

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par **Coralie NAUDIN**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Polymères

**ETUDE PAR SPECTROSCOPIES INFRAROUGE ET RAMAN DES COMPOSANTS
D'UN ACCUMULATEUR LITHIUM-MÉTAL POLYMÈRE**

Soutenu le 25 Octobre 2002

Après avis des rapporteurs :

- M. Jean-Pierre PEREIRA-RAMOS**, Directeur de Recherche CNRS. LECSO, Thiais.
- M. Michel ROSSO**, Directeur de Recherche CNRS. LPMC, Ecole Polytechnique, Palaiseau.

Devant la commission d'examen formée de :

- | | |
|---|--------------------------|
| M. Guy LUCAZEAU , Professeur, LEPMI, Grenoble I. | Président |
| M. Laurent SERVANT , Professeur, LPCM, Bordeaux I. | Rapporteur de soutenance |
| M. Stéphane LASCAUD , Ingénieur, EDF, Les Renardières. | Examineurs |
| M. Jean-Claude LASSÈGUES , Directeur de Recherche CNRS, LPCM, Bordeaux I. | |
| M. Jean-Pierre PEREIRA-RAMOS , Directeur de Recherche CNRS. LECSO, Thiais. | |
| M. Michel ROSSO , Directeur de Recherche CNRS. LPMC, Ecole Polytechnique, Palaiseau. | |

Remerciements

Le présent travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire, unité mixte de recherche de l'Université Bordeaux I et du CNRS dirigé par Jean-Claude Rayez.

Je remercie en premier lieu Guy Lucazeau, Professeur de l'Université Grenoble 1 d'avoir accepté de présider au jury de cette thèse.

Jean-Pierre Pereira-Ramos, Directeur de Recherche au LECSO à Thiais a accepté de juger ce travail, il a participé avec beaucoup d'intérêt à la discussion sur certains de nos résultats et je lui en suis très reconnaissante ainsi qu'à Rita Badour-Hadjean, Chargée de Recherche au LADIR à Thiais.

Michel Rosso, Directeur de Recherche et Directeur du LPMC de l'Ecole Polytechnique à Palaiseau, suit, depuis leurs débuts, les développements de l'approche par spectro-électrochimie pour l'étude des accumulateurs au lithium initiée au LPCM, il a ainsi examiné ce manuscrit avec attention, qu'il en soit remercié.

Stéphane Lascaud, Ingénieur à EDF a accepté de prendre part au jury de cette thèse et je lui en suis d'autant plus reconnaissante qu'il a ainsi représenté l'ensemble des participants au projet ALEP. Je tiens à leur exprimer toute ma gratitude pour l'environnement enrichissant et motivant qu'ils ont contribué à créer dans un dialogue alliant problématiques scientifiques et industrielles. Parmi eux, Marc Deschamps, Ingénieur à Bolloré Technologies, a toujours été disponible pour nous pourvoir en constituants de base et en films extrudés et laminés produits par Bolloré Technologies et nécessaires à nos travaux. Un remerciement particulier revient aux doctorants impliqués dans ce projet : les « forces vives » ont permis de dynamiser le réseau ALEP, je leur souhaite bonne continuation.

Enfin je me dois de remercier le groupe de recherche qui m'a accueillie au cours de ces quatre années. Jean-Claude Lassègues, Directeur de Recherche et Directeur adjoint du LPCM, a dirigé cette thèse avec une grande compétence. Il a été présent tout au long de cette thèse pour veiller à son bon déroulement scientifique mais il était également là au jour le jour pour aider à résoudre les petits problèmes techniques. Il m'a également permis de m'impliquer à la fois sur des problématiques très appliquées et sur des sujets beaucoup plus fondamentaux et l'autonomie dont j'ai bénéficiée au cours de cette thèse, sous son regard critique, ont été très riches d'enseignements.

Laurent Servant, Professeur de l'Université Bordeaux I, a aussi fortement influencé mon séjour au laboratoire: la confiance qu'il m'a accordé et son soutien m'ont permis d'avancer plus sereinement dans cette thèse. Au-delà des préparations paramilitaires dont tous ses stagiaires ont été la proie, il y a « Charlie et ses drôles de dames » (j'en ai compté jusqu'à cinq) toujours prêt à dispenser ses conseils dans les moments difficiles.

Je remercie bien sûr Joseph Grondin, Maître de Conférence de l'IUT de Périgueux, dont j'ai partagé avec plaisir le bureau et les souvenirs marocains, et qui m'a guidé et conseillé dans le laboratoire pour nombre d'expériences.

Nombreux sont ceux qui se sont investis ponctuellement dans mes travaux et je voudrais remercier Bernard Desbat, Directeur de Recherche, et Thierry Buffeteau, Chargé de Recherche, qui m'ont initiée au PM-IRRAS et Laurent Ducasse, Directeur de Recherche, qui a introduit avec beaucoup de compétence, d'ouverture et de patience l'utilisation des calculs de chimie quantique dans notre équipe de spectroscopistes. Enfin je souhaite remercier Jean-Luc Bruneel, Ingénieur d'Etude, pour sa grande compétence technique en Microscopie Raman Confocale, pour sa disponibilité et sa patience à toute épreuve. Patience que nous avons tous usée au contact de Raymond Cavagnat dont la voix résonne encore au 4^{ème} ouest et qui devra lire ce manuscrit pour en savoir plus sur la raie à 1850 cm⁻¹.

Enfin je ne peux pas oublier toutes les personnes du laboratoire qui m'ont permis de vivre le LPCM comme un lieu de travail mais aussi de convivialité. Je pense tout particulièrement à cette fine équipe qui se disperse : Cédric (Amsterdam c'est joli), Raphaël (Tours c'est bien placé entre Paris et Bordeaux), Arnaud (qui a réussi à se rassembler à Bordeaux, tant pis pour Berlin), Nicolas (Londres ! c'est sûr on s'y verra), Gwenaëlle (Ohlala ! Lille !), Philippe (à la recherche d'un bar salsa à Tours), Papa (le port de Génissac), Guillaume (3^{ème} Ouest) et Séverine (3^{ème} Est). Et puis il y a l'Association des Doctorants Chimistes de Bordeaux I, la fameuse ADOC, qui m'a procurée beaucoup de satisfaction et dont le dynamisme continu de me réjouir. Je remercie tous ceux qui avec moi ont participé à sa création et bon vent aux successeurs. Enfin, les Chickens et leurs légendaires maillots n'ont pas fini, je l'espère, de rafler les dernières places du tournoi de Basket.

Je suis heureuse d'avoir pu réaliser cette thèse en restant aux côtés de mes parents.

Le mot de la fin revient à Pierre, nous avons réalisé nos thèses simultanément avec quelques décalages salvateurs qui nous ont permis de nous soutenir l'un l'autre dans les périodes les plus laborieuses (au propre comme au figuré). Nos échanges d'expériences sur des sujets tels que : l'Article qui quoi comment ; De la BONNE présentation orale (finalement nous étions d'accord) ont été plus ou moins constructifs.... Et puis je rends grâce à nos extra-thèse : ta plongée, mes bières, ton karaté, mes cours d'arabe, tes quake nights, mon foot, à nos trajets en vélos et nos WE sur le lac.

SOMMAIRE

Partie A : Introduction.....p.1

1. Principe de fonctionnement d'un accumulateur Lithium-métal et grandeurs caractéristiques

- 1.1. Généralités sur le fonctionnement d'un accumulateur Lithium-métal
- 1.2. Performances des accumulateurs
 - 1.2.1. Définitions
 - 1.2.2. La technologie Lithium

2. Electrodes et électrolyte : limitations et orientations dans le domaine des accumulateurs Lithium-métal

- 2.1. L'électrolyte
 - 2.1.1. Les solvants organiques
 - 2.1.2. Les sels
 - 2.1.3. Les électrolytes polymères
- 2.2. L'électrode positive
- 2.3. L'électrode négative de lithium

Partie B : Propriétés de transport dans un électrolyte polymère.....p.13

1. Rappels et problématique

- 1.1. Définitions générales
- 1.2. Conductivité ionique dans les électrolytes polymères du type POE-LiX
- 1.3. Techniques expérimentales de mesure des propriétés de transport dans un électrolyte polymère
- 1.4. Une nouvelle méthode de mesure du coefficient de diffusion par MRC.
 - 1.4.1. Principe
 - 1.4.2. Modèle de diffusion en milieu fini
- 1.5. Importance des propriétés de transport de l'électrolyte sur les performances de l'accumulateur

2. Mesure du coefficient de diffusion du sel dans POE_nLiTFSI par MRC.

- 2.1. Partie expérimentale
 - 2.1.1. Préparation des films d'électrolyte polymère et de cathode
 - 2.1.2. La cellule d'analyse
 - 2.1.3. Identification spectroscopique et étalonnage
- 2.2. Mesure du coefficient de diffusion dans un système POE_nLiTFSI/POE.
 - 2.2.1. Principe et mise en œuvre de l'expérience
 - 2.2.2. Résultats sur le système POE₂₀LiTFSI/POE à 80°C
 - 2.2.3. Résultats sur le système POE₂₀LiTFSI/POE à 65°C
 - 2.2.4. Résultats sur le système POE₆LiTFSI/POE à 80°C
 - 2.2.5. Précision des résultats
- 2.5. Mesure de D dans la cathode composite

3. Mesure des profils de concentration en sel dans un accumulateur Li/POE_nLiTFSI/V₂O₅.

- 3.1. Mise en place de l'expérience de spectroélectrochimie
- 3.2. Résultats
 - 3.2.1. La fluorescence, limite majeure de l'expérience
 - 3.2.2. Discussion

4. Conclusion

Partie C : Spectroélectrochimie de $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$p.53

1. Le matériau d'électrode V_2O_5 : structure et électrochimie du composé d'intercalation

- 1.1. Intercalation du lithium entre $x=0$ et $x=1$
- 1.2. Intercalation du lithium entre $x=1$ et $x=2$
- 1.3. Intercalation du lithium entre $x=2$ et $x=3$

2. Etat de l'art des études par spectroscopie vibrationnelle

- 2.1. La phase $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$
- 2.2. Les phases $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$

3. Résultats

- 3.1. L'expérience de spectroélectrochimie par Microspectrométrie Raman Confocale
- 3.2. Spectres Raman *in situ* de l'intercalation du lithium dans V_2O_5
 - 3.2.1. Première décharge de $x=0$ à $x=3$
 - 3.2.2. Cycle de décharge-charge dans le domaine $0 < x < 1$
 - 3.2.3. Décharge dans le domaine $0 < x < 2$
 - 3.2.4. Etude ex situ par Diffusion de rayons X de composés $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ intercalés électrochimiquement
 - 3.2.5. Matériaux préparés par synthèse chimique
 - 3.2.6. Quelques résultats sur un matériau de cathode potentiel : LiV_3O_8

4. Conclusion

Partie D : Etude par spectroscopies IR et Raman de la surface du lithium et de son interface avec un électrolyte.....p.85

1. Rappels bibliographiques

- 1.1. Quelques aspects de la réactivité lithium-gaz
- 1.2. Réactivité à l'interface lithium/électrolyte

2. Partie expérimentale

- 2.1. Nature des échantillons étudiés
- 2.2. La Microspectroscopie Raman Confocale (MRC)
- 2.3. La spectroscopie IR de réflexion-absorption en modulation de polarisation (PM-IRRAS)

3. Analyse de la surface du lithium en spectroscopie PM-IRRAS

- 3.1. Nature et épaisseur de la couche de passivation
- 3.2. Exposition du lithium à CO_2

4. Analyse de la surface du lithium par Microspectrométrie Raman Confocale

- 4.1. Spectre Raman de la surface du lithium : influence des conditions opératoires
- 4.2. Origine de la bande à 1850cm^{-1}
- 4.3. Etude systématique des six échantillons
- 4.4. Dégradation de la couche de passivation à la surface du lithium

5. Analyse de l'interface lithium/électrolyte en Spectroscopie PM-IRRAS

- 5.1. Etude par Microspectrométrie Raman confocale
- 5.2. Etude par PM-IRRAS de l'interface $\text{Li} / [\text{CH}_3\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_4\text{-OCH}_3 + \text{LiTFSI}]$ à 25°C

6. Conclusion

Conclusion générale.....p.115

ANNEXES

Annexe 1 : Spectroscopie Raman et électrochimie : objectifs et contraintes.....p.119

1. Description du montage optique du Microspectromètre Raman Confocal (MRC)

2. Résolution spatiale et temporelle

2.1. Résolution temporelle : principe de l'analyse séquentielle d'une ligne de points

2.2. Résolution spatiale du montage confocal

3. Contraintes pour la conception d'une cellule de spectroélectrochimie

3.1. Contraintes liées au système analysé

3.2. Contraintes liées à la technique MRC

Annexe 2 : Etude d'un film de carbonate sur substrat métallique par PM-IRRAS...p.129

1. Les vibrations de l'anion carbonate CO_3^{2-}

2. Spectroscopie PM-IRRAS d'une couche mince de carbonate

3. Traitement du spectre brut

Annexe 3 : Rotational isomerism of the tetraethylammonium cation in solution and in the solid state – article paru dans J. Raman Spectrosc. 31 (2000) 979-985.

Annexe 4 : Spectroscopic study of poly(ethylene oxyde)₆: LiX complexes (X=PF₆, AsF₆, SbF₆, ClO₄) – communication soumise à PCCP

Annexe 5 : Liste des autres articles ou communications relatifs à la thèse

Partie A

Partie A : Introduction

L'exigence croissante de performances élevées des accumulateurs a suscité depuis vingt ans de nombreuses innovations dans le domaine des électrodes et des électrolytes. Les accumulateurs traditionnels se sont perfectionnés (Plomb, Nickel-cadmium, Nickel-métalhydrure) tandis que des systèmes nouveaux ont vu le jour avec l'utilisation d'électrolytes organiques (non aqueux et aprotiques) permettant l'utilisation du Lithium.

Dans ce contexte, cette thèse a été entamée sur des axes de recherche liés au développement d'un accumulateur lithium-polymère fonctionnant à 80°C en collaboration avec les sociétés EDF et Bolloré Technologies. Puis, nous avons pris part à un projet technologique initié en 2001 consistant à mettre au point un **Accumulateur au Lithium à Electrolyte Polymère (ALEP)** fonctionnant à température ambiante. Ce projet a pour but de démontrer la faisabilité d'une batterie à anode de lithium et à électrolyte polymère fonctionnant à température ambiante de grande taille et sécuritaire. Au cours de cette thèse, nous avons ainsi pu bénéficier de riches collaborations avec les partenaires de ce réseau: **Electricité de France, Bolloré Technologies**, le Laboratoire de **Réactivité et de Chimie des Solides** de l'Université d'Amiens, le Laboratoire de **Physique de la Matière Condensée** de l'Ecole Polytechnique à Palaiseau, l'**Institut des Matériaux de Nantes** de l'Université de Nantes, le **MADIREL** de l'Université de Marseille et le Laboratoire de **Rhéologie des Matières Plastiques**, de l'Université de St Etienne.

Dans le présent travail, nous avons analysé, à l'aide de techniques originales de spectroscopies vibrationnelles Infrarouge (PM-IRRAS) et Raman (MRC), les éléments principaux constitutifs d'un accumulateur lithium métal à électrolyte polymère. En focalisant plus spécifiquement nos expériences sur l'analyse de chacun des éléments, qu'il soit isolé ou en cours de sollicitation dans l'accumulateur, nous avons tenté d'apporter des informations nouvelles sur les processus physico-chimiques mis en jeu à l'interface Lithium/électrolyte, dans l'électrolyte polymère, et lors de l'insertion du lithium dans le matériau d'électrode positive. Après avoir présenté le contexte général de cette étude et ses motivations, nous présenterons les travaux réalisés sur les propriétés de transport dans un électrolyte polymère puis une étude spectroélectrochimique de l'intercalation du lithium dans V_2O_5 et enfin l'étude par spectroscopies IR et Raman de la surface du lithium.

Quelques autres études spectroscopiques d'électrolytes polymères ont été réalisées durant la thèse. Comme elles ne s'intègrent pas directement dans le programme ALEP, nous avons choisi de les présenter en annexe sous la forme des articles parus.

1. Principe de fonctionnement d'un accumulateur Lithium-métal et grandeurs caractéristiques

L'utilisation des générateurs électriques portables s'étend des domaines de la technologie de l'information (téléphonie, ordinateurs portables, cameras numériques...), à ceux de l'outillage et de la traction électrique (véhicules hybrides ou tout électrique...). Il existe autant de caractéristiques électriques et de critères de performances pour les accumulateurs qu'il y a d'applications [1]. C'est pourquoi nous nous limiterons ici à quelques définitions générales

1.1. Généralités sur le fonctionnement d'un accumulateur Lithium-métal

Un accumulateur est un système de stockage d'énergie mettant en jeu deux couples d'oxydo-réduction réversibles permettant de fournir une quantité finie de courant électrique lors d'une décharge puis pouvant être chargé à l'aide d'une alimentation électrique externe. Un accumulateur peut ainsi réaliser de nombreux cycles de décharge-charge à la différence d'une pile qui ne peut fournir qu'une unique décharge.

