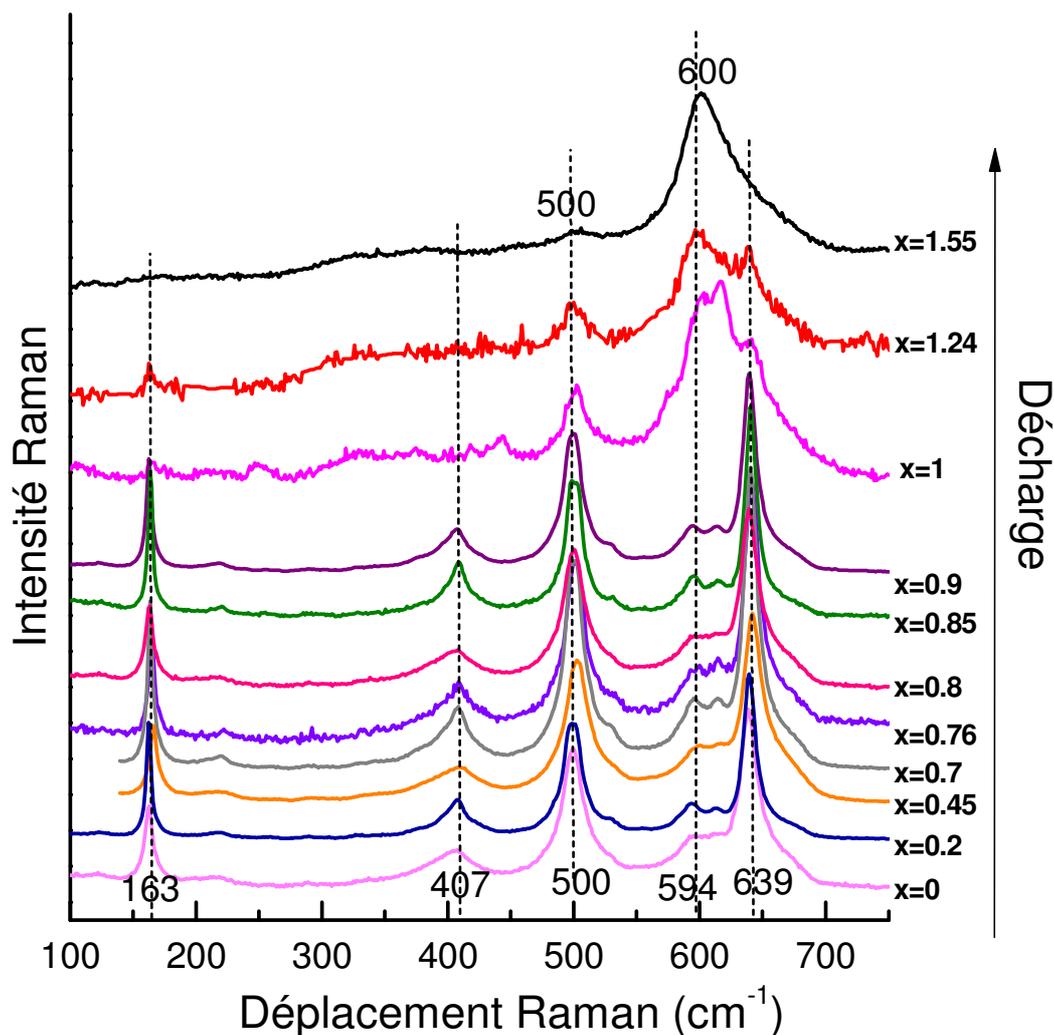


Figure II.59: Spectres Raman de $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ pendant la décharge dans le domaine de potentiel 3.2 V à 1 V/ Li^+/Li

On remarque que jusqu'au point $x = 0.9$, on conserve la signature caractéristique de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$. C'est à partir de $x = 1$ et jusqu'à la fin de la réduction que le profil des spectres Raman va être profondément modifié. L'intensité de la bande vers 600 cm^{-1} augmente aux dépens de la bande à 639 cm^{-1} qui disparaît complètement pour le point de fin

de décharge ($x = 1.55$). On note également la diminution importante de l'intensité du mode à 500 cm^{-1} et la disparition progressive des bandes à 168 et 406 cm^{-1} . L'analyse par décompositions de bandes (figure **II.60**) dans la région $200\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ permet de décrire en détail ces évolutions. Les nombres d'onde des composantes Raman identifiées pour chaque composition sont rassemblés dans le tableau **II. 20**.

Dans le domaine de composition $0 \leq x \leq 0.9$, seules les bandes caractéristiques de la phase cubique initiale sont identifiées. Pour la composition $x = 1$, on observe l'apparition de nouvelles bandes situées à $250 ; 326 ; 373 ; 416 ; 440 ; 602$ et 617 cm^{-1} . Par ailleurs, les bandes de la phase cubique situées à $163, 501, 639$ et 655 cm^{-1} sont toujours présentes. Pour la composition $x = 1.24$, les nouvelles bandes à basse fréquence, situées à $250 ; 326 ; 373 ; 416$ et 440 cm^{-1} ne sont plus observées, très probablement du fait d'une amorphisation à ce stade avancé de l'intercalation. Par contre le système de bandes complexe centré à 600 cm^{-1} est toujours observé et on note une forte augmentation de l'intensité relative du mode à 615 cm^{-1} .

Pour le point le plus réduit ($x = 1.55$), six bandes Raman sont déconvoluées à $325 ; 373 ; 500 ; 600 ; 616 ; 655 \text{ cm}^{-1}$.

Ces évolutions correspondent à la transformation, à partir de $x = 1$, de la phase cubique $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ en phase tétragonale. Le nouveau système de bandes identifié dès $x = 1$ à $250 ; 326 ; 373 ; 416 ; 440 ; 501, 602, 617$ et 655 cm^{-1} peut donc être attribué à la phase tétragonale $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$. La signature Raman de la phase tétragonale $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ observée au cours de la décharge électrochimique (cf. Chapitre III) est également indiquée dans le tableau **II.20**. On constate que pour les deux phases tétragonales, des nouveaux modes de vibration apparaissent dans le domaine de nombre d'ondes inférieur à 350 cm^{-1} (modes à 257 et 280 cm^{-1} pour $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$, modes à 250 et 326 pour $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$). Dans les deux cas, deux modes principaux sont observés dans la région des vibrations metal-oxygène, situés vers 600 et 655 cm^{-1} . Deux modes supplémentaires, situés à 500 et 616 cm^{-1} , sont observés dans le cas de la phase cubique $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$, qui sont vraisemblablement des modes de vibration nickel-oxygène dans la structure tétragonale. Des calculs théoriques de dynamique de réseau sont nécessaires à ce stade de l'étude afin de compléter ces attributions et de comprendre les relations structure-spectres Raman propres à ces composés.