Le principe de fonctionnement d'un accumulateur peut être décrit de manière très générale en trois étapes : le système initial, la décharge et la charge (Figure A.1). L'accumulateur est constitué d'une électrode négative, d'une électrode positive et d'un électrolyte séparant les deux électrodes.

L'électrode négative est constituée de lithium, métal le plus léger et le plus réducteur dont le potentiel d'oxydo-réduction est de $E(\text{Li}^0/\text{Li}^+) = -3\text{V}$ par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH). Le matériau d'électrode positive est constitué d'un composé d'insertion du lithium, appelé matériau hôte (<H>), capable d'accueillir réversiblement des atomes de lithium dans sa structure et dont le potentiel d'oxydo-réduction est légèrement positif par rapport à l'ENH. La faible masse atomique du Lithium et la grande différence de potentiel entre les deux électrodes (supérieure à 3V) permettent le stockage d'une quantité importante d'énergie électrique. L'électrolyte, constitué d'un sel de Lithium dissocié Li^+, X^- (où X^- est l'anion) dans un solvant liquide ou polymère, assure le transport des ions Li^+ qui sont formés à l'anode et consommés à la cathode.

La force électromotrice de l'accumulateur est positive et une fois le circuit électrique externe fermé, **la décharge** est spontanée. L'électrode négative (anode) est le siège d'une réaction d'oxydation du Lithium, libérant un électron dans le circuit électrique extérieur et

l'électrode positive (cathode) est le siège d'une réaction de réduction du composé d'insertion qui consomme un électron provenant du circuit électrique. Dans l'électrolyte, c'est la migration des ions sous l'influence du champ électrique créé par la différence de potentiel entre les électrodes ainsi que la diffusion, qui assurent le transport des charges. Le processus de décharge est interrompu lorsque le matériau hôte a atteint sa capacité maximale d'accueil de Li^+ .

Inversement, **la charge** est réalisée en imposant, à l'aide d'un générateur électrique extérieur, un courant de signe opposé au courant délivré par l'accumulateur. Nous observons alors une réduction des ions Li^+ à l'électrode négative de Lithium (cathode) et une oxydation du matériau d'électrode positive (anode). Les ions lithium circulent vers l'électrode de lithium et, par réduction, se déposent à la surface de celle-ci. Idéalement, la charge est achevée lorsque la totalité des atomes de lithium ont été extraits du matériau d'insertion.

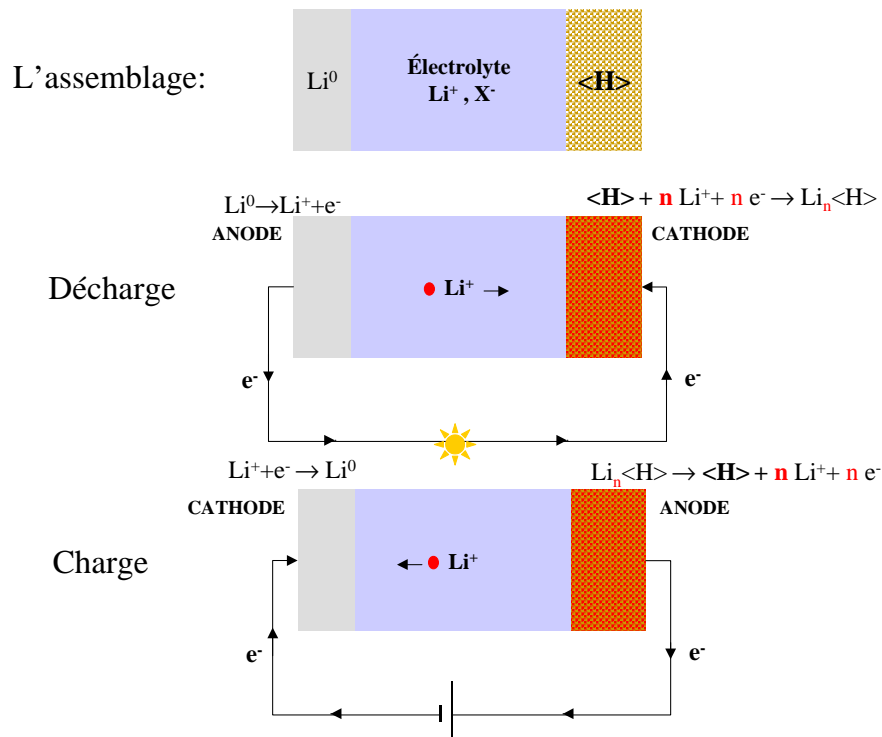


Figure A.1 : Schéma de fonctionnement d'un accumulateur au Lithium.

1.2. Performances des accumulateurs

1.2.1. Définitions

La quantité d'énergie stockée et la puissance délivrée par un accumulateur sont à l'heure actuelle les critères limitants à améliorer pour ses applications. Pour comparer la quantité d'énergie stockée (exprimée en Wh ou J) par des accumulateurs de différente nature, celle-ci est exprimée par unité de volume ou de masse et on définit pour cela *l'énergie spécifique* (Wh/kg ou J/kg) et la *densité d'énergie* (Wh/L ou J/L). De même, la puissance (exprimée en W ou J/s) délivrée par les dispositifs peut être comparée à travers la *puissance spécifique* (W/kg) ou la *densité de puissance* (W/L). Les données fournies sous cette forme peuvent tenir compte ou non des accessoires de l'accumulateur (gaine d'emballage, dispositif électronique...). En plus de ces critères, la durée de vie de l'accumulateur est définie en termes de nombre de cycles de décharge-charge réalisables avant une dégradation notable des critères d'énergie et de puissance.

Les conditions de charge (décharge) à courant constant sont exprimées en densité de courant (A/cm^2). Lorsque la surface des électrodes est difficile à estimer, le critère devient le régime de charge (décharge) exprimé en C/x, c'est à dire en nombre d'heures (x) nécessaires pour accomplir la charge (C).

Lors d'une décharge à courant constant entre deux bornes de potentiel :

- si la densité de courant est infiniment faible, la capacité de l'électrode limitante est égale à sa capacité théorique exprimée en A.h/kg.

- si la densité de courant est élevée, le potentiel de fin de décharge est atteint plus vite qu'en théorie en raison des phénomènes de polarisation dû à la résistance interne de la cellule et à la diffusion limitée dans les électrodes. La capacité de l'électrode limitante est alors altérée et inférieure à la capacité théorique.

La puissance fournie par l'accumulateur est égale au produit du potentiel aux bornes de l'accumulateur (V) et de la densité de courant appliquée ($A.cm^{-2}$) : si la densité de courant augmente, la puissance augmente.

L'énergie fournie par l'accumulateur est égale au produit du potentiel aux bornes de l'accumulateur (V) et de la capacité de l'électrode limitante ($A.h.cm^{-2}$) : si la densité de courant augmente, l'énergie diminue.

La relation entre puissance et énergie est illustrée dans le diagramme de Ragone (Figure A.2).

1.2.2. La technologie Lithium-métal

Le diagramme de Ragone, Figure A.2, permet de visualiser l'évolution de l'énergie spécifique en fonction de la densité de puissance pour différentes familles d'accumulateurs.

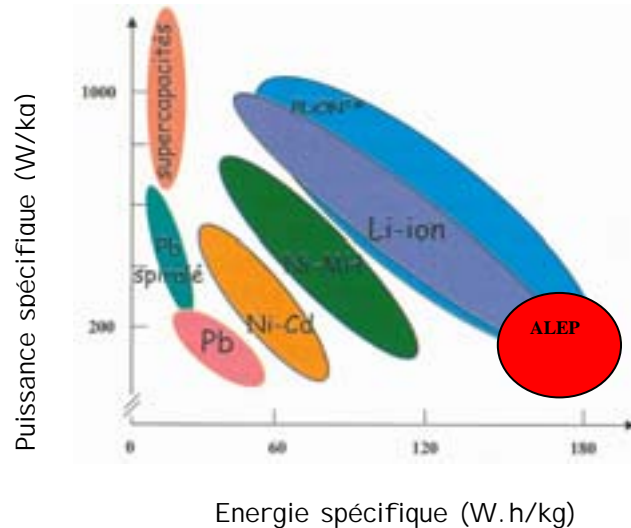


Figure A.2 : Diagramme de Ragone. relation entre puissance et énergie spécifiques pour différents types d'accumulateurs [2] et objectifs définis dans le cadre du projet ALEP.

Le domaine de fonctionnement des accumulateurs lithium-métal est ici illustré dans le cadre précis des objectifs du projet ALEP fixés dans les conditions suivantes :

- Densité d'énergie spécifique : 150 W.h/kg au régime C/3
- Densité d'énergie volumique : 230 W.h/l au régime C/3
- Puissance spécifique (80% profondeur de décharge (DoD), 30 s) : 300W/kg
- Puissance régénérative (20% DoD, 10s) : 150 W/kg
- Temps de charge (20% DoD à 100% DoD) : 4 heures
- Cyclabilité : 1000, 1600 et 3000 cycles à 80, 50 et 30% DoD
- Critère de fin de vie : 20% de dégradation des performances en énergie ou en puissance.
- Environnement thermique extérieur : -30°C à $+65^{\circ}\text{C}$
- Environnement thermique intérieur : 0°C à $+100^{\circ}\text{C}$
- Autodécharge $<5\%$ en 1 mois à 20°C
- Température d'emballage thermique $>150^{\circ}\text{C}$

Pour des applications de puissance, les accumulateurs ne sont pas les systèmes les plus adaptés, on s'orientera de préférence vers les condensateurs qui permettent d'atteindre de fortes puissances ou vers les supercondensateurs dont la densité d'énergie et la puissance sont intermédiaires entre les deux systèmes. La cyclabilité de ces systèmes, puisqu'ils ne mettent en jeu que des phénomènes électrostatiques, est normalement supérieure à celle des accumulateurs.

2. Electrodes et électrolyte : limitations et orientations dans le domaine des accumulateurs Lithium-métal

2.1. L'électrolyte [3]

La réactivité du lithium vis à vis de nombreuses espèces chimiques rend extrêmement difficile le choix d'un électrolyte (solvant + sel) qui soit stable par rapport à ce métal et qui conserve cependant des propriétés de transport adéquates.

2.1.1. Les solvants organiques

Les électrolytes liquides utilisent des solvants organiques liquides à température ambiante. Ces solvants doivent être aprotiques puisque tout proton actif réagit avec le lithium. Ainsi les alcools et les acides sont prohibés. Aucun solvant organique n'est répertorié comme stable vis à vis du Lithium, cependant la cinétique de dégradation de certains est considérée comme suffisamment lente. L'électrolyte doit posséder une fenêtre de stabilité électrochimique suffisante pour supporter la différence de potentiel entre les électrodes. Actuellement, la tension maximale se situe aux alentours de 3,5V.

En plus de la stabilité chimique, l'électrolyte doit présenter une bonne conductivité des ions Li^+ ce qui signifie que les molécules de solvant doivent dissoudre le sel de lithium et solvater le cation Li^+ pour éviter les associations ioniques tout en conservant leur mobilité. Ainsi un bon solvant de Li^+ est une base de Lewis, de constante diélectrique élevée et de faible viscosité.

Après vingt-cinq années d'études, quelques solvants émergent en raison des conductivités élevées qu'ils permettent d'atteindre, de leur stabilité chimique relative, de leur faible viscosité, de leur faible coût et de leur faible toxicité. Il s'agit du carbonate d'éthylène, du carbonate de propylène, du diméthylcarbonate, des poly(éthylènes glycols)... Des mélanges de ces solvants sont surtout utilisés pour allier plusieurs propriétés et de nombreux travaux proposent des études de leur stabilité vis à vis du lithium.

2.1.2. Les sels

Tout comme le solvant, la nature du sel a une influence importante sur la qualité de l'électrolyte. Celui-ci doit être facilement solubilisé et dissocié dans le type de solvants décrits

ci-dessus, sa stabilité vis à vis du lithium doit également être bonne. On notera parmi ces sels LiClO_4 , LiAsF_6 ou LiPF_6 . La conductivité des électrolytes liquides obtenus à l'aide de ces sels est de l'ordre de 10^{-3}S/cm à température ambiante mais le manque de stabilité de ces sels [4, 5, 6, 7] n'en font pas des candidats idéals.

De nouveaux types de sels voient le jour tels que le bis(trifluorosulfone)imide de lithium (LiTFSI) $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$; l'architecture de cet anion est globulaire permettant une délocalisation de la charge négative afin de diminuer les interactions ioniques. La synthèse de tels anions étant comparativement plus coûteuse, ce type de sel est surtout envisagé pour des applications en électrolytes polymères.

2.1.3. Les électrolytes polymères

Depuis la découverte dans les années 1970 [8, 9] de l'électrolyte polymère du type poly(oxyde d'éthylène)- Li^+, X^- de motif unitaire $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n$ dans lequel les oxygènes dissocient un sel de lithium en solvatant le cation Li^+ , de nombreuses recherches ont été menées pour améliorer les performances de ce type d'électrolyte (conduction, stabilité mécanique, thermique et électrochimique, etc...). Notamment, la découverte par Armand *et coll.* [10] du sel $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$, LiTFSI, a permis de franchir le pas vers une application industrielle d'accumulateurs au lithium de haute densité d'énergie fonctionnant à 80-90°C.

Les électrolytes polymères présentent un certain nombre d'avantages face aux électrolytes liquides pour différentes raisons : la conception d'électrolytes sous forme de films autosupportés donne la possibilité de réaliser des films minces (30 μm) pour diminuer la chute ohmique au cours du fonctionnement de l'accumulateur. L'électrolyte polymère apporte une facilité de mise en œuvre non négligeable. L'utilisation de solvants liquides toxiques est évitée avec un polymère et la lente cinétique de réaction de ces derniers permet d'augmenter la durée de vie de l'accumulateur et sa sécurité. De plus la viscosité de ce type d'électrolyte permet de limiter la croissance dendritique et le risque de court circuit.

Cependant des améliorations doivent encore être apportées aux électrolytes polymères à conduction Li^+ du point de vue des propriétés de transport à température ambiante. En effet l'électrolyte POE-LiX doit être porté à 80 °C pour fournir une conductivité satisfaisante et le nombre de transport de Li^+ dans POE LiTFSI à 80°C est de $t^+ \sim 0,3$. Ceci entraîne la formation d'un gradient de concentration dans l'électrolyte au cours de la décharge et impose des limites de densité de courant dans l'accumulateur.

De nombreuses voies de développement ont été et sont encore explorées comme l'utilisation de copolymères [11, 12] ou de mélanges de polymères [13] qui permettent d'associer les propriétés physico-chimiques de deux polymères. L'ajout de charges inorganiques [14, 15] peut également améliorer les propriétés mécaniques et la conduction ionique de l'électrolyte. Le greffage de l'anion sur la chaîne polymère [16] permet d'obtenir un nombre de transport $t^+=1$ et le greffage d'éther couronne [17] peut faciliter la complexation du lithium. Une voie sur laquelle de nombreuses équipes travaillent est le concept d'électrolyte polymère plastifié [16] dans lequel un électrolyte liquide est contenu dans une matrice polymère qui a peu d'interactions avec l'électrolyte liquide qu'elle contient. Ce type d'électrolyte permet d'atteindre une conductivité, à température ambiante, de l'ordre de 10^{-3} S/cm proche de celle de l'électrolyte liquide tout en conservant la tenue mécanique de la matrice polymère.

2.2. L'électrode positive

L'énergie stockée par l'accumulateur et la réversibilité des processus d'oxydo-réduction (autrement dit le nombre de cycles) sont particulièrement dépendants du matériau d'électrode positive. Celui-ci possède une structure cristalline capable d'accueillir une grande quantité de l'espèce électroactive (Li^+) soit dans une solution solide existant sur une large gamme de stoechiométrie (TiS_2) soit en adaptant sa structure par des transitions de phases successives et réversibles à la quantité de Li^+ .

$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ fait l'objet d'une attention particulière en raison de ses caractéristiques énergétiques attrayantes (insertion jusqu'à 3 Lithium par unité V_2O_5 soit une capacité massique théorique de 440 A.h/kg). Cependant celui-ci nécessite une étape de « formatage » qui consiste à réaliser une première insertion du lithium jusqu'à $x=3$. Au cours de cette première insertion plusieurs transitions de phases interviennent avant de former la solution solide $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ dont le domaine de stoechiométrie s'étend de $x=0,1$ à $x=3$. Le degré d'oxydation du Vanadium passe de +5 à +3,5. La phase V_2O_5 est actuellement supplantée par un autre oxyde de Vanadium, $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$, qui malgré une capacité massique théorique plus faible (280 A.h/kg entre $x=0$ et $x=3$) a l'avantage de posséder une meilleure durée de vie grâce à son utilisation dans une structure cristalline unique (solution solide) dont la stabilité est remarquable.

La différence de potentiel aux bornes de l'accumulateur ne doit pas excéder 3,5V au risque d'initier des réactions de décomposition de l'électrolyte. Ceci constitue un critère

important pour la découverte de matériaux de cathode couplés à une électrode négative métallique pour une application en accumulateur Li-métal.

L'électrode positive est un matériau composite principalement constitué de la matière active (V_2O_5 dans le cadre de cette étude). La conductivité électronique est améliorée en incorporant un conducteur électrique (Carbone) en proportion suffisante pour atteindre la percolation et dans le cas des accumulateurs « tout solide », l'électrode est chargée en électrolyte polymère pour faciliter la diffusion des ions dans toute l'épaisseur de l'électrode. Malgré ces précautions prises afin que la capacité de l'électrode positive s'approche de la capacité théorique, l'insertion du lithium dans toute l'épaisseur de l'électrode est d'autant plus difficile à accomplir que le régime de décharge est élevé et que l'épaisseur de l'électrode est grande.

2.3. L'électrode négative de lithium

L'électrode négative de Lithium est a priori idéale du point de vue de la capacité spécifique en raison de sa masse faible (7g/mol), fournissant théoriquement près de 4000 A.h/kg. Cependant les processus successifs de dissolution (décharge) et de déposition du lithium (charge) à la surface de l'électrode ont une réversibilité limitée. La redéposition inhomogène du lithium sous forme de mousse (voire de dendrites) et les réactions parasites du métal alcalin avec l'électrolyte (décomposition), entraînent une diminution plus ou moins rapide de la capacité spécifique réelle par rapport à la valeur théorique. L'influence de la pression exercée sur l'assemblage, de la nature de l'électrolyte et du traitement de surface du lithium fait l'objet de nombreux travaux. En effet, des produits de dégradation se forment à la surface de l'électrode de lithium. Cette couche de passivation constitue une protection entre le lithium et l'électrolyte contre la poursuite du phénomène de dégradation. Elle est baptisée « Solid Electrolyte Interface » (SEI) si elle conserve des propriétés de conduction ionique. La viscosité des électrolytes polymères semblent être un frein à la croissance des dendrites permettant de diminuer le risque de court circuit.

Pour se prémunir des problèmes de redéposition inhomogène (dendrites, mousse), le graphite peut être utilisé comme électrode négative d'insertion des atomes de lithium. Ce type d'accumulateur au lithium dans lequel n'apparaît jamais de lithium métallique est baptisé accumulateur Li-ion. Le graphite peut accueillir le lithium jusqu'à la stœchiométrie LiC_6 ce qui correspond à une capacité de 370 A.h/kg. La perte de capacité massique de l'électrode négative est considérable dans cette option mais la cyclabilité et le vieillissement calendaire

des accumulateurs Li-ion reste à l'heure actuelle meilleurs que pour les accumulateurs Lithium-métal.

Dans le cadre de ce bref rappel sur les enjeux du développement des accumulateurs lithium-métal et les axes généraux de recherche, nous pouvons préciser les voies explorées au cours de cette thèse. Dans une première partie, nous nous sommes penché plus spécifiquement sur les propriétés de transport du sel LiTFSI dans l'électrolyte POE-LiTFSI et ses conséquences sur le fonctionnement de l'accumulateur. Nous avons développé des études par microspectrométrie Raman confocale pour la mesure de la concentration locale en sel dans l'électrolyte (cf. partie B). L'objectif est d'obtenir des informations sur les propriétés de transport du sel dans l'électrolyte et son comportement au cours de la décharge d'un accumulateur. Dans la partie C, nous nous sommes intéressés à l'intercalation du lithium dans les grains de matière active situés dans la partie la plus externe de la cathode (près du collecteur). Enfin, la partie D est consacrée à la caractérisation de l'état de surface des feuilles industrielles de lithium métallique avant leur utilisation en tant qu'électrode négative. Après avoir déterminé la nature des espèces présentes à la surface du lithium, nous avons examiné leur évolution à l'interface Li/électrolyte.

Références Bibliographiques

1. F. M. Gray, *Polymer Electrolytes*. J. A. Connor, Ed., RSC Material Monographs (The Royal Society of Chemistry, Canterbury, 1997).
2. J.-M. Tarascon, *L'actualité chimique*, **3**, 129 (2002).
3. M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr and P. Novak, *Adv. Mater.*, **10**, 725 (1998).
4. P. W. M. Jacobs, J. W. Lorimer, A. Russer and M. Wasiucioneck, *J. Power Sources*, **26**, 503 (1989).
5. U. Heider, R. Oesten and M. Jungnitz, *J. Power Sources*, **81-82**, 119 (1999).
6. K. M. Abraham, J. L. Goldman and D. L. Natwig, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 2404 (1982).
7. C. G. Barlow, *Electrochemical and Solid State Letters*, **2**, 362 (1999).
8. B. E. Fenton, J. M. Parker and P. V. Wright, *Polymer*, **14**, 589 (1973).
9. M. B. Armand, J. M. Chabagno and M. J. Duclot, *Fast ion transport in solids*. e. P. Vashista, J. N. Mundy, et G. K. Shenoy, Eds. (Elsevier, North Holland, New York, 1979).
10. S. Atchia, W. Gorecki, M. Armand and D. Deroo, *Electrochim. Acta*, **37**, 1743 (1992).
11. D.-W. Kim, y.-R. Kim, J.-k. Park and S.-I. Moon, *Solid State Ionics*, **106**, 329 (1998).
12. B. Sandner, J. Tubke, A. Weinkauff, A. Reiche, K. Siury, S. Wartewig and S. Shashkov, *Electrochim. Acta*, **43**, 1263 (1998).
13. J. L. Acosta, E. Morales, M. Paleo and J. R. Jurado, *Eur. Polym. J.*, **32**, 13 (1996).
14. G. B. Appetecchi, F. Croce, G. Dautzenberg, M. Mastragostino, F. Ronci, B. Scrosati, F. Soavi, A. Zanelli, F. Alessandrini and P. P. Prosini, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 4126 (1998).
15. M. S. Michael, M. M. E. Jacob, S. R. S. Prabaharan and S. Radhakrishna, *Solid State Ionics*, **98**, 167 (1997).
16. *Polymer Electrolyte Review-1*. J. R. Maccallum, et C. A. Vincent, Eds. (Elsevier Applied Science, London and New-York, 1987).
17. H. R. Allcock, D. L. Olmeijer and S. J. M. O'Connor, *Macromolecules*, **31**, 753 (1998).

Partie B

Partie B : Propriétés de transport dans un électrolyte polymère

Les accumulateurs au lithium nécessitent un électrolyte filmogène qui soit bon conducteur de l'ion Li^+ mais également peu réactif vis à vis de l'électrode métallique. Dans cette optique les polymères de type polyéther s'avèrent être de bons candidats et le système POE,LiTFSI franchit actuellement les dernières étapes vers une application industrielle d'accumulateurs au lithium de haute densité d'énergie fonctionnant à 80-90°C.

Après avoir rappelé les mécanismes de transport des ions dans POE, nous verrons que la connaissance des propriétés de transport de l'électrolyte (conductivité, nombres de transport, coefficients de diffusion) revêt une grande importance. En particulier, la valeur du nombre de transport de l'ion Li^+ joue un rôle majeur dans la formation du gradient de concentration en sel entre les deux électrodes et dans l'électrode positive composite durant la décharge d'un accumulateur. Ainsi, la concentration initiale en sel dans l'électrolyte est optimisée pour fournir une conductivité maximale mais, au cours de la décharge, les zones de l'électrolyte dans lesquelles la concentration ionique s'écarte trop de cette valeur optimale auront une conduction ionique très altérée. Il est donc important de maîtriser le gradient de concentration afin d'éviter les cas extrêmes de surconcentration (précipitation du sel) ou de forte déplétion (augmentation de la résistance interne).

Une méthode de mesure directe de ces gradients de concentration dans une cellule symétrique $\text{Li}/\text{P}(\text{OE})_{20}\text{LiTFSI}/\text{Li}$ à 80°C a été développée au laboratoire [1, 2]. Elle utilise la microspectrométrie Raman confocale (MRC) couplée en temps réel à une excitation intensiostatique à l'échantillon. De ces mesures peuvent être extraits le nombre de transport du lithium et le coefficient de diffusion du sel. Le même type d'expérience a été tenté sur un accumulateur $\text{Li}/\text{P}(\text{OE})_{20}\text{LiTFSI}/\text{V}_2\text{O}_5$ à 80°C mais des difficultés sont apparues au niveau de la conception de la cellule.

Dans ce contexte, nos efforts ont porté sur deux aspects principaux :

- (i) Mise au point de cellules mieux adaptées à l'observation spectroscopique et au cyclage électrochimique, en particulier au niveau d'un accumulateur modèle.
- (ii) Exploration de nouvelles potentialités en MRC pour l'étude des propriétés de transport dans l'électrolyte polymère.

Nous décrirons diverses expériences de spectroélectrochimie portant, soit sur l'assemblage de deux films d'électrolyte polymère de concentration différente, soit sur un accumulateur modèle.

1. Rappels et Problématique

1.1. Définitions générales [3]

Un *électrolyte* est un milieu (liquide ou solide) capable de conduire le courant électrique par le transport des ions qu'il contient. Le mouvement des ions est régi par trois phénomènes :

- *la migration* : les ions se déplacent sous l'effet d'un champ électrique,
- *la diffusion* : les ions se déplacent sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique (ex : gradient de concentration créé, par exemple, par l'assemblage de deux milieux de concentration différente ou par les réactions aux électrodes),
- *la convection* : les phénomènes précédents peuvent entraîner des gradients de densité dans l'électrolyte et des mouvements d'ensemble, dits de convection, peuvent se développer. Cependant, il est connu que la convection en milieu liquide est très limitée dans un milieu de faible épaisseur (quelques micromètres) et nous la négligerons dans ce qui suit d'autant plus que l'électrolyte polymère est très visqueux.

Considérons tout d'abord *la migration* dans un système électrochimique constitué par deux électrodes séparées par un électrolyte. Supposons que les espèces en solution ne sont soumises qu'au champ électrique \mathbf{E} (en V.cm^{-1}) créé par la différence de potentiel existant entre les deux électrodes ; les cations vont migrer dans la direction du champ électrique et les anions vont migrer en sens inverse, tout ceci en respectant en chaque point la condition d'électroneutralité. Si c_i est la concentration de l'espèce ionique i (en mol.cm^{-3}), z_i la valence de l'ion et u_i sa mobilité électrique (vitesse moyenne dans un champ électrique unité en $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$), le *flux de matière* \mathbf{J}_i de l'espèce i (en $\text{mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$) est proportionnel au champ électrique:

$$\mathbf{J}_i = u_i c_i \mathbf{E} \quad (1)$$

La *quantité d'électricité* (flux de charge) portée par le flux de l'espèce chargée i est donnée par la *densité de courant* \mathbf{j}_i (en A.cm^{-2}):

$$\mathbf{j}_i = F |z_i| \mathbf{J}_i = F |z_i| u_i c_i \mathbf{E} \quad (2)$$

où F est le Faraday. On remarque que ce flux dépend évidemment de c_i , mais aussi du produit $|z_i|u_i$: un ion peu chargé mais très mobile peut contribuer autant à la conduction électrique qu'un ion de forte charge mais de faible mobilité.

Si l'on considère que la migration de chaque ion est indépendante de celle des autres (ce qui sera le cas des électrolytes très faiblement concentrés), on peut alors exprimer la *densité de courant totale* \mathbf{j} :

$$\mathbf{j} = \sum_j \mathbf{j}_j = F \sum_j |z_j| u_j c_j \mathbf{E} \quad (3)$$

On définit la *conductivité* σ (en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ou $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) dans les milieux linéaires, homogènes et isotropes par la relation (loi d'Ohm):

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \quad (4)$$

D'où l'expression de la conductivité:

$$\sigma = F \sum_j |z_j| u_j c_j \quad (5)$$

Il est tout à fait crucial d'identifier les ions qui jouent un rôle prépondérant dans le transport du courant électrique. Cette contribution dépend, entre autre, de la valeur du produit $|z_i|u_i$ et peut être évaluée par le *nombre de transport*. Cette grandeur s'exprime par le rapport sans dimension de la contribution de l'ion i à la conductivité totale:

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma} = \frac{|z_i| c_i u_i}{\sum_j |z_j| c_j u_j} \quad (6)$$

où σ_i représente la conductivité ionique de l'espèce i et $\sum_j t_j = 1$.

Le nombre de transport de Li^+ est d'une importance fondamentale et fait l'objet de nombreux travaux relatifs à des méthodes de mesure pour l'étude de ses éventuelles variations en fonction de la concentration et de la température [4, 5, 6].

Les conditions de concentration, la température, la nature chimique du sel et du solvant peuvent être telles que des associations ioniques apparaissent. Dans ce cas, un sel du type MX peut se trouver dans le solvant sous la forme d'espèces chargées M^+ , X^- mais également M_2X^+ , MX_2^- etc... Pour déterminer le nombre de charges net transporté par chaque constituant primaire (M et X), on définit le *nombre de transfert* T_i :

$$T_M = t_{M^+} - t_{MX_2^-} + 2t_{M_2X^+} \quad (7)$$

$$T_X = t_{X^-} + 2t_{MX_2^-} - t_{M_2X^+}$$

avec $T_X + T_M = 1$ et t_i est le nombre de transport défini selon (6)

En ce qui concerne *la diffusion*, elle peut être mise en œuvre de façon directionnelle dès que, par exemple, un gradient de concentration apparaît : un *flux de matière* est créé de manière à compenser ce gradient; il est décrit par la loi de Fick:

$$\mathbf{J}_i = -D_i \cdot \nabla c_i \quad (8)$$

où D_i étant le coefficient de diffusion de l'espèce i .

On conçoit aisément que la *mobilité* et le *coefficient de diffusion* des ions, puisqu'ils traduisent l'aptitude au mouvement de l'espèce considérée dans un milieu, ne soient pas indépendants. Ils sont reliés par la relation de Nernst-Einstein:

$$D_i = \frac{u_i RT}{|z_i| F} \quad (9)$$

Pour un électrolyte monovalent, on peut montrer qu'en présence d'un gradient de concentration en sel, les espèces, cationiques et anioniques, diffusent à la même vitesse et que le flux de matière correspondant peut être caractérisé par un coefficient de diffusion unique : *le coefficient de diffusion ambipolaire* D , défini à partir des coefficients de diffusion de chacune des espèces ioniques :

$$D = \frac{D_+ \times D_-}{D_+ + D_-} \quad (10)$$

où D_+ et D_- sont les coefficients de diffusion respectivement du cation et de l'anion. Cette grandeur a également fait l'objet de travaux pour le développement de méthodes de mesures électrochimiques (cf. §1.3).

1.2. Conductivité ionique dans les électrolytes polymères du type POE-LiX

La solvation du sel LiX est assurée par la présence dans le polymère POE d'un espacement idéal entre les atomes d'oxygène. Leurs doublets électroniques libres permettent des interactions optimales avec les cations (Li^+). Ainsi le POE offre des cages de solvation du type éther-couronne pour accueillir les cations. Le transport des ions lithium est supposé se faire par « hopping » c'est à dire par le saut du cation d'un site de solvation à un autre

[Gray, 1997 #261] p.16. Ce mécanisme est d'autant plus efficace qu'il est accompagné et aidé par une bonne flexibilité des chaînes polymères dans la phase amorphe. Le POE est un polymère semi-cristallin dont la température de fusion se situe entre 60°C et 65°C en fonction de sa masse moléculaire. En 1983, les travaux réalisés par Berthier *et coll.* [7] en résonance magnétique nucléaire (RMN) ont apporté la preuve expérimentale que la conductivité ionique se situe dans la phase amorphe mais est inhibée dans la phase cristalline. Ainsi la conductivité de P(OE)₂₀LiTFSI ne dépasse pas 5.10⁻⁵ S.cm⁻¹ à température ambiante [8] tandis qu'elle atteint 1.10⁻³ S.cm⁻¹ à 80°C lorsque la phase cristalline est fondue.

La variation de la conductivité ionique, σ , avec la température, dans le cas d'un électrolyte polymère totalement amorphe semble assez bien modélisée par une équation dérivée de la loi de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[\frac{-B}{(T - T_0)} \right] \quad (11)$$

où B est une constante qui a la dimension d'une énergie, T_0 est la température idéale de transition vitreuse et σ_0 la conductivité à cette température. Le comportement VTF décrit le mouvement de molécules non chargées dans un milieu désordonné et plus précisément ici, celui des segments de chaînes polymères dans la phase amorphe.