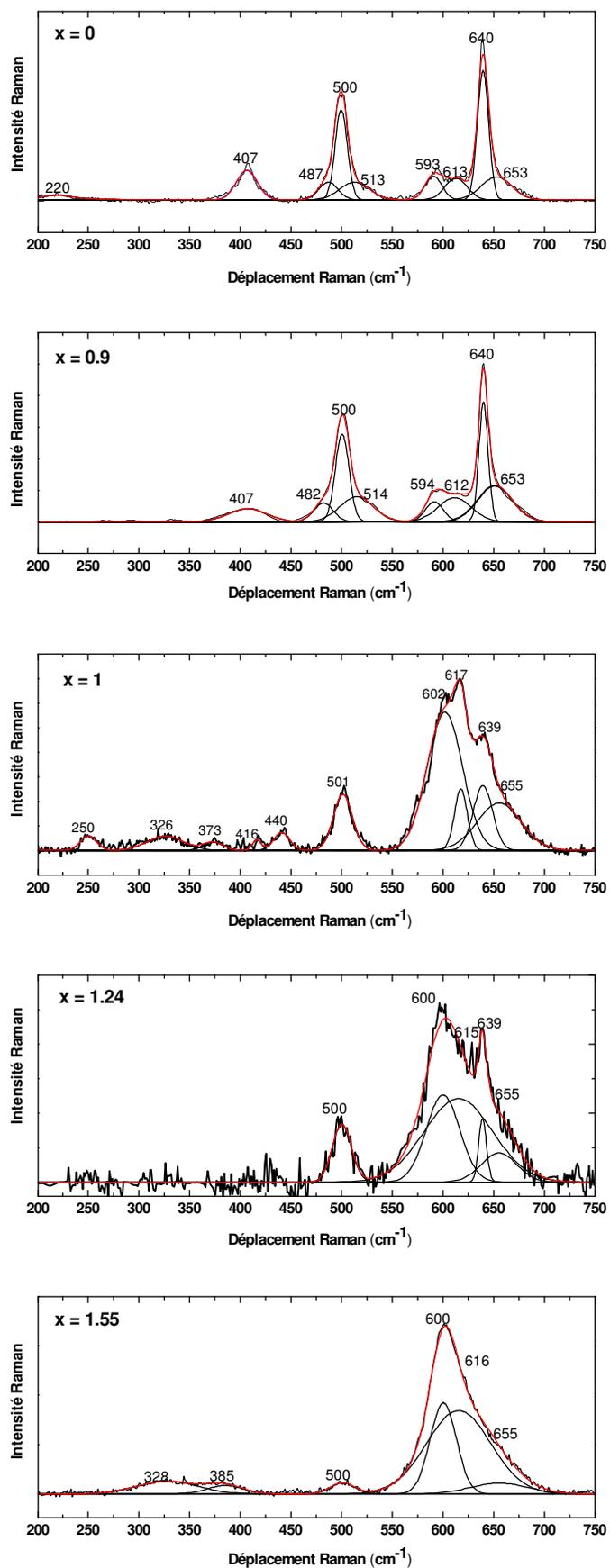


Figure II.60 : Déconvolutions des spectres Raman de $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ obtenus pendant la décharge dans le domaine de potentiel 3.2 à 1 V/Li⁺/Li

Tableau II.20: Nombres d'ondes des bandes Raman des échantillons $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1.55$) obtenus par réduction électrochimique dans la région de potentiel 3.2 / 1V, Nombres d'ondes de la phase tétragonale $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ préparée électrochimiquement indiqués pour comparaison [cf. chapitre III]

$x = 0$	$x = 0.9$	$x = 1$	$x = 1.24$	$x = 1.55$	$\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ [ce travail]
163	163	163			
220			250	-	257
			326	328	280
407	407		373	385	
487	482		416	-	400
			440	-	
500	500	501	501	500	500
513	513				
593	594		602	600	600
613	612		617	615	616
640	640	639		639	
653	653	655	655	655	655
C	C	C	T	C	T

*** Etude du processus d'oxydation dans le domaine de potentiel 1 V/ 3.2 V vs. Li^+/Li**

Les points analysés en oxydation correspondent aux composés $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$; $\text{Li}_{1.9}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$; $\text{Li}_{1.8}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ et $\text{Li}_{1.72}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ et sont obtenus après extraction de 0.55 ; 0.66 ; 0.75 et 0.87 Li^+ respectivement à partir du composé $\text{Li}_{2.55}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$. Les spectres déconvolués sont représentés sur la figure **II.61**

Les spectres Raman réalisés pour la composition $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ mettent en évidence un mélange de phase cubique et tétragonale. En effet, on observe deux signatures relatives au composé $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ obtenues à ce stade de l'oxydation. La première représentée sur la figure **II.61 (a)**, correspond à la signature d'une phase cubique majoritaire dans le mélange, tandis que le spectre de la figure **II.61 (a')** correspond à la signature d'une phase tétragonale majoritaire dans le mélange, identifiée par des bandes situées à 655 ; 616 ; 601 ; 499 ; 439 ; 417 ; 373 ; 325 et 249 cm^{-1} .

Les spectres Raman réalisés pour la composition $\text{Li}_{1.9}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ mettent encore en évidence un mélange de phase cubique et tétragonale. On distingue en effet la signature d'une phase