Un paramètre qui peut également influencer les variations de la conductivité ionique est la polarité du solvant. Les électrolytes polymères sont des milieux de faible constante diélectrique ($\epsilon = 3$ à 10) comparativement à des solvants organiques polaires usuels tels que le carbonate de propylène ($\epsilon = 64,8$). La constante diélectrique du milieu hôte a une influence directe sur le module de la force attractive $F(r)$ s'exerçant entre un cation de charge q_1 et un anion de charge q_2 , distants de r :

$$F(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon} \times \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad (12)$$

L'expression ci-dessus laisse présager que des associations ioniques $[M^+, X^-]^0$, $[MX_2]^-$ ou $[M_2X]^+$ etc... devraient apparaître à des concentrations plus faibles dans les milieux polymères que dans les solvants liquides. Ce phénomène d'associations ioniques contribue à une évolution non-linéaire de la conductivité en fonction de la concentration en sel. Comme le montre la Figure B.1, la conductivité croît linéairement aux très faibles concentrations (eq.5), mais très vite, les distances interioniques diminuent et les forces coulombiennes d'attraction et de répulsion interviennent entraînant une diminution de la mobilité. La conductivité d'un électrolyte liquide ou polymère varie donc en fonction de la concentration en sel selon une

courbe « en cloche » qui résulte de deux effets antagonistes : d'une part l'augmentation du nombre de porteurs de charges (effet positif) et d'autre part l'accroissement des interactions ioniques (effet négatif) entre ces porteurs de charges.

Des recherches se poursuivent pour trouver des sels LiX de très faible énergie réticulaire, c'est à dire pour lesquels l'anion X^- n'aura qu'une faible affinité avec le cation Li^+ . Le sel LiTFSI a été synthétisé dans cette optique, l'anion globulaire $[N(SO_2CF_3)_2]^-$ possédant une charge très délocalisée [9].

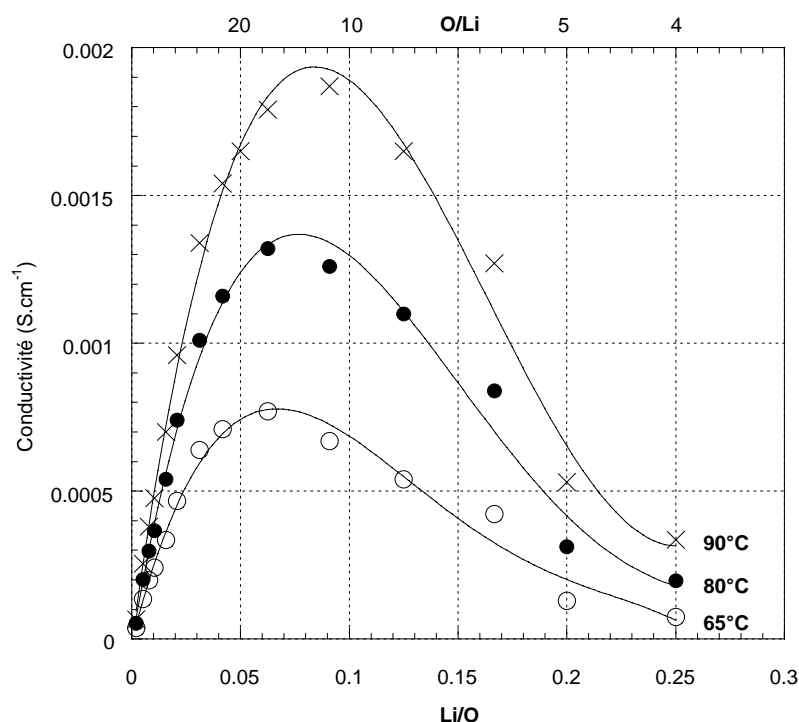


Figure B.1 : Evolution de la conductivité de l'électrolyte $P(OE)_nLiTFSI$ à 65°C ; 80°C et 90°C en fonction de la concentration en sel [10].

1.3. Techniques expérimentales de mesure des propriétés de transport dans un électrolyte polymère

La connaissance des propriétés de transport dans les électrolytes (conductivité, nombres de transport, coefficients de diffusion -cationique et ambipolaire-...) est tout à fait fondamentale pour parvenir à une optimisation et une compréhension globale de ces matériaux et à leur utilisation dans des systèmes électrochimiques.

La conductivité des électrolytes est systématiquement mesurée car elle est le premier diagnostic des performances de ces matériaux et sa mesure par spectroscopie d'impédance est relativement aisée. Par contre, les autres propriétés de transport (diffusion, nombres de

transport) sont plus difficiles à mesurer et les valeurs de la littérature sur un même système sont parfois peu cohérentes. Parmi les méthodes expérimentales développées, citons :

(i) Les méthodes potentiométriques utilisant des piles de concentration du type $\text{Li}/\text{POE}_m, \text{LiX}/\text{POE}_n, \text{LiX}/\text{Li}$ (avec $m \neq n$). Elles permettent de déterminer le nombre de transfert et le coefficient de diffusion du lithium, à condition cependant de connaître le coefficient d'activité moyen du sel [11].

(ii) La méthode de polarisation continue dans laquelle l'application d'un potentiel constant ΔV à une cellule électrochimique symétrique du type $\text{Li}/\text{POE}-\text{LiX}/\text{Li}$ conduit à un équilibre migration-diffusion caractérisé par un courant stationnaire I_s . Cet équilibre résulte de la formation d'un gradient de concentration entre la cathode et l'anode. Cette méthode permet de déterminer t^+ , t^- et en déduire D^+ , D^- et D . Cette méthode s'approche beaucoup des conditions prévalant dans une pile puisqu'elle consiste à mesurer la capacité de l'électrolyte à maintenir un courant ionique entre deux électrodes de lithium [9].

(iii) la RMN en gradient de champ pulsé (PGF-NMR en anglais), permet la détermination directe des coefficients d'auto-diffusion d'ions contenant des noyaux tels que ^1H , ^7Li , ^{19}F . Il est possible d'évaluer ensuite le nombre de transport de ces ions. Ainsi, les travaux de Gorecki *et coll.* [4] ont conduit à la mesure à 80°C , pour Li^+ et TFSI^- dans POE, des coefficients de diffusion et des nombres de transport donnés dans le *Tableau B.1*.

Cette méthode présente l'avantage incontestable de pouvoir mesurer séparément les coefficients de diffusion du cation (D^+) et de l'anion (D^-) lorsque ceux-ci contiennent les noyaux adéquats. Le passage aux nombres de transport (ou de transfert) met cependant en jeu un certain nombre d'hypothèses.

(iv) une approche électrochimique, développée par Newman *et coll.* [12] a été appliquée à $\text{P}(\text{OE})_n, \text{LiTFSI}$ par Edman *et coll.* [5]. Elle fait appel à la théorie des solutions concentrées et combine trois types de mesures électrochimiques : pile de concentration semblable à (i), diffusion restreinte et relaxation après interruption du courant sur une cellule symétrique $\text{Li}/\text{P}(\text{OE})_n, \text{LiTFSI}/\text{Li}$. Dans l'expérience de diffusion restreinte, on mesure la relaxation du potentiel $\Delta\Phi(t)$ d'une cellule symétrique préalablement soumise à une sollicitation intensiostatique. Aux temps longs, cette relaxation obéit à la loi :

$$\ln \Delta\Phi(t) = (-\pi^2 D/L^2) t + A \quad (13)$$

où A est une constante et L l'épaisseur d'électrolyte. Il est donc possible d'extraire D, coefficient de diffusion ambipolaire.

La méthode du courant interrompu consiste à créer des gradients de concentration aux deux interfaces en appliquant un courant pendant un temps suffisamment court ($t_i \ll L^2/D$) pour que les gradients ne se propagent pas sur l'épaisseur totale. L'expression du gradient de concentration ΔC est de la forme :

$$\Delta C = 4T^- (It_i)^{1/2} / F(\pi D)^{1/2} \quad (14)$$

où I est le courant, T^- le nombre de transfert anionique et F la constante de Faraday.

Cette équation donne accès ici au nombre de transfert. Globalement, la synthèse des informations fournies par les trois techniques permet une détermination assez précise de l'ensemble des propriétés de transport dont nous reportons quelques valeurs à la Figure B.2.

(v) une méthode spectroélectrochimique par microscopie Raman confocale (MRC) a été développée au LPCM sur une cellule symétrique Li/POE,LiTFSI/Li [1]. Elle repose sur l'étude des profils de concentration en sel dans l'électrolyte lorsque la cellule est soumise à une sollicitation galvanostatique. Ces mesures peuvent être effectuées au cours de l'établissement de l'état stationnaire, à l'état stationnaire et lors de la relaxation en circuit ouvert. Cet ensemble de données permet d'évaluer, moyennant quelques hypothèses simplificatrices, les valeurs de D et des nombres de transport (*Tableau B.1*).

(vi) Dans une cellule symétrique Li/POE₂₀LiTFSI/Li, Claire Brissot [13] mesure le temps de Sand, τ , en fonction de la densité de courant j. Le temps de Sand correspond à l'instant auquel la concentration en sel à la surface de l'électrode négative devient nulle. Cet instant est repéré par une variation brutale du potentiel de la cellule électrochimique. A partir de la relation :

$$\tau = \pi \times D \times \left(\frac{C \times e}{2jt^-} \right)^2 \quad (15)$$

où C est la concentration initiale, t^- le nombre de transport anionique et e l'épaisseur de l'électrolyte, on déduit D, le coefficient de diffusion ambipolaire.

(vii) A partir des spectres d'impédance enregistrés sur une cellule symétrique Li/POE₂₆LiTFSI/Li à 90°C, Bouchet *et coll.* [14] ont bâti un modèle électrique permettant de reproduire les spectres d'impédance expérimentaux. A basse fréquence [10^{-1} - 10^{-4}]Hz, l'arc de

Warburg est caractéristique du transport des espèces chargées et sachant que la fréquence au maximum de cet arc, ω_d , est directement reliée au coefficient de diffusion ambipolaire :

$$\omega_d = 2,54 \times \frac{\sqrt{\frac{L}{2}}}{D} \quad (16)$$

où L est l'épaisseur de l'électrolyte, on peut alors déduire D , le coefficient de diffusion ambipolaire.

Le Tableau B.1 récapitule quelques valeurs de conductivité, coefficient de diffusion et nombre de transport obtenus pour le système POE-LiTFSI à différentes températures et concentrations par les différentes méthodes citées ci-dessus. La Figure B.2 reprend les données de Edman *et coll.* [5] pour illustrer à la fois l'évolution caractéristique de la conductivité en fonction de la concentration pour le système POE-LiTFSI à 85°C (cf. Figure B.1) et l'augmentation continue du nombre de transport, t_{Li+} , avec la concentration. Ce dernier phénomène est assez surprenant et soulève des questions fondamentales sur les mécanismes de conduction du lithium dans ces électrolytes.

Système	Température (°C)	Conductivité (S/cm)	D (cm ² s ⁻¹)	t ⁺	Ref.
P(OE) ₆ , LiTFSI	80	3 · 10 ⁻⁴	(D = 0,46 · 10 ⁻⁷) ^a D ₊ = 0,3 · 10 ⁻⁷ D ₋ = 1 · 10 ⁻⁷	(0,23) ^b	[4]
P(OE) ₁₂ , LiTFSI	85		D = 0,465 · 10 ⁻⁷	~ 0,4	[5]
P(OE) ₂₀ , LiTFSI	80		(D = 1,86 · 10 ⁻⁷) ^a D ₊ = 1,32 · 10 ⁻⁷ D ₋ = 3,16 · 10 ⁻⁷	(0,29) ^b	[4]
P(OE) ₂₀ , LiTFSI	80	9 · 10 ⁻⁴	D = (0,91±1,5) · 10 ⁻⁷	0,30±0,01	[1]
P(OE) ₂₀ , LiTFSI	70		D = 0,84 · 10 ⁻⁷	0,21±0,02	[13]
	80	9,7 · 10 ⁻⁴	D = 1,15 · 10 ⁻⁷		
	90		D = 1,52 · 10 ⁻⁷		
	100		D = 1,95 · 10 ⁻⁷		
P(OE) ₃₀ , LiTFSI	60	5,4 · 10 ⁻⁴		0,10	[9]
	100	17,1 · 10 ⁻⁴		0,18	
P(OE) ₂₆ , LiTFSI	90		D = 2,1 · 10 ⁻⁷		[14]
PEG LiTFSI O/Li=20	80		(D = 2,09 · 10 ⁻⁷) ^a D ₊ = 1,58 · 10 ⁻⁷ D ₋ = 3,08 · 10 ⁻⁷	0,34	[15]
PEG LiTFSI O/Li=20	70		(D = 1,33 · 10 ⁻⁷) ^a D ₊ = 1,02 · 10 ⁻⁷ D ₋ = 1,94 · 10 ⁻⁷	0,34	[15]
	65		(D = 1,08 · 10 ⁻⁷) ^a		

^a recalculé avec équation (10) ; ^b évalué en utilisant la conductivité et la loi de Nernst-Einstein

Tableau B.1: Résultats de la littérature sur les propriétés de transport de l'électrolyte polymère POE/LiTFSI

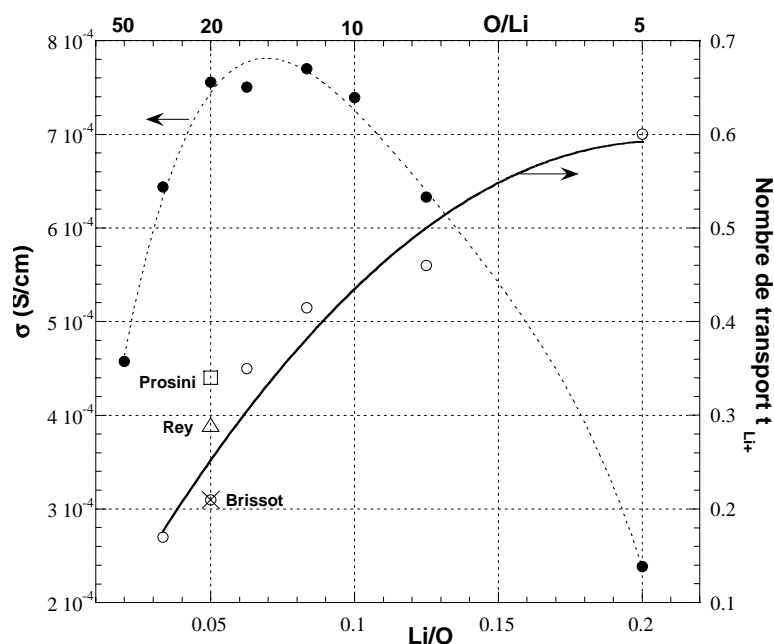


Figure B.2 : Evolution de la conductivité (σ en $S.cm^{-1}$) et du nombre de transport (t_{Li^+}) en fonction de la composition du système $P(OE)_nLiTFSI$ à $85^\circ C$ [5]. Les valeurs de t_{Li^+} déterminées par Prosini et coll. [15] ; Rey et coll. [1] ; Brissot et coll. [16] dans des conditions similaires sont reportées.

1.4. Une nouvelle méthode de mesure du coefficient de diffusion par MRC.

1.4.1. Principe

Comme l'indique le *Tableau B.1*, le coefficient de diffusion du sel dans l'électrolyte POE/LiTFSI a déjà été mesuré par diverses techniques. Les résultats sont quelque peu disparates mais notre objectif premier n'est pas d'obtenir des résultats plus précis. Nous avons plutôt voulu démontrer les potentialités d'une nouvelle méthode de mesure utilisant la MRC.

Il est bien connu que la MRC permet de mesurer des concentrations *in situ* à l'échelle du μm^3 de façon non-destructive. Par définition, la spectroscopie vibrationnelle (Raman ou IR) permet aussi de distinguer divers états de complexation du sel dans la mesure où certaines raies de l'anion ont une sensibilité suffisante à ces états de complexation pour donner des signaux distincts (variation de profils de bandes, intensité, largeur, fréquence). C'est ainsi qu'une abondante littérature existe sur des études Raman (et infrarouge) des interactions ioniques dans un électrolyte en fonction de la température et de la concentration. En solution très diluée, l'anion est dit « spectroscopiquement libre » et les composantes nouvelles qui

apparaissent lorsque la concentration en sel augmente sont décrites en termes de paires d'ions séparées par le solvant, de paires d'ions, d'agrégats, etc... S'il est ainsi possible de mettre au point une méthode spectroscopique de mesure de D sur un électrolyte dissocié et bien connu, en l'occurrence POE/LiTFSI, la spectroscopie Raman aura ensuite l'avantage unique de pouvoir suivre la diffusion d'éventuelles paires d'ions dans des systèmes plus complexes à partir de leur signature spectrale.

Partant du système POE,LiTFSI, nous avons mis en œuvre un assemblage classique de deux membranes de concentration différente en sel de façon à suivre en temps réel l'évolution vers l'équilibre (deuxième partie du présent chapitre). Cette évolution, entièrement régie par le coefficient de diffusion du sel, peut être prévue assez facilement par un modèle de diffusion libre en milieu fini si l'on considère que l'unique paramètre ajustable de ce modèle, D , est indépendant de la concentration. Des programmes plus évolués peuvent cependant tenir compte de la variation de D en fonction de la concentration [17].

Par ailleurs, dans un accumulateur Li/POE,LiTFSI/ V_2O_5 , la cathode, désignée par la matière active V_2O_5 pour simplifier, est constituée en réalité d'un mélange de V_2O_5 , de carbone pour la conduction électronique et d'électrolyte POE,LiTFSI pour la conduction ionique. Il serait très intéressant de déterminer le coefficient de diffusion du sel dans ce milieu composite et nous avons effectué des essais dans ce sens selon le principe énoncé ci-dessus d'un gradient de concentration initial.

1.4.2. Modèle de diffusion en milieu fini

Considérons l'assemblage, représenté Figure B.3, formé d'un film d'électrolyte polymère ($P(OE)_n$,LiTFSI, concentration initiale C_0 , épaisseur h) avec un film de polymère pur de même surface que le précédent (POE, épaisseur k).

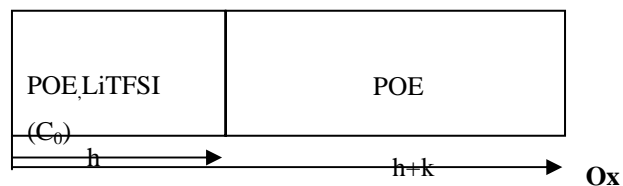


Figure B.3 : Représentation de l'expérience de diffusion en milieu fini.

Le gradient de concentration en sel formé par la mise en contact des deux membranes va tendre à disparaître par diffusion du sel de la zone la plus concentrée vers la zone la moins concentrée. La concentration d'équilibre (aux temps longs) vaut :

$$C_{eq} = \frac{h}{h+k} C_0 \quad (157)$$

Le profil de concentration à $t=0$ s donne la condition initiale:

$$\begin{aligned} C(x,t=0) &= C_0 & 0 < x < h \\ C(x,t=0) &= 0 & h < x < h+k \end{aligned}$$

Les conditions aux limites du système sont:

$$\frac{\partial C(x=0,t)}{\partial x} = 0 \quad \text{pour } t > 0$$

$$\frac{\partial C(x=h+k,t)}{\partial x} = 0 \quad \text{pour } t > 0$$

et traduisent simplement que notre échantillon est d'extension finie (pas de perte de matière, c'est à dire pas de flux, aux extrémités $x=0$ et $x=h+k$). De l'instant initial à l'équilibre, la résolution de l'équation de diffusion [18], à l'aide de ces conditions, permet d'exprimer la concentration en sel $C(x,t)$ à tout instant t et en tout point de l'axe Ox perpendiculaire à l'interface de contact (cf. Figure B.3), en fonction de C_0 , D , h et k selon :

$$\frac{C(x,t)}{C_0} = 0,5 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{h+2nk-x}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erf} \left(\frac{h-2nk+x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (18)$$

où erf est la fonction erreur $\operatorname{erf}(X) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^X e^{-t^2} dt$.

Une illustration de l'équation 16 est donnée dans la Figure B.4 pour deux assemblages dont le couple d'épaisseurs h et k est identique ou différent. Cette figure illustre en particulier l'effet d'une dissymétrisation du système : lorsque $h \neq k$ le point d'intersection entre le profil de concentration et sa valeur finale à l'équilibre se décale progressivement vers le milieu de l'assemblage.

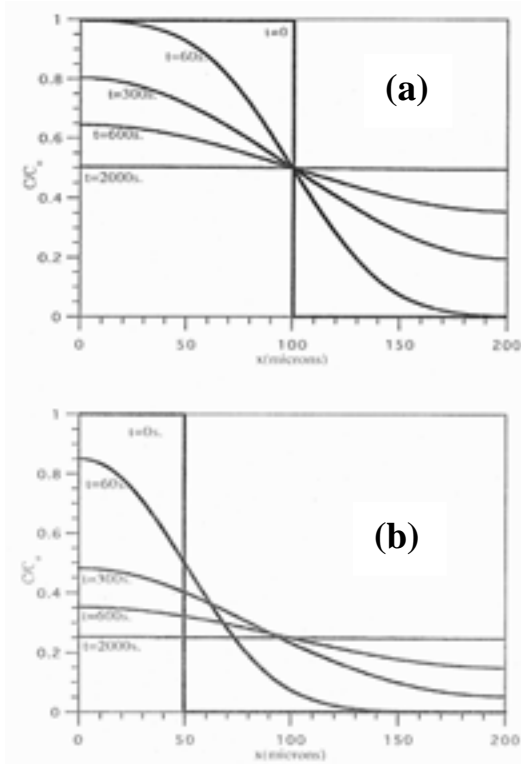


Figure B.4: Evolution de la concentration en sel avec le temps selon l'équation (15) :

(a) : pour un système ($h = 100\mu\text{m}$, $C = C_0$)/($k = 100\mu\text{m}$, $C = 0$),

$D = 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ à $t = 0\text{s}$

$C_{eq}/C_0 = 0,5$ et il existe un point d'intersection aux coordonnées $(100 ; 0,5)$.

(b) : pour un système ($h = 50\mu\text{m}$, $C = C_0$)/($k = 150\mu\text{m}$, $C = 0$),

$D = 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ à $t = 0\text{s}$

$C_{eq}/C_0 = 0,25$ et l'intersection des diverses courbes se déplace de $(50 ; 0,25)$ à $t \approx 0\text{s}$ vers $(100 ; 0,25)$ quand t tend vers l'infini.

1.5. Importance des propriétés de transport de l'électrolyte sur les performances de l'accumulateur

L'électrolyte idéal devrait avoir une conductivité de l'ordre de 10^{-3} S/cm à température ambiante, avec un nombre de transport du lithium plus proche de 1 que de zéro. On imagine aisément que ces propriétés de transport puissent avoir une grande importance sur la dynamique de fonctionnement de l'accumulateur et sur les gradients de concentration en sel qui se forment en son sein. D'où l'intérêt de connaître ces propriétés de transport. Cependant, le fonctionnement de l'accumulateur met en jeu bien d'autres paramètres. Sans rentrer dans le détail des modèles existants, on peut prévoir qualitativement une hiérarchie dans la dynamique des divers processus mis en jeu lors de la décharge et de la charge de l'accumulateur au lithium à électrolyte polymère. Considérons par exemple la décharge :

(1) l'oxydation du lithium à l'anode pour produire un ion Li^+ et un électron est certainement un des phénomènes les plus rapides qui nécessite seulement un transfert de charge à l'interface Li / électrolyte.

(2) dans le même temps, l'insertion d'un ion Li^+ dans V_2O_5 et l'arrivée d'un électron pour réduire $\text{V}^{(+V)}$ rend le processus redox dépendant de la conduction électronique de la cathode composite et de la diffusion de Li^+ dans l'électrolyte contenu dans la cathode et dans le matériau d'insertion. C'est le processus le plus difficile à modéliser, mais il doit être globalement plus lent que le premier.

(3) pour entretenir la décharge, il faut que des ions Li^+ circulent dans l'électrolyte, de l'anode vers la cathode. Ce processus est relativement lent dans le cas d'un électrolyte polymère dont les propriétés de transport (nombres de transport, coefficients de diffusion, conductivité) sont médiocres.

Si l'on ne considère que le film d'électrolyte qui se trouve entre les deux électrodes, nous pouvons imaginer que des ions Li^+ sont rapidement produits à l'anode et consommés à l'interface électrolyte/cathode de telle façon qu'il s'installe un gradient de concentration en sel avec excès près du lithium et déplétion près de la cathode. Ce gradient sera d'autant plus prononcé que la densité de courant est élevée et que le nombre de transport, t^+ , de l'ion Li^+ dans l'électrolyte est faible.

Nous ne développerons pas en détail les représentations électrochimiques ni les techniques mathématiques employées pour résoudre les équations du problème. Ces points sont notamment bien abordés dans une revue de White *et coll.* [19]. Nous nous attacherons plus particulièrement à analyser les résultats obtenus à l'aide de ces modèles et les difficultés soulevées au niveau de la simulation numérique.

La simulation du cyclage galvanostatique d'un accumulateur [Li/électrolyte polymère/cathode composite] a été réalisée dans un premier temps par West *et coll.* [20, 21] en utilisant la théorie des solutions diluées. La modélisation du comportement de la cathode composite est le point le plus délicat. Celle-ci implique à la fois la prise en compte du transport dans les particules de matière active et dans l'électrolyte ajointant les particules. Ces deux systèmes de transport sont reliés à la fois par le transfert de matière entre les deux milieux et la variation de potentiel de l'électrode avec la composition de la surface des particules. Pour cela, West *et coll.* ont proposé un modèle basé sur des hypothèses simplificatrices pertinentes que nous ne détaillerons pas ici. Ainsi le programme final nécessite les paramètres suivants : le coefficient de diffusion Li^+ dans les particules de matière active, l'épaisseur de l'électrode, le diamètre moyen de la particule, la porosité de la cathode, la concentration limite en Li dans la particule ainsi que, dans l'électrolyte, les coefficients de diffusion des deux ions, le nombre de transport de Li^+ et la concentration initiale du sel. Plus tard, Doyle *et coll.* [22] ont repris le modèle de West en appliquant la théorie des solutions concentrées plus adaptée à la modélisation des électrolytes polymères puisqu'elle tient compte des associations ioniques. L'électrolyte polymère est alors caractérisé par les trois paramètres σ , t^+ et D .

Nous allons revenir sur ces divers aspects dans la troisième partie de ce chapitre en essayant de montrer que la spectroélectrochimie Raman pourrait constituer un moyen expérimental intéressant pour la mesure des profils de concentration dans l'électrolyte.

2. Mesure du coefficient de diffusion du sel dans POE,LiTFSI par spectroélectrochimie Raman Confocale

2.1. Partie expérimentale

2.1.1. Préparation des films d'électrolyte polymère et de cathode

POE (Aldrich $M_w=900\ 000$) et LiTFSI (Fluka) sont stockés sous atmosphère d'Argon (4ppm d' O_2). L'électrolyte polymère POE₂₀,LiTFSI est préparé en dissolvant POE et LiTFSI dans un mélange acétone:acétonitrile (proportion 1:9 en volume) séché sur tamis moléculaires. La solution est épanchée sur une plaque de PTFE et séchée dans une étuve sous courant d'air sec pendant 24h. Pour éliminer les traces résiduelles de solvants et d'eau, le film est séché à 50°C sous vide pendant 10h puis stocké en boîte à gant sous atmosphère d'Argon. L'épaisseur des films obtenus est de l'ordre de 150 à 200 μ m.

Nous utilisons une cathode de fabrication industrielle (Bolloré), mais pour certaines de nos expériences nous avons également été amenés à réaliser des cathodes au laboratoire selon les proportions massiques 54% de V_2O_5 , 15% de carbone et 31% de POE₂₀LiTFSI. Le carbone et V_2O_5 (GFE) sont mélangés dans un mortier. Le mélange de poudres est mis en suspension dans l'acétonitrile et passé dans un bain à ultrasons. Cette suspension est alors ajoutée à une solution de POE₂₀,LiTFSI dans un mélange acétone/acétonitrile. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 24 h puis épanché sur une plaque de PTFE. La plaque est placée sous courant d'air sec jusqu'à évaporation complète des solvants. Le film est alors récupéré et séché à 120°C pendant 8 heures. On obtient des cathodes de 50 à 100 μ m d'épaisseur.

2.1.2. La cellule d'analyse

Elle doit répondre à de nombreux critères : étanchéité, pression, observation Raman de l'électrolyte, chauffage, autant de paramètres qui imposent un cahier des charges complexe. Après de nombreux essais, nous avons conçu la cellule présentée Figure B.5, dont l'assemblage s'effectue dans une boîte à gant sous argon.

Un piston en laiton équipé de deux joints toriques est introduit dans le tube en verre (tube RMN Wilmad, $\phi_{int.} : 8,160 \pm 0,013$ mm, $\phi_{ext.} : 10$ mm). Les éléments de l'assemblage sont découpés à l'emporte-pièce (diamètre 8 mm) puis introduits par l'autre extrémité du tube pour être empilés sur le piston. Le deuxième piston, également équipé de deux joints toriques,

est inséré sous vide. Pour chauffer la cellule, celle-ci est placée dans un bloc de laiton contenant une résistance électrique. Pour contrôler la température de la cellule, un thermocouple est intégré dans le bloc chauffant près de l'accumulateur. Le bloc de laiton comporte une rainure longitudinale (dans l'axe du tube) pour permettre l'observation optique. Pour améliorer l'interfaçage des éléments dans l'assemblage, une pression est exercée sur les pistons-collecteurs de courant

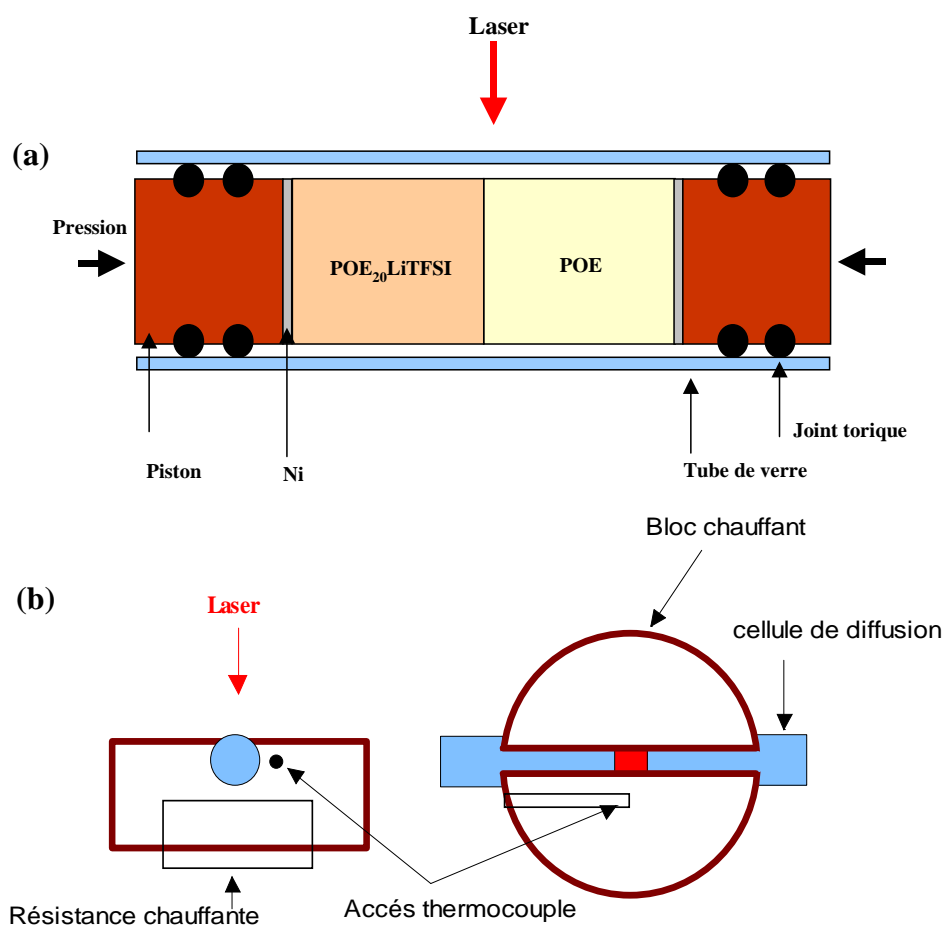


Figure B.5 : (a) Cellule de diffusion pour l'analyse des profils de concentration en sel dans un gradient de concentration. (b) Vue de profil et de dessus de la cellule de diffusion insérée dans le bloc chauffant.

2.1.3. Identification spectroscopique et étalonnage

Les spectres Raman de l'électrolyte P(OE)_nLiTFSI ont déjà été largement étudiés au laboratoire en fonction de la concentration ($6 < n < 40$) et de la température (25 à 100°C) [23]. La Figure B.6 rappelle par exemple les spectres Raman de P(OE)_nLiTFSI enregistrés à 80°C pour différentes valeurs de n. L'anion TFSI est caractérisé par une raie fine et intense à 742 cm⁻¹ (δ_s CF₃) de l'anion TFSI. Le poly(oxyde d'éthylène) possède une raie situé vers 1420

cm^{-1} correspondant au mode δCH_2 . L'aire de chacun de ces deux modes est directement liée respectivement à la quantité d'anion et de POE présente dans l'électrolyte. Le rapport $R = A(\delta_s\text{CF}_3)/A(\delta\text{CH}_2)$ augmente linéairement avec $1/n = \text{Li}/\text{OE}$ pour $0 < 1/n < 0,15$, c'est à dire jusqu'à la composition $\text{P}(\text{OE})_6\text{LiTFSI}$ comme illustré en Figure B.6. L'abaque de la figure B.6 va donc permettre de déterminer la concentration en sel en tout point d'un dispositif par une simple mesure de R.