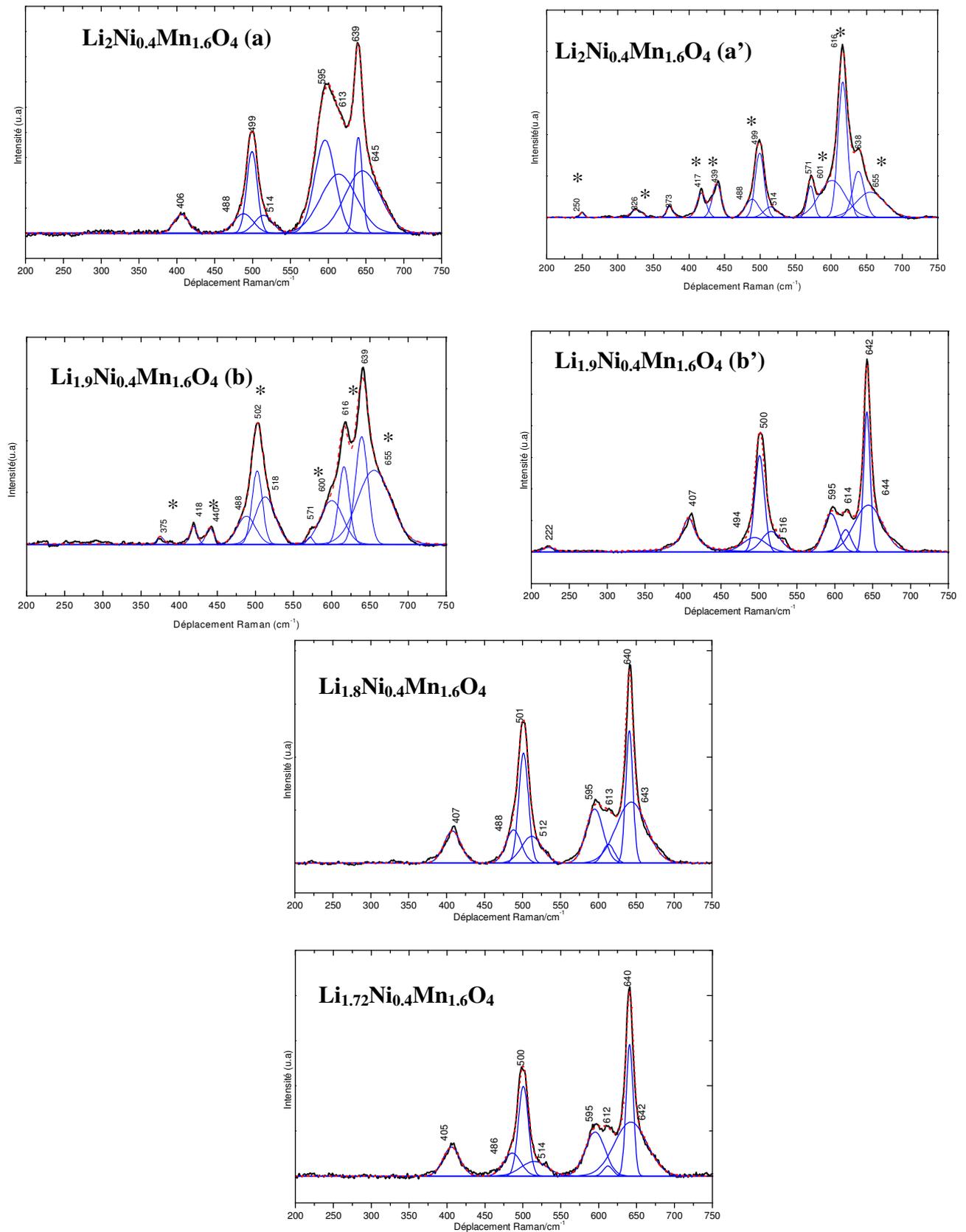


Figure II.61 : Déconvolutions des spectres Raman de $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$, $\text{Li}_{1.9}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$; $\text{Li}_{1.8}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ et $\text{Li}_{1.72}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ obtenus après oxydation de $\text{Li}_{2.55}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ jusqu'à 3.2V, (*)Phase tétragonale

cubique caractérisée par les bandes 639 ; 571 ; 502 ; 418 et 488 cm^{-1} et d'une phase tétragonale (bandes 655 ; 616, 600, 502 ; 440 ; 418 375 cm^{-1}). (Figure **II.61 (b)**).

Par ailleurs, il existe un autre type de signal pour ce point représenté sur la figure **II.60 (b')**, où on distingue la signature de la phase cubique pure.

Les spectres Raman réalisés pour les compositions $\text{Li}_{1.8}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ et $\text{Li}_{1.72}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ indiquent la présence d'une phase cubique pure.

III. Conclusions

Dans ce chapitre le composé étudié $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$, dérivé substitué de LiMn_2O_4 , a été caractérisé d'un point de vue électrochimique et structural dans deux régions de potentiel 5V/Li⁺/Li, et 3V/Li⁺/Li.

$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ a montré un comportement électrochimique exceptionnel à 5 V/Li⁺/Li, avec une capacité de 135 mAh/g après 50 cycles à C/5 et dont la stabilité n'est pas influencée par la densité du régime imposé. Au contraire, dans la région 3V, on montre d'une part le fort impact du régime sur l'allure de la courbe électrochimique de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ entre 3.2 et 1.8 V, et d'autre part sur les capacités récupérées. En cyclage, on montre qu'aucune stabilité de la capacité spécifique n'est obtenue, les meilleurs résultats étant obtenus pour la borne à 2 V avec une capacité de 75 mAh/g stable sur une dizaine de cycles qui décroît ensuite rapidement.

D'un point de vue structural, l'étude Raman réalisée sur $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ où $0 \leq x \leq 0.97$ en 3^{ème} charge a montré un continuum de spectres Raman invariant dans le domaine de composition $0 \leq x \leq 0.25$ correspondant à l'oxydation des 0.2 ions Mn^{3+} en ions, mais présentant en revanche des variations particulièrement importantes des modes de vibrations Ni-O dans le domaine de composition $0.32 \leq x \leq 0.97$. Une analyse plus approfondie par décompositions de bandes a permis de constater que ces variations reflètent une modification des couples redox impliqués dans la réaction électrochimique ($\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$, $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}$).

A la lumière de ces résultats originaux, il nous a été possible de discuter, pour la première fois, tous les spectres Raman obtenus pour $0 \leq x \leq 0.97$ en terme d'attribution des bandes observées aux vibrations des atomes concernés (Ni-O, ou Mn-O, ou Li-O ...) mais aussi aux symétries prévues par le calcul (A_{1g} , T_{2g} et E_g).

Alors que les variations mises en évidence par diffraction des RX permettent de conclure seulement à de faibles variations du paramètre de maille, l'exploitation des résultats de la spectroscopie Raman a permis de les appliquer à la mesure de l'état de charge des ions Ni^{n+} (n=2, 3, 4) au cours de l'avancement de la réaction électrochimique de charge ou de décharge. Ceci a été rendu possible grâce à l'analyse des intensités relatives des bandes à 500, 530 et 540 cm^{-1} attribuées respectivement aux modes de vibration $T_{2g}(\text{Ni}^{2+})$, $T_{2g}(\text{Ni}^{3+})$ et $T_{2g}(\text{Ni}^{4+})$.

D'un autre côté, cette nouvelle attribution du spectre Raman de $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ a permis de décrire avec précision le phénomène d'autodécharge en donnant accès au taux de réduction chimique du Nickel en fonction du temps de séjour dans l'électrolyte. Il a été conclu que le phénomène d'autodécharge est caractérisé par une réduction rapide des ions Ni^{4+} , qui débute

peu après 2h de repos pour être totale après 10h. Au-delà, c'est un processus de réduction des ions Ni^{3+} qui prend le pas, caractérisé par une cinétique moins rapide mais tout de même notable puisque plus de 50% des ions Ni^{3+} sont réduits au bout de trois jours.