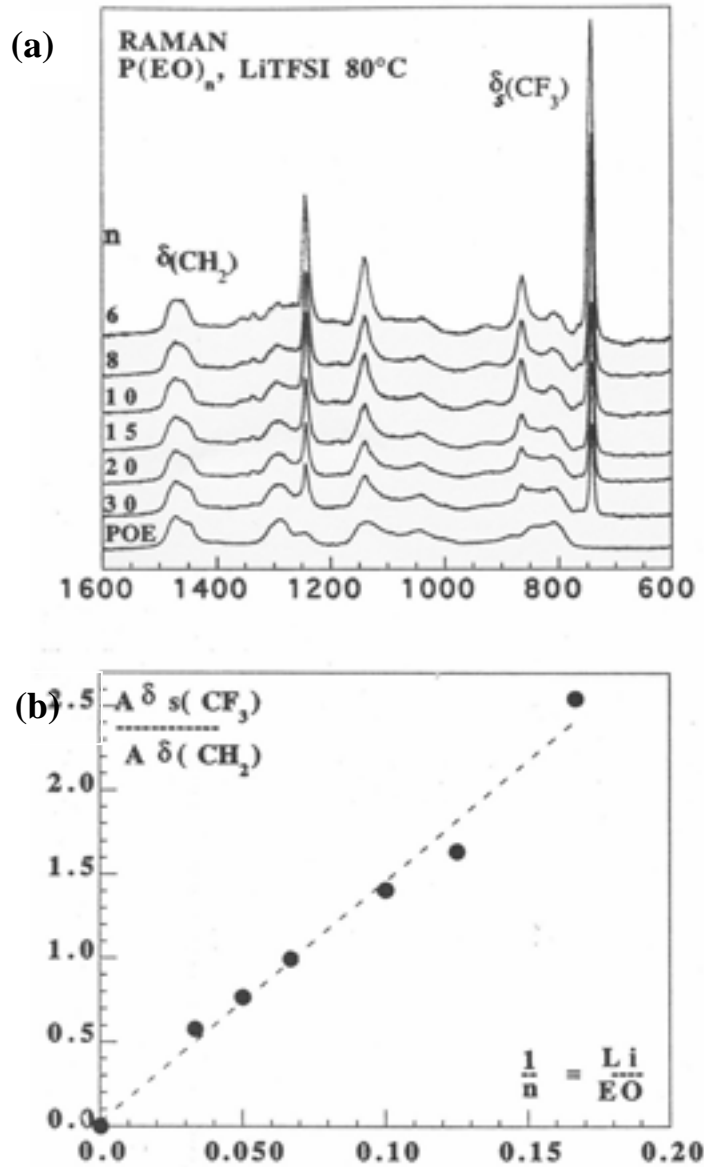


Figure B.6 : Spectres Raman de divers films $\text{POE}_n\text{LiTFSI}$ (a) et valeur du rapport R en fonction de la concentration ($1/n$) (b).

2.2. Mesure du coefficient de diffusion dans un système $\text{POE}_n, \text{LiTFSI/POE}$.

2.2.1. Principe et mise en œuvre de l'expérience.

Deux membranes sont assemblées dans la cellule précédemment décrite (Figure B.5) : $\text{P}(\text{OE})_{20}, \text{LiTFSI}$ d'épaisseur h et POE pur d'épaisseur k . La cellule d'analyse est disposée sous l'objectif d'un microscope Raman confocal Labram 1B (Dilor), sur une table à déplacement automatisé X-Y. Le faisceau laser (632nm) arrive à travers l'objectif, perpendiculairement à l'axe du tube : l'assemblage est donc étudié par la tranche et le signal Raman recueilli en retrodiffusion. La puissance de l'objectif étant de 9mW, si on adopte un diamètre de l'ordre de deux micromètres pour le faisceau au point de focalisation, l'irradiance à l'échantillon est d'environ 70000 W/cm^2 . Le diaphragme confocal est ajusté à $350 \mu\text{m}$. Le grandissement de l'objectif est $50\times$ (N.A. 0.55) ce qui fixe les résolutions axiales et radiales nominales à respectivement $15 \mu\text{m}$ et $7 \mu\text{m}$ environ. Cet objectif fournit ainsi un bon compromis entre résolution spatiale et qualité du spectre (rapport Signal/Bruit). Les résolutions axiale et radiale sont quelque peu détériorées par les effets de réfraction dans le tube de verre et dans l'électrolyte sondé [24].

Une ligne de points d'analyse est définie sur la tranche de l'assemblage à température ambiante (Figure B.7) et l'enregistrement des spectres Raman débute en même temps que le chauffage de la cellule. Le principe général de l'analyse séquentielle de cette ligne de points est explicité en annexe 1. Les spectres sont enregistrés entre 600 et 1800 cm^{-1} (réseau holographique de diffraction de 1800 traits par millimètre ; résolution spectrale de 4 cm^{-1}) avec un temps d'acquisition de l'ordre de 20-30 s.

L'utilisation de l'abaque $R = f(1/n)$ (Figure B.6) va permettre de déterminer la valeur de la concentration locale en sel en tout point en fonction du temps.

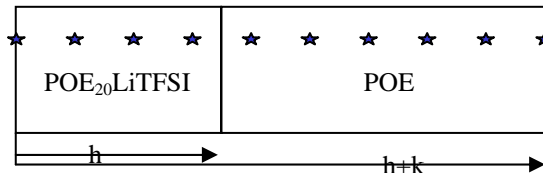


Figure B.7 : Assemblage de deux membranes $\text{P}(\text{OE})_{20}, \text{LiTFSI}$ d'épaisseur h et POE d'épaisseur k . Les points d'observation Raman sont symbolisés par des étoiles.

Chacune des épaisseurs h et k a été mesurée à température ambiante, en boîte à gants, préalablement à l'assemblage. Le dispositif est ensuite porté à 80°C en une vingtaine de minutes. Ceci est vérifié grâce au changement d'allure entre le spectre Raman de POE semi-cristallin et de POE fondu. A la fin de l'expérience, l'épaisseur de l'assemblage est contrôlée à 80°C sous le microscope. L'expansion de volume des phases fondues est estimée à $+20\%$. Etant donné que le diamètre de l'assemblage est fixé au diamètre du tube de verre, l'expansion de volume ne peut s'opérer que sur l'épaisseur des films. Les spectres sont enregistrés en dix points distants de quelques dizaines de microns.

Finalement, chaque mesure locale de concentration via le rapport $R = \delta\text{CF}_3/\delta\text{CH}_2$ s'adresse à un point de coordonnée x examiné au temps t et les résultats peuvent être analysés de deux façons :

(i) **Evolution temporelle de la concentration en un point donné.** Rappelons que la résolution temporelle serait optimale, c'est à dire de l'ordre de $t_1 = 20$ à 30s , si l'observation se limitait à un seul point de la cellule. Compte tenu des temps d'acquisition des spectres ($t_1 \approx 20\text{s}$) et des déplacements de la table ($t_2 = 1\text{s}$, $t_3 = 10\text{s}$, cf. Annexe 1), chaque point est revisité toutes les $2,5$ à 5mn .

(ii) **Profil de concentration à travers toute l'épaisseur de l'échantillon,** ceci afin d'établir un diagramme complet, semblable à celui de la Figure B.4.

Une fois les points expérimentaux obtenus, il s'agit d'ajuster le paramètre D (coefficient de diffusion) de la courbe théorique pour que la forme de celle-ci suive le plus fidèlement possible l'évolution expérimentale.

Notons cependant que chaque courbe théorique de la Figure B.4 a été établie à un instant unique et bien précis. Le principe même de notre expérience ne permet pas d'analyser l'ensemble de la ligne simultanément : il y a un décalage temporel d'un point à l'autre. En d'autres termes, le fichier des données expérimentales va correspondre à des courbes qui démarrent à un temps t_i mais qui se terminent à un temps $t_j > t_i$ (cf. Annexe 1). Ce délai expérimental entre deux points consécutifs a été intégré dans le calcul de la courbe théorique et l'effet sur l'allure de la courbe est illustré Figure B.8. Ainsi, le temps, t , indiqué pour une courbe correspondra au temps d'analyse du premier point à $x=0$.

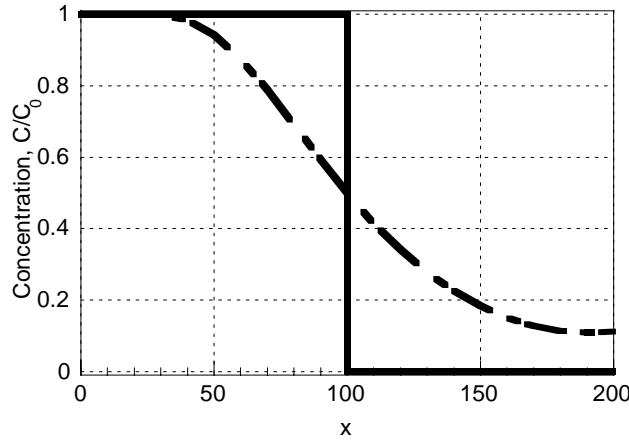


Figure B.8 : Profil de concentration initial dans le dispositif (bleu). En rouge, prise en compte d'un délai expérimental entre l'analyse du premier point à $x=0$ et celle du point suivant, avec pour conséquence la dissymétrisation du profil de concentration.

De cette façon, les courbes issues du modèle théorique seront parfaitement comparables à nos points expérimentaux.

Nous pouvons à présent examiner l'influence des paramètres temps (t) et coefficient de diffusion du sel (D) sur l'allure du profil de concentration. La Figure B.9 illustre ces effets sur un assemblage symétrique ($h=k$). Avec le temps, la variation du profil de concentration s'estompe pour atteindre la concentration d'équilibre aux temps longs. A un instant fixé, le paramètre D permet de moduler l'allure de la courbe : plus le coefficient de diffusion est élevé, plus le système sera proche de l'équilibre.

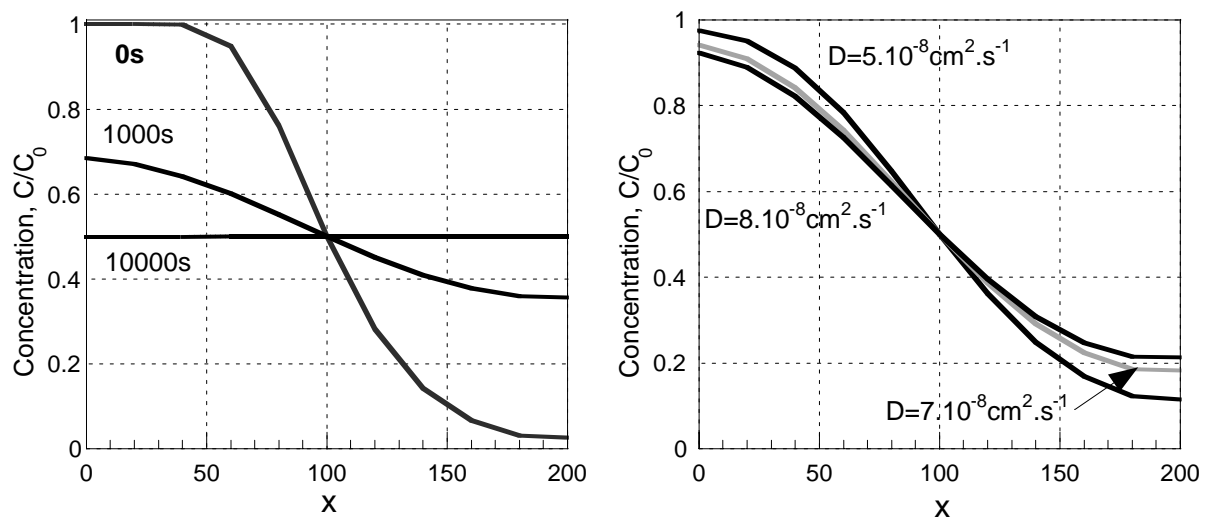


Figure B.9 : Evolution du profil de concentration en fonction du temps pour une valeur de D fixée et effet du paramètre D sur l'allure de la courbe théorique pour t fixé.

2.2.2. Résultats sur le système POE₂₀LiTFSI/POE à 80°C

Compte tenu des temps d'acquisition, des épaisseurs de membrane et des coefficients de diffusion mis en jeu, la précision des mesures de C/C_0 en fonction du temps diminue beaucoup lorsque l'on se rapproche de l'interface P(OE)_nLiTFSI / POE. Pour représenter l'évolution de la concentration en sel en un point, nous avons considéré les points d'observation les plus éloignés de l'interface qui donnent lieu à la plus grande amplitude de variation mais aussi à un bref plateau lors des premières minutes de l'expérience comme l'illustre la Figure B.10. Cette dernière présente deux profils de concentration qui montrent la diminution concomitante de C/C_0 dans P(OE)₂₀LiTFSI à $x = 40 \mu\text{m}$ et son augmentation dans POE à $x = 295 \mu\text{m}$. Les deux courbes dévient de leur valeurs d'origine respectives 1 et 0 dès que le processus de diffusion est entamé. Elles convergent vers une valeur commune C_{eq} de l'ordre de $0,39 \pm 0,01$ après environ 7000 s. Les épaisseurs h et k sont estimées respectivement à 120 et 175 μm . Ces valeurs peuvent être vérifiées en montrant que la concentration théorique d'équilibre $C/C_0 = h/(h+k) = 120/295 = 0,406$ est très proche de C_{eq} . Le meilleur ajustement de la courbe théorique aux points expérimentaux est obtenu pour $D = 6.10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$.

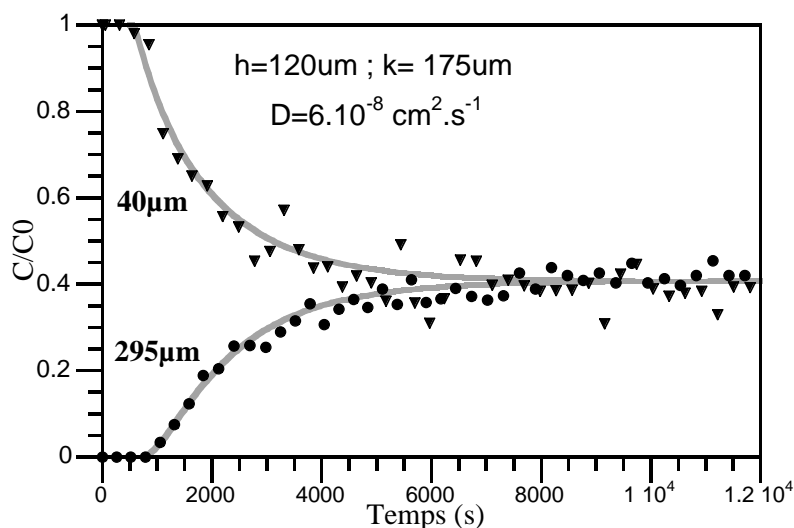


Figure B.10: Evolution, à 80°C et en fonction du temps, de la concentration en sel en un point d'un film chargé initialement en sel (POE₂₀LiTFSI) et en un point du film POE pur.

Les données de la Figure B.11 sont issues de la même expérience que celles de la Figure B.10. Cette deuxième représentation met mieux en évidence la progression d'un front d'anions des régions les plus concentrées (à gauche) vers les régions les plus diluées (à droite). Les courbes théoriques de la Figure B.11 ont été obtenues en utilisant les mêmes

paramètres que pour la Figure B.10. Un léger décalage est observé entre les profils expérimentaux et calculés. Les profils théoriques semblent être décalés vers des temps plus longs que les profils expérimentaux associés. Ceci serait dû à une mauvaise estimation de l'instant de début d'expérience.

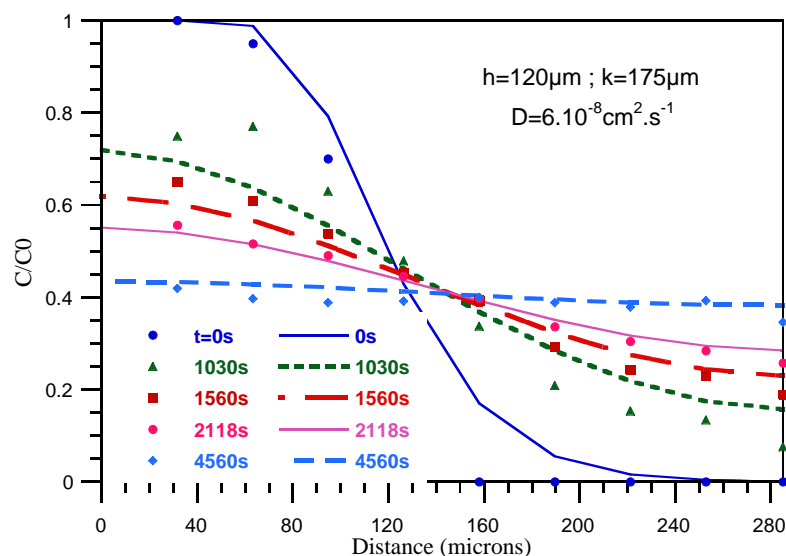


Figure B.11 : Evolution du profil de concentration par diffusion libre entre une membrane POE₂₀LiTFSI et une membrane POE à 80°C.

Un autre aspect remarquable révélé par cette expérience a trait au déplacement vers le milieu de l'assemblage de l'intersection des courbes avec la ligne horizontale représentant C_{eq} . Ce point, que nous avons remarqué précédemment (cf. Figure B.4), constitue un critère de plus dans la vérification des épaisseurs effectives mises en jeu à l'état fondu.

2.2.3. Résultats sur le système POE₂₀LiTFSI/POE à 65°C

L'assemblage décrit ci-dessus a été étudié à la température limite de fusion, 65°C. Dans ce cas, le meilleur ajustement de la courbe théorique aux points expérimentaux est obtenu pour un coefficient de diffusion compris entre 6.10^{-8} et $8.10^{-8}\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ (Figure B.12). Il semble donc que le coefficient de diffusion soit très similaire à 65°C et 80°C, ceci est confirmé par les mesures en RMN de Gorecki *et coll.* [4] qui montre que la variation de D dans cet intervalle de température est négligeable.

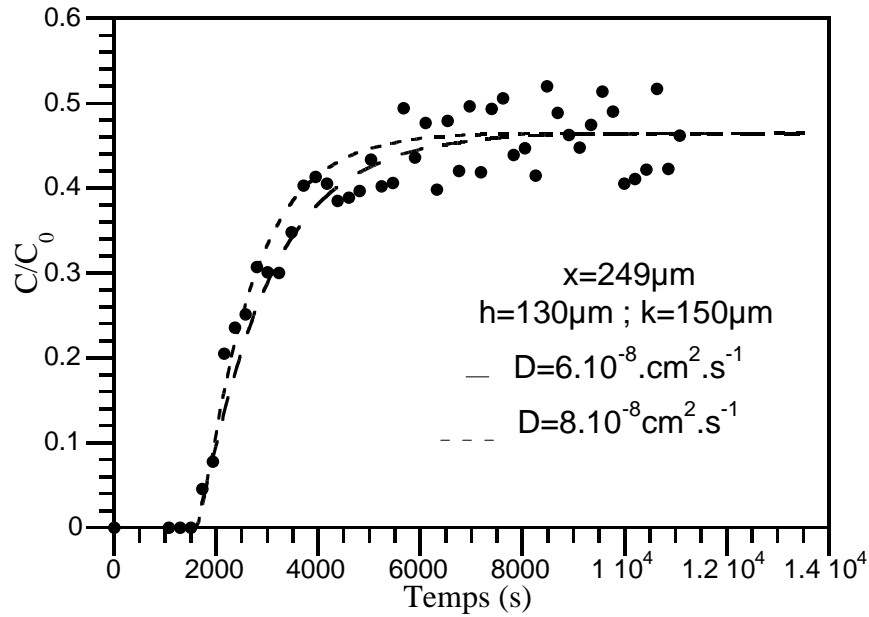


Figure B.12 : Evolution, à 65°C et en fonction du temps, de la concentration en sel en un point de la membrane POE pure.

La même expérience, exploitée sous forme de profils de concentration, permet d'affiner le résultat précédent en fixant le coefficient de diffusion à $D = 6.10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ (Figure B.13).

Il faut remarquer que le seul jeu de paramètres (h , k , D) suffit à reconstruire de manière satisfaisante l'ensemble des résultats expérimentaux : aucun autre paramètre n'est mis en jeu à condition cependant de supposer que le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration.

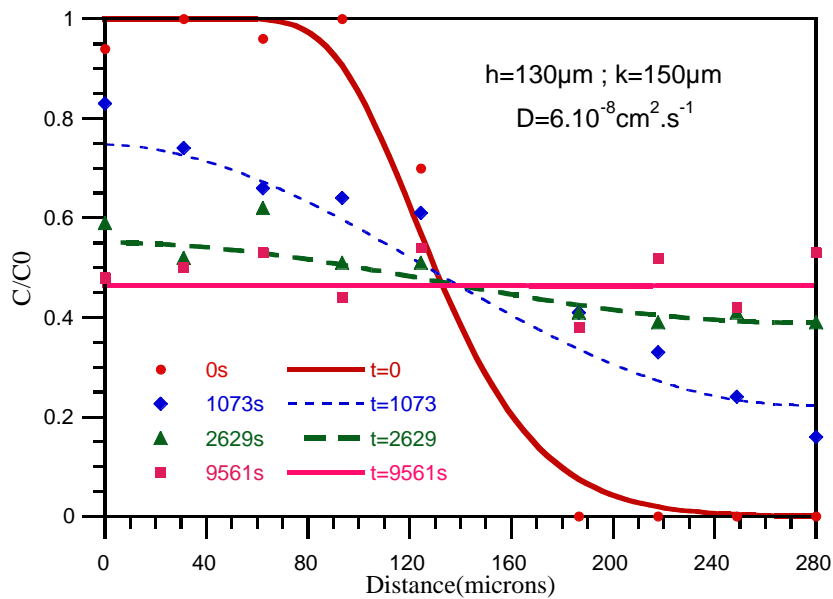


Figure B.13 : Evolution du profil de concentration par diffusion libre entre une membrane $\text{POE}_{20}\text{LiTFSI}$ et une membrane POE à 65°C.

2.2.4. Résultats sur le système POE₆LiTFSI/POE à 80°C

L'assemblage P(OE)₆LiTFSI/POE à 80°C conduit à une valeur $D = 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Figure B.14). Le coefficient de diffusion pour la composition $n = 6$ est plus faible que pour $n = 20$. Cette diminution de D est en accord avec les résultats de la littérature (cf. Tableau B.1). Elle est aussi corrélée à la diminution de conductivité observée entre les concentrations $n = 20$ et $n = 6$ (cf. Figure B.1).

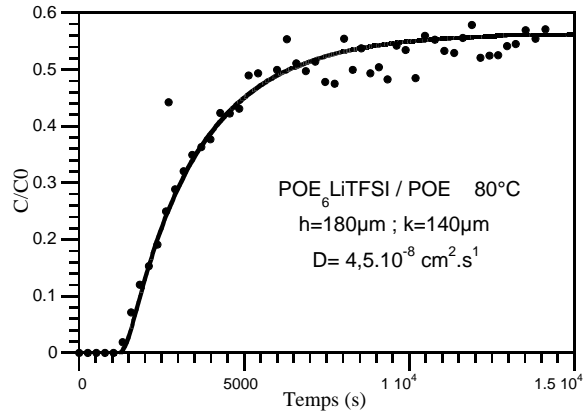


Figure B.14: Evolution à 80°C de la concentration locale en sel à la côte $x=320\mu\text{m}$ dans la membrane POE pure.

Nous présentons en Figure B.15 les résultats sous forme de profils de concentration. Dans cette configuration, l'ensemble des points est aussi bien représenté pour $D = 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

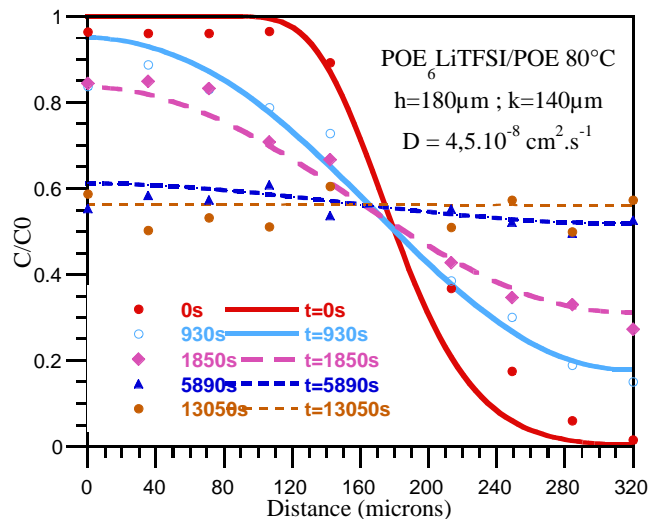


Figure B.15 : Evolution du profil de concentration par diffusion libre entre une membrane POE₆LiTFSI et une membrane POE à 80°C.

Le coefficient de diffusion ambipolaire de l'électrolyte PEO₂₀LiTFSI obtenu à 65 °C et 80°C à l'aide de notre expérience est estimé à $6.10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. Dans une expérience de spectroélectrochimie Raman sur une cellule symétrique Li / POE₂₀LiTFSI / Li, Rey *et coll.* (voir Tableau B.2) ont obtenu une valeur de $D = 9.10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. Par la technique des gradients de champs magnétiques pulsés, Gorecki *et coll.* (voir Tableau B.2) trouvent $D_{(\text{Li}^+)} = 1,32.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ et $D_{(\text{TFSI}^-)} = 3,16.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, soit $D = 1,86.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. Cette valeur est trois fois supérieure à celle déterminée par notre méthode Raman.

Pour $n = 6$, $D_{(\text{Li}^+)} = 3.10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ et $D_{(\text{TFSI}^-)} = 1.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. Ainsi le coefficient de diffusion ambipolaire D vaut $4,6.10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ et se rapproche fortement de nos mesures ($D = 4,5.10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$) à 80°C.

Nous avons compilé dans le Tableau B.2 nos résultats ainsi que quelques valeurs fournies par la littérature pour D , D^+ , D^- et t^+ .

Système	Température (°C)	Conductivité (S/cm)	D (cm ² .s ⁻¹)	t ⁺	Ref.
P(OE) ₆ , LiTFSI	80	3 10 ⁻⁴	(D = 0,46 10 ⁻⁷) ^a D ₊ = 0,3 10 ⁻⁷ D ₋ = 1 10 ⁻⁷	(0,23) ^b	[4]
P(OE) ₁₂ , LiTFSI	85		D = 0,465 10 ⁻⁷	~ 0,4	[5]
P(OE) ₂₀ , LiTFSI	80		(D = 1,86 10 ⁻⁷) ^a D ₊ = 1,32 10 ⁻⁷ D ₋ = 3,16 10 ⁻⁷	(0,29) ^b	[4]
P(OE) ₂₀ , LiTFSI	80	9 10 ⁻⁴	D = (0,91±1,5) 10 ⁻⁷	0,30±0.01	[1]
P(OE) ₂₀ ,LiTFSI	70 80 90 100	9,7.10 ⁻⁴	D = 0,84.10 ⁻⁷ D = 1,15.10 ⁻⁷ D = 1,52.10 ⁻⁷ D = 1,95.10 ⁻⁷	0,21±0,02	[13]
P(OE) ₃₀ ,LiTFSI	60 100	5,4.10 ⁻⁴ 17,1.10 ⁻⁴		0,10 0,18	[9]
P(OE) ₂₆ ,LiTFSI	90		D = 2,1 10 ⁻⁷		[14]
PEG LiTFSI O/Li=20	80		(D = 2,09.10 ⁻⁷) ^a D ₊ = 1,58.10 ⁻⁷ D ₋ = 3,08 10 ⁻⁷	0,34	[15]
PEG LiTFSI O/Li=20	70		(D = 1,33.10 ⁻⁷) ^a D ₊ = 1,02.10 ⁻⁷ D ₋ = 1,94.10 ⁻⁷ (D = 1,08.10 ⁻⁷) ^a	0,34	[15]
P(OE) ₂₀ , LiTFSI	80	9 10 ⁻⁴	D = 6.10 ⁻⁸		ce travail
P(OE) ₂₀ , LiTFSI	65	4,7.10 ⁻⁴	D = 6.10 ⁻⁸		ce travail
P(OE) ₆ , LiTFSI	80	4,8.10 ⁻⁴	D = 4,5.10 ⁻⁸		ce travail

Tableau B.2: Résultats de la littérature sur les propriétés de transport d'électrolytes polymères

^a recalculé avec équation (10); ^b évalué en utilisant la conductivité mesurée et la loi de Nernst-Einstein

2.2.5. Précision des résultats

Afin d'évaluer la précision de nos résultats, nous avons étudié l'influence d'incertitudes sur :

- la connaissance de l'instant initial correspondant au début de l'expérience,
- les valeurs des épaisseurs h et k ,
- la valeur de D .

(i) incertitude sur l'instant initial. Nous avons été confronté à ce problème dans le cas de POE₂₀LiTFSI à 80°C, voir Figure B.11. Une vingtaine de minutes sont nécessaires pour stabiliser la température de l'assemblage à 80°C. L'observation Raman débute pendant cette opération de chauffage car une diffusion notable est initiée dès la température de fusion, ~ 60°C. Il est difficile de définir à quelques minutes près le début de la diffusion du sel d'un milieu à l'autre. Nous estimons que la diffusion a commencé dès que nous observons une déviation de la concentration en un point de l'interface.

(ii) Incertitude sur les épaisseurs des membranes. L'expansion de volume des membranes entre 25 et 80°C reste un problème difficile à résoudre. Comme nous l'avons souligné, il est possible de tester ces variations d'épaisseur via l'observation sous microscope, mais les interfaces polymère/piston ne sont pas toujours très nettes par suite d'un débordement du polymère. Nous avons systématiquement utilisé la valeur expérimentale de C_{eq} aux temps longs. Cette valeur est en effet directement liée à la valeur C_0 , connue, et aux épaisseurs effectives h et k .

(ii) Incertitudes sur la valeur de D . Nous avons vu l'influence de la valeur du coefficient de diffusion D sur l'allure du profil de concentration : celle-ci se manifeste éventuellement sur la concavité de la courbe $C(x,t)$. Les résultats expérimentaux suggèrent de considérer une dépendance de D avec la concentration en sel (accord variable selon la position sur l'axe de l'assemblage, donc selon la concentration). Cependant, nos mesures sont encore insuffisamment précises pour introduire des paramètres supplémentaires.

Au total, nous voyons que les valeurs de D pour P(OE)₂₀,LiTFSI à 80°C s'étalent entre 4 et 6 $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ce qui nous conduit à une valeur moyenne de $(5 \pm 1) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Bien que cette valeur soit conforme aux résultats de la littérature et nous conforte dans le bien-fondé de la démarche, nous pensons que l'incertitude reste trop élevée. Pour diminuer celle-ci, nous possédons désormais un mode opératoire efficace et il y aurait beaucoup de précision à gagner

en utilisant des membranes plus épaisses ou en utilisant des pistons plus légers pour diminuer l'inertie thermique. L'observation Raman dans la zone utile pourrait alors être effectuée sur des temps plus longs. Il semble que des membranes de 300 à 400 μm d'épaisseur soient plus adaptées pour l'étude. Enfin la caractérisation d'électrolytes polymères fonctionnant à température ambiante apporterait des résultats de meilleure qualité puisque l'incertitude sur les temps de début d'expérience et les épaisseurs de membranes serait moindre.

2.3. Mesure de D dans la cathode composite.

Il faut distinguer deux types principaux de diffusion ionique dans la cathode composite :

- la diffusion du lithium correspondant à son l'intercalation dans le réseau hôte de la matière active (D de l'ordre de 10^{-12} - 10^{-14} $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) auquel nous ne nous intéresserons pas directement ici mais qui a été abordé par divers auteurs dans la littérature [25] et très récemment, à partir de mesures en spectroscopie d'impédance, par Bouchet *et coll.* [14].
- la diffusion du sel dans le polymère (POE), « encombré » par les grains de carbone et de matière active, et qui fait l'objet de la suite de cette étude.

Les propriétés de transport ionique de LiTFSI dans le POE pur ne sont pas aisément transposables au transport dans la cathode formée d'un assemblage de matière active et de carbone enrobés dans une matrice polymère $\text{P}(\text{OE})_{20}\text{LiTFSI}$. Dans ce cas la cathode composite peut être considérée comme une membrane poreuse à Li^+ , TFSI $^-$ et la diffusion de ces espèces dépend des caractéristiques géométriques de la porosité. La modélisation de la diffusion dans un tel milieu n'est pas aisée .