L'étude structurale par DRX et par spectroscopie Raman au 1^{er} cycle a également été menée et il a été conclu à un décalage d'apparition de certaines phases à cause de l'oxydation électrolytique et la formation de la SEI constatée en 1ère charge. L'étude de la réversibilité de ces changements structuraux au 1^{er} et au 3^{ème} cycle a été constatée, en accord avec le comportement électrochimique performant de ce matériau.

Le comportement du spinelle substitué à bas potentiel dans le domaine 3.2-1 V/Li⁺/Li a également été exploré par microspectrométrie Raman. Le continuum des spectres Raman obtenu pendant la décharge permet, comme pour LiMn_2O_4 , de distinguer une transition cubique-tétraгонаle, en accord avec les données obtenues par DRX. Le nouveau système de bandes identifié dès $x = 1$ dans $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ à 250 ; 326 ; 373 ; 416 ; 440 ; 501, 602, 617 et 655 cm^{-1} a pu être attribué à la phase tétraгонаle mais, à la différence de $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ de symétrie tétraгонаle, les modes supplémentaires, situés à 500 et 616 cm^{-1} , observés dans le cas de la phase cubique $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ sont interprétés comme des modes de vibration nickel-oxygène dans la structure tétraгонаle.

Notons que dans ce cas, mais aussi dans tous les autres schémas d'attribution proposés, il est nécessaire de réaliser des calculs théoriques de dynamique de réseau afin de compléter ces attributions et de comprendre les relations structure-spectres Raman propres à ces composés.

Bibliographie

- [1] Q. Zhong, A. Bonakdarpour, M. Zhang, Y. Gao, J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 205
- [2] Y. Ein-Eli, W. Wen, S. Mukerjee, Electrochemical and Solid State Letters, 8 (2005) A141
- [3] C. Sigala, D. Guyomard, A. Verbaere, Y. Piffard, M. Tournoux, Solid State Ionics, 81 (1994) 167
- [4] J. Molenda, J. Marzec, K. Swierczek, D. Palubiak, W. Ojczyk, M. Ziemnicki, Solid State Ionics 175 (2004) 297
- [5] T. Ohzuku, S. Takeda, M. Iwanaga, J. Power Sources 81-82 (1999) 90
- [6] Patoux et al, Brevet d'invention, Patent No :US7,754,384B2, Date of Patent :Jul.13,2010
- [7] Y. Wei, K.-B. Kim, G. Chen, Electrochim. Acta 51 (2006) 3365
- [8] Y. Idemoto, H. Narai, N. Koura, J. Power Sources 119-121 (2003) 125
- [9] J.-H. Kim, S.-T. Myung, C. S. Yoon, S. G. Kang, Y.-K. Sun, Chem. Mater. 16 (2004) 906
- [10] H. Kawai, M. Nagta, H. Kageyama, H. Tukamoto, A. R. West, Electrochim. Acta, 1999, 45, 315
- [11] R. Alcantara, M. Jaraba, P. Lavela, J. L. Tirado, Electrochim. Acta, 2002, 47, 1829
- [12] N. Amdouni, K. Zaghib, F. Gendron, A. Mauger, C. M. Julien, Ionics 12 (2006) 117
- [13] P. Strobel, A. Ibarra-Palos, M. Anne, C. Poinسیون, A. Crisci, Solid State Sciences 5 (2003) 1009
- [14] M. Kunduraci, J. F. Al-Sharab, G. G. Amatucci, Chem. Mater, 18 (2006) 3585
- [15] K. Kanamura, W. Hoshikawa, Solid State Ionics 177 (2006) 113
- [16] W. Hoshikawa, K. Kanamura, T. Umegaki, Key Engineering Materials 181-182 (2000) 155
- [17] T. -F. Yi, Y.-R. Zhu, Electrochim. Acta 53 (2008) 3120
- [18] S. Patoux, L. Daniel, C. Bourbon, H. Lignier, C. Pagano, F. Le Cras, S. Jouanneau, S. Martinet, J. Power Sources 189 (2009) 344
- [19] J. M. Tarascon, E. Wang, F. K. Shokoohi, W. R. McKinnon, S. Colson, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 2859
- [20] K. Ariyoshi, Y. Iwakoshi, N. Nakayama, T. Ohzuku, J. Electrochem. Soc. 151 (2) (2004) A296
- [21] D. H. Park, S. T. Lim, S.-J. Hwang, J.-H. Choy, J.-H. Choi, J. Choo, J. Power Sources 159 (2006) 1346

- [22] M. Kunduraci, G. G. Amatucci, J. Electrochem. Soc. 153 (7) (2006) A1345
- [23] S. H. Park, S.-W. Oh, C.-S. Yoon, S.-T. Myung, Y.-K. Sun, Electrochem. Solid-State Lett. 8 (2005) A163
- [24] J.-H. Kim, C. S. Yoon, S.-T. Myung, J. Prakash, Y. -K. Sun, Electrochem. Solid State Lett. 7 (2004) A216
- [25] S. Mukerjee, X. Q. Yang, X. Sunb, S. J. Lee, J. McBreenb, Y. Ein-Eli, Electrochimica Acta 49 (2004) 3373
- [26] M. R. Palacin, Y. Chabre, L. Dupont, M. Hervieu, P. Strobel, G. Rouse, C. Masquelier, M. Anne, G. G. Amatucci, J.M. Tarascon, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 845
- [27] L. Dupont, M. Hervieu, G. Rouse, C. Masquelier, M. R. Palacin, Y. Chabre, J. M. Tarascon, J. Solid State Chem. 155 (2000) 394
- [28] K. Dokko, M. Mohamedi, N. Anzue, T. Itoh, I. Uchida, J. Mater. Chem. 12 (2002) 3688
- [29] D. Liu, J. Han, M. Dontigny, P. Charest, A. Guerfi, K. Zaghbi, J. B. Goodenough, J. Electrochem. Soc. 157 (2010) A770
- [30] S. H. Park, S.-W. Oh, S. H. Kang, I. Belharouak, K. Amine, Y.-K. Sun, Electrochimica Acta 52 (2007) 7226

Conclusion générale

Dans ce travail de thèse, la microspectrométrie Raman a été mise à profit pour décrire les changements structuraux induits par la réaction électrochimique d'insertion/désinsertion des ions lithium dans des composés de structure lamellaire LiCoO_2 et cubique LiMn_2O_4 et $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$, utilisés comme électrodes positives dans les batteries Li-ion.

La microspectrométrie Raman appliquée à l'étude structurale du composé d'électrode LiCoO_2 pendant le processus de charge permet de mettre en évidence une région biphasée où la phase initiale coexiste avec une nouvelle phase hexagonale caractérisée un affaiblissement de la liaison Co-O dans le plan des feuillets. Bien que la qualité des diagrammes de diffraction des RX recueillis sur des électrodes composite de LiCoO_2 , ne se prête pas aux affinements et ne peut évidemment rivaliser avec ceux obtenus sur des poudres massives de matériau, elle n'a pas empêché l'identification d'une phase cristalline de symétrie hexagonale ($R\bar{3}m$) caractérisée par une expansion du paramètre inter-feuillets de l'ordre de 3% et. On vérifie également la réversibilité structurale de ces évolutions.

Dans le cas de LiMn_2O_4 de structure cubique, des nouvelles données expérimentales sont obtenues dans ce travail, qui permettent de proposer une nouvelle attribution du spectre Raman de LiMn_2O_4 . Pendant la charge à 4V, un mécanisme à trois phases (phase initiale LiMn_2O_4 , phase intermédiaire, phase pauvre en lithium) est décrit par spectroscopie Raman alors que la diffraction des RX ne permet pas d'observer la phase intermédiaire dans nos conditions de mesure. Ici, il convient de souligner que les écarts observés entre l'analyse DRX et la spectroscopie Raman sont dus à la nature même des sondes RX et Raman, (longue distance pour la DRX/courte distance pour la Spectroscopie Raman) d'où l'intérêt de cette sonde locale. Chacune de ces phases lithiées est caractérisée par une signature Raman révélatrice de l'ordre local : $Fd\bar{3}m$ pour les phases extrêmes, $F43m$ pour la phase partiellement délithiée. De plus, on met en évidence pour la phase intermédiaire ordonnée une empreinte Raman très riche, qui est cohérente avec les calculs de dynamique de réseau de la littérature et qui complète les données expérimentales connues jusqu'alors. La réversibilité de ces changements structuraux est démontrée. L'identification de cette phase comme composant

majoritaire d'une électrode cyclée démontre le caractère très incomplet de la réduction et explique les pertes importantes de capacité observées en cyclage.

L'étude de l'insertion électrochimique du lithium dans LiMn_2O_4 (région 3V), a permis de montrer pour la première fois par spectroscopie Raman la formation progressive d'une phase tétragonale de composition $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$, initiée dès 0.2 lithium inséré, qui coexiste avec la phase cubique initiale et qui est pure en fin de décharge (à 1.8 V). La réversibilité de cette transition structurale a également été démontrée.

Dans le cas du composé substitué au nickel, $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$, une attribution complète du spectre Raman est proposée pour la première fois. L'étude par diffraction des RX du matériau en fonction de l'état de charge et de décharge met en évidence une conservation de la structure cubique avec des variations de paramètres de maille. Le spectre Raman présente quant à lui des variations très significatives qui rendent compte de la présence dans des proportions différentes des espèces redox impliquées dans le fonctionnement électrochimique (Mn^{4+} , Mn^{3+} , Ni^{2+} , Ni^{3+} , Ni^{4+}). Une analyse par décompositions de bandes permet d'identifier et de quantifier les proportions relatives des différents couples redox du nickel. Une réversibilité complète de la signature Raman est observée en décharge.

Une application concrète et originale de la spectroscopie Raman a consisté à étudier le mécanisme d'autodécharge qui est observé pour le matériau complètement chargé. L'évolution des spectres Raman permet de mettre en évidence une réduction rapide et quantitative des ions Ni^{4+} pendant les premières heures de séjour dans l'électrolyte, puis un processus plus lent de réduction des ions Ni^{3+} .

Enfin, pour la première fois également, l'insertion du lithium dans le composé $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ a été explorée par microspectrométrie Raman et a permis notamment d'identifier l'empreinte Raman de la phase la plus réduite de symétrie tétragonale $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$.

L'originalité de ce travail a été d'apporter un grand nombre de données Raman expérimentales sur des matériaux d'électrode performants fonctionnant à 4V. De nouvelles attributions ont pu être proposées pour les composés initiaux, et des données vibrationnelles inédites ont été fournies sur les composés formés en charge et en décharge. Dans certains cas, ces données ont permis, sur la base d'une analyse détaillée des spectres Raman par décompositions de bandes, de proposer un raisonnement quantitatif sur l'existence de phases ou d'espèces redox en mélange. Il conviendrait bien sûr de corroborer ces nouvelles données

et attributions par des calculs théoriques *ab initio* capables de simuler les fréquences et les intensités des modes vibrationnels dans les structures hôtes et lithiées

Annexes

Annexe 1 : Aspects expérimentaux en électrochimie

I. Montage de la cellule électrochimique type Swagelock

Les cellules utilisées sont des demi accumulateurs de type Swagelock, communément appelées cellules à deux électrodes. Il s'agit en quelque sorte d'une miniaturisation de l'accumulateur lithium-ion. Comme l'illustre la figure I, la cellule Swagelock est formée par l'empilement suivant :

- L'électrode positive (LiCoO_2 ou LiMn_2O_4 ou $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$) découpée sous forme de disque de 1 cm environ
- Le séparateur également sous forme de disque (6 disques plus précisément) imbibé de l'électrolyte type « LP30 » (1M LiPF_6 dans un mélange équimolaire de carbonate d'éthylène (EC) et de carbonates de diméthyle (DMC).
- Un disque de lithium métallique, et qui constitue l'électrode négative.
- La tige métallique, le grand joint, le petit joint et le boulon vont assurer le support du swagelock.

Notons qu'à cause de la réaction violente du lithium avec l'eau, les cellules doivent être fabriquées en boîte à gants sous atmosphère inerte d'argon.

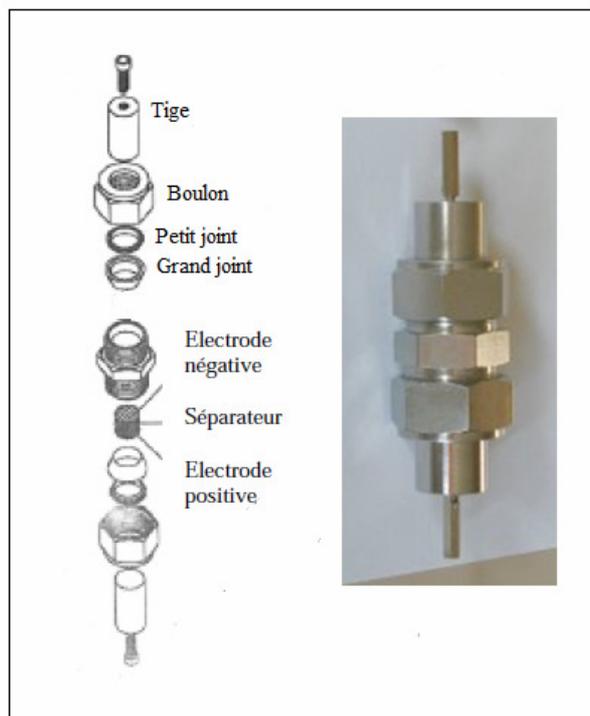


Figure I: Cellule à deux électrodes type Swagelock

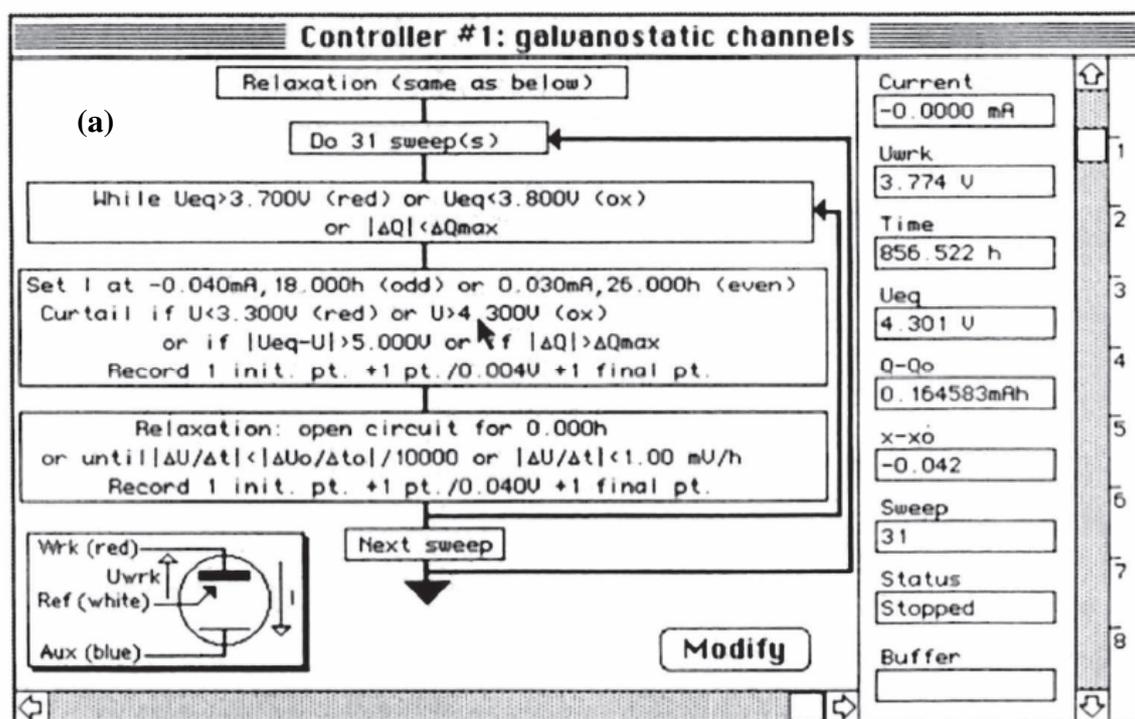
La réalisation de la cathode passe par une étape de mélange au mortier du matériau d'électrode à étudier sous forme de poudre, du graphite, du noir d'acétylène, et du Teflon dans les proportions suivantes (80/7.5/7.5/5). Le carbone et le noir d'acétylène permettent d'assurer une conduction électronique, tandis que le Teflon permet une meilleure adhésion

des différents composants de cette électrode composite. L'obtention d'une sorte de pâte permet son dépôt sur une grille (en acier inoxydable pour les manipulations sur LiCoO_2 et en aluminium pour les cathodes LiMn_2O_4 et $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$). Cet ensemble est pressé à l'aide d'une presse hydraulique (10 Tonnes pendant 10 minutes).

La masse généralement obtenue est d'environ 6-7 mg.

II. Bancs de mesures électrochimiques:

Les cycles de charge-décharge sont réalisés en mode galvanostatique, c'est-à-dire où un courant est imposé et où l'évolution du potentiel en fonction du temps (ou taux de lithium inséré/désinséré) est suivie. Ces mesures chronopotentiométriques sont réalisées sur un banc de cyclage de type MacPile qui est en même temps un potentiostat-galvanostat multicanaux (16 voies) à microprocesseur connecté à un micro-ordinateur Apple. Le courant imposable sur les voies galvanostatiques est compris entre 10 μA et 10 mA pour un potentiel mesuré de ± 10 V. La définition et le contrôle des paramètres d'acquisition se font par l'intermédiaire du logiciel implanté sur le micro-ordinateur (Figure II a).



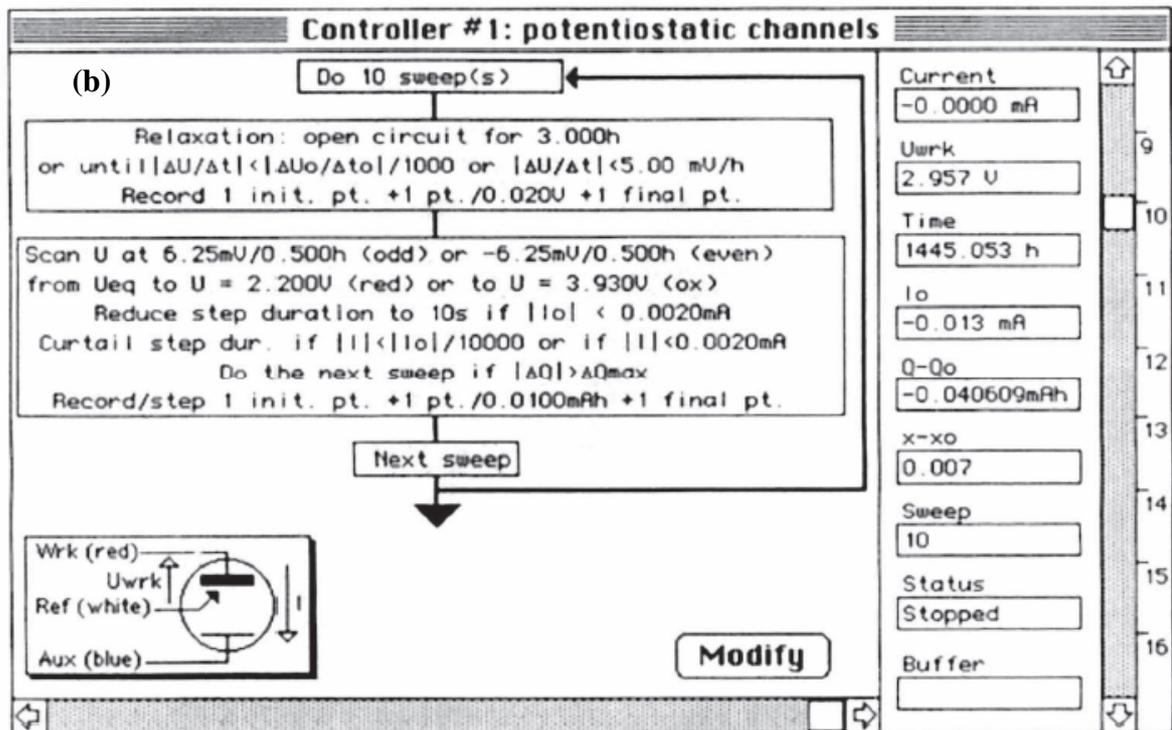


Figure II : Organigramme logique et paramétrage des acquisitions en mode (a) galvanostatique et (b) potentiostatique (logiciel MacPile).

Les voltamogrammes sont réalisés en mode potentiostatique, Les canaux potentiostatiques peuvent opérer dans la gamme ± 5 V (résolution 1.25 mV) pour des courants mesurés compris entre 100 μ A et 50 mA (Figure II b)

III. Grandeurs caractéristiques

Les performances d'une batterie sont définies par plusieurs grandeurs caractéristiques notamment :

-La capacité Q : exprimée en A.h et donnée par la formule

$$Q = I.t = \frac{F.x.m}{3600.M}$$

Avec I : Courant traversant le générateur (A)

t : Durée de passage du courant (h)

F : Constante de Faraday (96500 C)

x : nombre d'électrons échangés par mole de matériau actif
(=nombre de Li^+ échangé)

m :Masse du matériau électrochimiquement actif (g)

M : Masse molaire du matériau actif (g/mol)

Dans cette thèse, la capacité sera exprimée par rapport à la masse du matériau actif en mAh/g.

-Régime de cyclage :

Noté C/n, et signifie que la capacité théorique maximale Q_{max} est obtenue lors de la charge ou la décharge de celle-ci en n heures. Dans cette étude, on représente cette grandeur par rapport à l'échange d'un ion de lithium en n heures, c'est-à-dire un cyclage à C/5 signifie que 5h sont nécessaires pour échanger un électron (ou faire réagir un ion de lithium) par mole de matériau actif.

Il y a une exception cependant, pour le chapitre II qui traite de $LiCoO_2$ où la capacité théorique est reportée à $0.5 Li^+$ (C/5 : 5 heures pour $0.5 Li^+$)

-Efficacité(%)

C'est le rapport de la capacité en décharge sur la capacité en charge : Q_{red}/Q_{ox}

IV. Protocole expérimental avant l'analyse structurale :

Dans le but de laisser le temps aux électrodes de se relaxer après avoir atteint le niveau de charge ou décharge souhaité, les électrodes sont maintenues pendant 1 heure d'équilibre dans la cellule débranchée (pour éviter l'effet du micro courant) avant l'analyse structurale.

Le critère d'équilibre adopté est une variation maximale du potentiel de 0.5mV/h.

Les électrodes ainsi obtenues sont analysés en DRX et au spectromètre Raman. Entre les deux manipulations les électrodes sont conservées dans des films protecteurs dans la boîte à gants.

Annexe 2 : Techniques d'analyse utilisées

I. La diffraction des Rayons X :

Principe

La technique de diffraction des rayons X permet de déterminer la structure cristalline d'une poudre.

Dans un cristal, les atomes forment un réseau tridimensionnel périodique. Pour qu'il y ait diffraction d'une onde dans une direction donnée, il faut que tous les noeuds du réseau diffusent un rayonnement en phase dans cette direction. Il y a diffraction des rayons X quand la relation de Bragg est vérifiée : $2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$, n est l'ordre de diffraction, λ est la longueur d'onde d'émission des rayons X, d_{hkl} est la distance entre deux plans d'une famille (hkl) et θ l'angle d'incidence du rayonnement.

L'intensité diffractée est mesurée en fonction de l'angle 2θ et le diagramme obtenu est formé des pics correspondant aux réflexions (hkl). A chaque pic de position en angle 2θ correspond à une distance d et l'aire mesurée sous un pic est proportionnelle à l'intensité diffractée.

Appareillage

Dans le cas de l'analyse de LiMn_2O_4 et $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$, l'analyse par Diffraction des Rayons X a été réalisée sur un diffractomètre de poudres X'Pert PRO MPD (PANalytical) en configuration Bragg-Brentano avec un tube au cobalt ($\lambda_{\text{K}\alpha 1}(\text{Co}) = 1,789 \text{ \AA}$). Le diffractomètre est équipé d'un détecteur semi-conducteur ultrarapide à technologie RTMS (Real Time Multi Strip - X'Celerator).

Tableau I: Conditions d'acquisition sur le diffractomètre de poudre X'Pert PRO MPD.

Domaine angulaire	10-110
Pas	0.03°
Temps de comptage	54 min
Fentes utilisées (fente de divergence ; masque conditionnant la longueur du faisceau ; fente d'antidiffusion de l'air ; fente d'antidiffusion arrière)	0.5°, 10 mm, 1°, 5mm

Les diffractogrammes obtenus sont comparés aux références disponibles dans la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) éditée par l'International Center for Diffraction Data à l'aide du programme Eva (Suite de programmes Diffrac Plus Evaluation).

Le calcul du paramètre de maille et les affinements Rietveld ont été réalisés grâce au logiciel GSAS/EXPGUI.

Dans le cas de LiCoO_2 , l'acquisition des diagrammes a été réalisée par un diffractomètre de rayons X Inel doté d'un détecteur courbe type CPS 120 équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{\text{K}\alpha 1}(\text{Cu}) = 1,54051 \text{ \AA}$). Le détecteur courbe permet de réaliser des acquisitions en temps réel sur un grand domaine angulaire. Le temps d'acquisition est de 1 heure.

II. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Principe

L'échantillon est balayé par une sonde électronique, qui est produite par un système comprenant un canon à électrons, une tension accélératrice et un jeu de lentilles pour focaliser le faisceau. L'interaction électron matière donne naissance à divers rayonnement (électron secondaire ou rétrodiffusés et électron Auger, électron transmis, émission de photon X et lumineux). Le signal détecté (dans le cas du MEB, est celui des électrons secondaires rétrodiffusés) est analysé par différents détecteurs qui amplifient le signal et permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Appareillage

Le microscope électronique à balayage utilisé est un MEB LEO 1530 avec canon à effet de champ type GEMINI dont la tension accélératrice peut varier entre 20 V et 30 KV.



Figure III : Appareillage MEB

Les images obtenues à l'aide du détecteur d'électrons secondaires ont été réalisées sous une tension d'accélération de 3 kV une distance de travail (WD) de 4 mm pour le composé LiCoO_2 , et sous une tension de 5 Kv et une distance de travail de 8 mm pour $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$.

Annexes 3 : Fiches ASTM

LiCoO₂

Lithium Cobalt Oxide

2th	i	h	k	l
18.959	87	0	0	3
37.439	48	1	0	1
38.438	6	0	0	6
39.099	15	0	1	2
45.260	100	1	0	4
49.463	16	0	1	5
59.639	19	1	0	7
65.460	25	0	1	8
66.362	30	1	1	0
69.700	20	1	1	3
78.519	3	1	0	10
78.738	7	0	2	1
79.360	5	1	1	6
79.780	3	2	0	2
82.279	4	0	0	12
83.959	14	0	2	4
85.800	7	0	1	11
87.080	3	2	0	5

Lattice : Rhombohedral

Mol. weight = 97.87

S.G. : R-3m (166)

Volume [CD] = 96.41

a = 2.81498

Dx = 5.057

c = 14.04930

Z = 3

Color: Black

General comments: Li:Co::50.3:49.7.

Sample source or locality: Commercially available high-temperature black powders synthesized above 800 C from Nippon Chemical Industrial Co. Ltd., Japan.

Additional pattern: See 00-044-0145 for low-temperature phase.

Data collection flag: Ambient.

Lin, H.-C., Huang, H.-Y., Hsieh, K.-L., MRL, Taiwan, Republic of China., ICDD Grant-in-Aid (1998)

Radiation : CuKα1

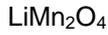
Filter : Monochromator crystal

Lambda : 1.54060

d-sp : Not given

SS/FOM : F18= 77(0.0123,19)

External standard : Si



Lithium Manganese Oxide

Lattice : Face-centered cubic

S.G. : Fd-3m (227)

a = 8.24762

Z = 8

Mol. weight = 180.81

Volume [CD] = 561.03

Dx = 4.281

2th	i	h	k	l
21.645	100	1	1	1
35.747	1	2	2	0
42.159	38	3	1	1
44.128	10	2	2	2
51.415	33	4	0	0
56.427	7	3	3	1
68.594	10	5	1	1
75.683	16	4	4	0
79.823	7	5	3	1
90.656	3	5	3	3
91.992	3	6	2	2
97.415	4	4	4	4
101.500	2	5	5	1
112.800	2	7	3	1
120.350	1	8	0	0
125.135	1	7	3	3
139.861	1	7	5	1
141.981	1	6	6	2
151.907	1	8	4	0
162.351	1	9	1	1
	1	9	3	1
	1	8	4	4
	1	7	7	1
	1	9	5	1
	1	10	2	2

Sample preparation: The sample was prepared from Li₂ C O₃ and Mn C O₃. The mixture was calcined in air at 700 C for 21 hours, then in air at 825 C for 21 hours.

Color: Blackish blue

Additional pattern: To replace 00-018-0736.

Temperature of data collection: The mean temperature of data collection was 23.7 C.

Additional pattern: To replace 00-015-0608.

Data collection flag: Ambient.

Wickham, D., Croft, W., Phys. Chem. Solids, volume 7, page 351 (1958)
 Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 21, page 78 (1985)

Radiation : CuKα1

Lambda : 1.54060

SS/FOM : F25= 79(0.0093,34)

Filter : Monochromator crystal

d-sp : Diffractometer

Internal standard : FP Ag



Lithium Manganese Oxide

Lattice : Body-centered tetragonal

Mol. weight = 187.76

S.G. : I41/amd (141)

Volume [CD] = 297.31

a = 5.66200

Dx = 1.049

c = 9.27400

2th	i	h	k	l
21.334	999	1	0	1
38.497	268	1	0	3
42.961	522	2	1	1
43.454	522	2	0	2
45.387	443	0	0	4
53.082	457	2	2	0
54.339	117	2	1	3
57.850	46	3	0	1
60.992	67	1	0	5
67.463	30	3	0	3
70.581	123	3	2	1
72.362	394	2	2	4
73.425	394	2	1	5
78.279	162	3	1	4
78.384	162	4	0	0
79.416	162	3	2	3
82.369	76	4	1	1
82.502	76	2	0	6
85.088	8	3	0	5
90.916	28	4	1	3
94.167	64	4	2	2
95.532	154	4	0	4
96.548	154	3	2	5
100.991	14	0	0	8
105.449	24	5	0	1
114.541	39	5	0	3
117.788	25	5	2	1
117.934	25	4	0	6
123.844	25	1	0	9
124.099	120	3	2	7
126.158	120	2	2	8
126.542	120	5	1	4
126.679	120	4	4	0
127.954	120	5	2	3
131.931	24	4	2	6
135.484	19	5	0	5
139.180	21	2	1	9
139.472	21	4	1	7
140.497	21	5	3	2
149.926	89	6	1	1
150.626	89	6	0	2
153.525	89	4	4	4
155.864	89	5	2	5
163.016	24	3	0	9
163.799	24	1	1	10
165.395	24	5	1	6
171.589	139	4	0	8
174.281	139	5	3	4
175.420	139	6	2	0
	139	6	1	3

General comments: Calculated intensities show fair agreement with experimental ones.
General comments: Reflections calculated using cell parameters given in reference.
Additional pattern: See ICSD 201557 (PDF 01-084-0673).
Data collection flag: Ambient.

Goodenough, J., Thackeray, M., David, W., Bruce, P., Rev. Chim. Miner., volume 21, page 435 (1984)

Radiation :

Filter : Not specified

SS/FOM : F30=559(0.0012,46)

d-sp : Calculated spacings



Lithium Nickel Manganese Oxide

2th	i	h	k	l
21.863	999	1	1	1
36.078	5	2	2	0
42.584	376	3	1	1
44.576	82	2	2	2
51.945	429	4	0	0
57.009	73	3	3	1
64.873	1	4	2	2
69.346	139	5	1	1
76.535	215	4	4	0
80.739	85	5	3	1
82.128	1	4	4	2
87.647	1	6	2	0
91.769	28	5	3	3
93.144	34	6	2	2
98.669	48	4	4	4
102.865	39	5	5	1
110.031	1	6	4	2

Lattice : Face-centered cubic

Mol. weight = 182.70

S.G. : Fd-3m (227)

Volume [CD] = 545.34

a = 8.17000

Dx = 4.450

Z = 8

l/cor = 5.09

ICSD collection code: 070023
Test from ICSD: No R value given.
Test from ICSD: At least one TF missing.
Temperature factor: ITF
General comments: Li, Mn, Ni
Cancel:
 Data collection flag: Ambient.

Lagrange, P., Guerard, D., Herold, A., J. Phys. Chem. Solids, volume 53, page 777 (1992)
 Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)

Radiation : CuKα1

Filter : Not specified

Lambda : 1.54060

d-sp : Calculated spacings

SS/FOM : F17=1000(0.0000,17)