L'électrolyte polymère contenu dans la cathode ne peut être détecté par spectroscopie Raman car celui-ci se trouve en trop faible proportion par rapport au carbone et à V_2O_5 dont les signaux Raman sont très intenses. Il n'est donc pas possible de procéder à la mesure directe par spectroscopie Raman de la concentration locale en sel dans la cathode. Une mesure indirecte des propriétés de transport dans la cathode composite consiste à examiner son influence sur le système $\text{POE}, \text{LiTFSI}/\text{POE}$ que nous venons d'étudier. Ainsi la configuration expérimentale retenue est une cathode séparant une membrane de $\text{P}(\text{OE})_{20}, \text{LiTFSI}$ d'une membrane de polymère pur (POE).

Soient h , l et k les épaisseurs respectives de la membrane $\text{POE}_{20}, \text{LiTFSI}$, de la cathode et de la membrane POE pur. Les conditions de l'expérience sont telles que $h = 115\mu\text{m}$, $l = 80\mu\text{m}$ et $k = 180\mu\text{m}$. En ce qui concerne la cathode, nous allons faire l'hypothèse d'une

membrane équivalente d'épaisseur $l' < l$. L'épaisseur l' serait celle d'une membrane ne contenant que la quantité d'électrolyte mise en jeu dans la cathode composite. Lorsque l'ensemble [P(OE)₂₀,LiTFSI /cathode/POE] est porté à 80°C, la concentration d'équilibre aux temps longs est donnée par l'expression :

$$C_0(h+l') = C_{eq}(h+k+l') \quad (169)$$

D'après la courbe expérimentale de la Figure 16, C_{eq}/C_0 atteint la valeur de 0,5 aux temps longs. On en déduit $l'=65\mu\text{m}$.

L'épaisseur équivalente l' de la cathode étant fixée, nous avons analysé les données en termes de diffusion libre du sel d'une zone riche en LiTFSI d'épaisseur $h + l'$ vers une couche de POE pur d'épaisseur k . Cette approximation grossière ne tient pas compte de la porosité et de l'épaisseur réelle de la cathode. Cependant, nous pouvons noter que l'évolution de la concentration est très similaire aux précédentes observations réalisées sans le film de cathode. La superposition des courbes expérimentale et théorique, présentée Figure B.16, montre un bon accord lorsque $D = 3,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur est presque deux fois plus faible que dans le cas homologue sans cathode intercalée ($6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Ce pseudo-coefficient de diffusion souligne le ralentissement de progression des ions en raison de la présence des composants de la cathode qui réduisent la section de diffusion de l'électrolyte polymère.

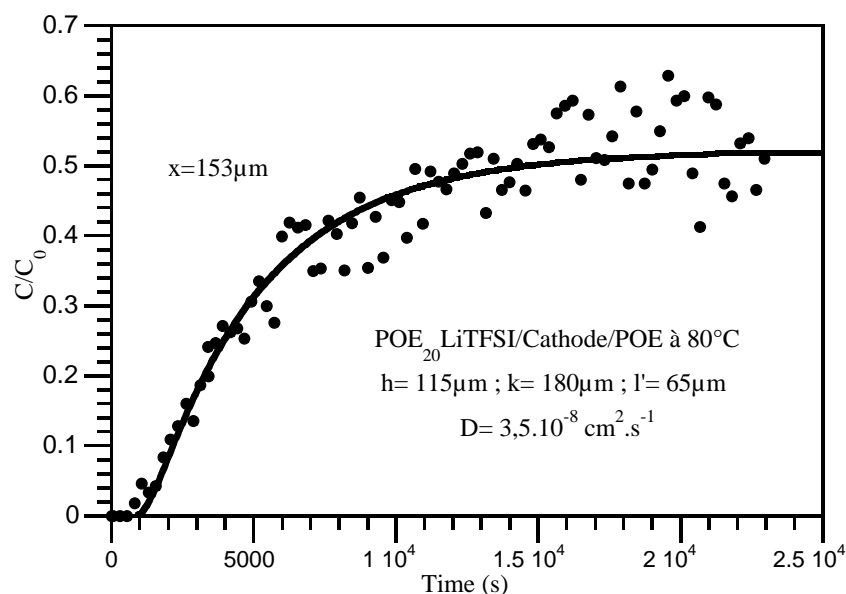


Figure B.16 : Evolution de la concentration en sel dans le film POE à la côte 153 μm .

3. Mesure des profils de concentration en sel dans un accumulateur

Li/POE_nLiTFSI/V₂O₅.

Comme nous l'avons vu au §1.5, quelques travaux théoriques se sont attachés à décrire les phénomènes électrochimiques à l'origine des gradients de concentration en sel initiés dans l'électrolyte durant le fonctionnement d'un accumulateur Lithium à électrolyte polymère. Cependant, peu de travaux expérimentaux ont pu jusqu'à présent caractériser ces gradients de concentration. Notre approche consiste à appliquer la MRC à l'étude d'un accumulateur du type Li / P(OE)₂₀LiTFSI / V₂O₅ à 80°C dans la continuité de la démarche initiée lors de la thèse de I. Rey [26]. Après avoir décrit la mise en œuvre de l'expérience, nous discuterons des résultats obtenus et les difficultés auxquelles nous nous sommes heurtés. En effet, parmi de nombreuses expériences réalisées, seules quelques unes peuvent amener à des conclusions fiables.

3.1. Mise en place de l'expérience de spectroélectrochimie

La préparation des films d'électrolyte polymère et des films de cathode constituant les éléments de l'accumulateur, ainsi que la cellule d'analyse ont été décrits précédemment (voir §2.1.). Le Lithium est fourni par Bolloré Technologies sous forme de films bobinés de 100µm d'épaisseur. Des feuilles de Nickel (13µm d'épaisseur) sont interfacées entre les collecteurs de courants en laiton et les électrodes pour éviter toute réaction parasite.

Un piston ajusté coulisse dans le tube en verre (tube RMN Wilmad, $\phi_{\text{int.}}$: 8,160 ± 0,013 mm, $\phi_{\text{ext.}}$: 10 mm). Les éléments de la batterie modèle sont découpés à l'emporte-pièce de diamètre 8mm, le film d'électrolyte est découpé au diamètre 7 mm pour tenir compte de son expansion de volume attendue lors du chauffage. Les disques ainsi obtenus sont insérés par l'autre extrémité du tube et empilés sur le piston. Le deuxième piston est inséré sous vide. Pour améliorer l'interfaçage des éléments dans l'assemblage, une pression est exercée sur les pistons, également collecteurs de courant. L'assemblage final est présenté en Figure B.17. La cellule est alors placée dans le four. Le système est porté à 80°C en environ 30mn puis placé sur la platine automatisée à déplacement micrométrique du microspectromètre Raman et les connexions électriques sont établies avec le potentiostat/galvanostat (Radiometer PGP 201).

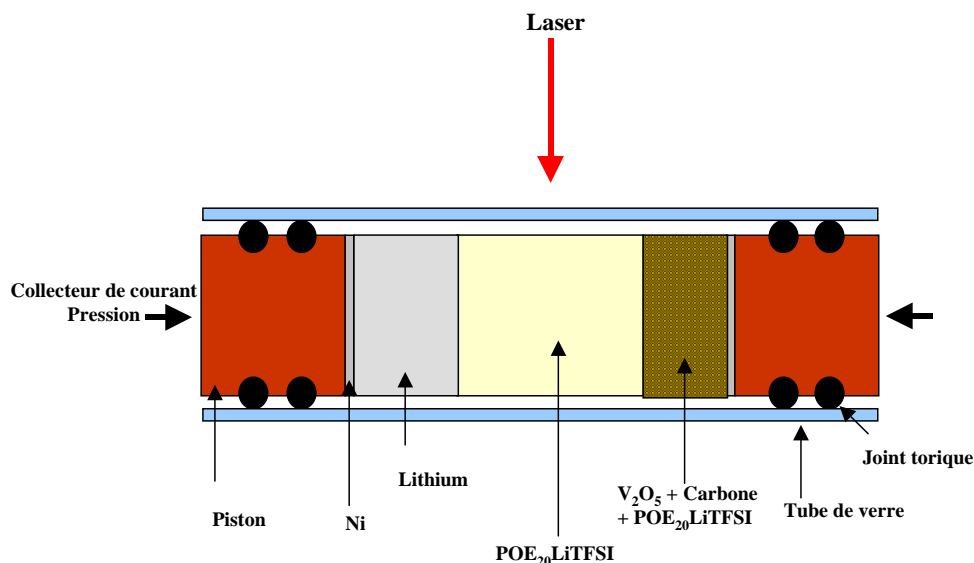


Figure B.17 : Schéma de la cellule de spectroélectrochimie (Le système de chauffage n'est pas représenté, cf.§.2.1.2)

L'analyse spectroscopique est réalisée durant la première décharge galvanostatique de l'accumulateur au régime C/12, soit une densité de courant de $160\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Ceci correspond à un courant fixé à $80\mu\text{A}$. La courbe galvanostatique de première décharge présentée Figure B.18 confirme le fonctionnement satisfaisant de notre cellule et des propriétés de conduction ionique et électronique de notre cathode. L'évolution du potentiel au cours de la première décharge est caractéristique du matériau V_2O_5 .

Pour la mise en évidence du profil de concentration entre les deux électrodes, il est nécessaire de définir une ligne joignant les deux interfaces Li / électrolyte et électrolyte / V_2O_5 et le long de laquelle des spectres de l'électrolyte seront enregistrés. Le logiciel Labspec permet de définir la position, la longueur de cette ligne et le nombre de points d'enregistrement d'un spectre Raman le long de celle-ci.

Les conditions d'enregistrement des spectres Raman sont les suivantes : longueur d'onde incidente du laser : 632nm , diaphragme confocal $350\mu\text{m}$, objectif $50\times$ (N.A. 0.55), ce qui fixe les résolutions axiales et radiales nominales aux environs, respectivement, de $15\mu\text{m}$ et de $7\mu\text{m}$. Le temps d'enregistrement d'une ligne complète dépend du temps d'acquisition d'un spectre et du nombre de points analysés sur la ligne. Ainsi ce temps varie de 2 à 8 minutes.

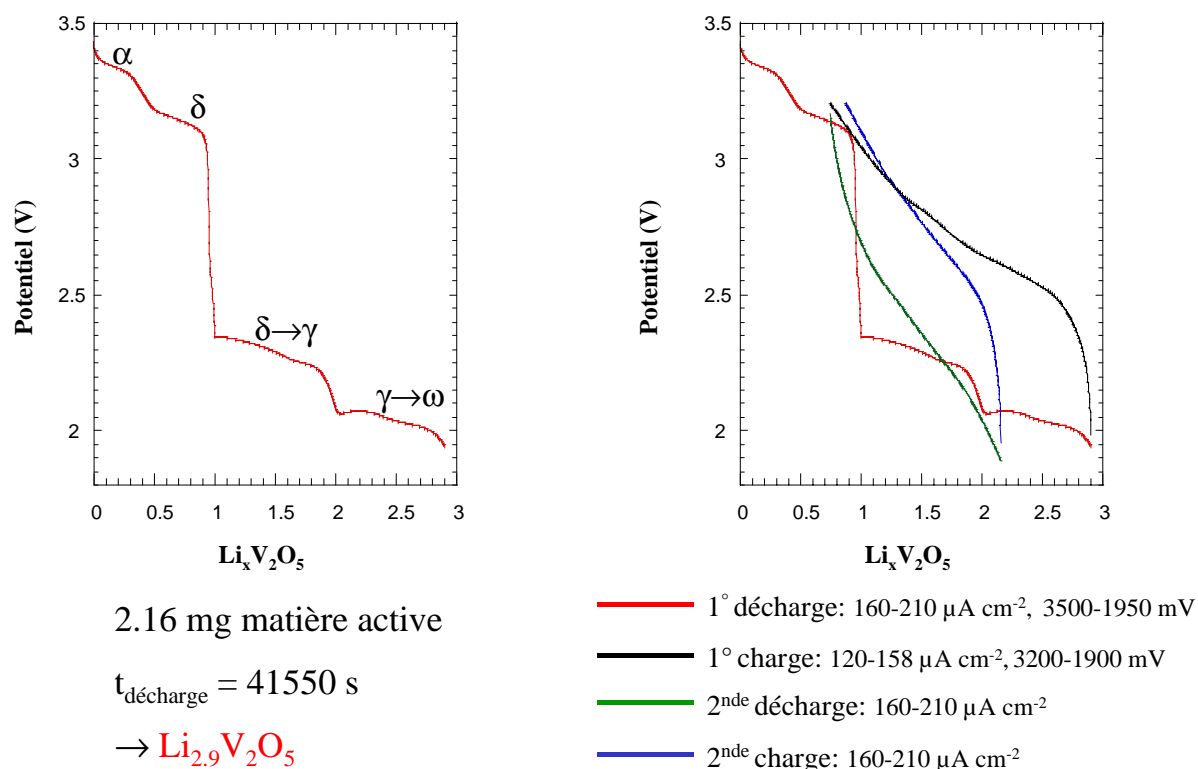


Figure B.18 : Courbes de décharge-charge en mode galvanostatique réalisées sur un accumulateur $\text{Li} / \text{P}(\text{OE})_{20}\text{LiTFSI} / \text{V}_2\text{O}_5$ à 80°C dans la cellule de spectroélectrochimie.

3.2. Résultats

La Figure B.19 présente en parallèle la courbe de première décharge et l'évolution de la répartition de la concentration locale en sel ($R = A(\delta\text{CF}_3)/A(\delta\text{CH}_2)$) à travers l'électrolyte (x) en fonction du temps (t). Une ligne est décrite en 8 à 10 min. Les 8 premières lignes de la cartographie Raman sont réalisées avant l'application du courant afin de vérifier la répartition homogène du sel dans l'électrolyte et de connaître la valeur du rapport R initial correspondant à C_0 . Cette valeur est codée par une échelle de couleur afin de faciliter la visualisation du gradient de concentration en sel. Aux extrémités de l'image $[0-50]\mu\text{m}$ et $[250-300]\mu\text{m}$, les spectres enregistrés sont de mauvaise qualité car ces points empiètent sur les interfaces : le rapport signal sur bruit est faible et le rapport R est trop dispersé pour fournir une information significative.

Dès l'application du courant, la cartographie met en évidence l'établissement d'un gradient de concentration. Comme attendu, la concentration en sel diminue aux abords de la cathode où les ions Li^+ sont insérés et elle augmente près de l'anode de lithium où les ions Li^+ sont produits (Figure B.20). Le gradient de concentration continue de s'amplifier tout au long

de la décharge. Cette évolution est illustrée sur la Figure B.20 où l'on observe que le gradient est linéaire et que la pente augmente légèrement entre le début de la décharge et après quelques heures. Durant la décharge, l'écart de la concentration à la valeur initiale (C_0) est très important et positif aux abords du lithium tandis qu'il est faible et négatif aux abords de la cathode. On remarque ainsi que contrairement au cas d'une cellule symétrique, le gradient de concentration dans l'accumulateur est asymétrique.

Au début de l'expérience, la précision de la mesure est assez satisfaisante mais elle se détériore de façon importante près des interfaces et principalement près du lithium où la dispersion des points s'accroît comme l'illustrent les barres d'erreur. Le gradient de concentration se développe selon une même pente pour toutes les expériences menées dans les mêmes conditions que ci-dessus.

Après plusieurs heures de décharge, l'accumulateur atteint le potentiel de 2,3 volts. La qualité des spectres se détériore alors très rapidement avec l'apparition d'un fond de fluorescence très intense dont l'origine possible sera discutée plus loin. Ainsi, les zones noires observées sur la cartographie de la Figure B.19 sont des zones où la fluorescence est apparue. Le « front » de fluorescence apparaît à l'électrode négative et semble se propager au sein de l'électrolyte.

Au cours de la recharge de l'accumulateur, la fluorescence diminue. Nous avons pu observer dans quelques cas un gradient de concentration inverse à celui de la décharge mais beaucoup moins prononcé. Les incertitudes sont telles que l'on pourrait presque conclure à l'absence de gradient lors de la charge.

3.2.1. La fluorescence, limite majeure de l'expérience

Le système $\text{POE}_{20}\text{LiTFSI}$ n'est pas intrinsèquement fluorescent. L'émission de fluorescence que nous constatons provient donc d'impuretés présentes ou formées *in-situ* au sein de l'échantillon, même sous forme de traces. Cette fluorescence semble apparaître d'abord sur les spectres à l'interface lithium/électrolyte et puis devient visible (plus ou moins rapidement selon les expériences) dans l'électrolyte. Mais il n'est pas exclu que les espèces à l'origine de cette fluorescence soient initialement présentes dans la cathode composite et diffusent dans l'électrolyte avant d'être transformées en substances fluorescentes à l'interface avec le lithium. A la fin de la première décharge, seuls les spectres de la région centrale de l'électrolyte sont exploitables pour un calcul du rapport $R = A_{\text{LiTFSI}}/A_{\text{POE}}$.

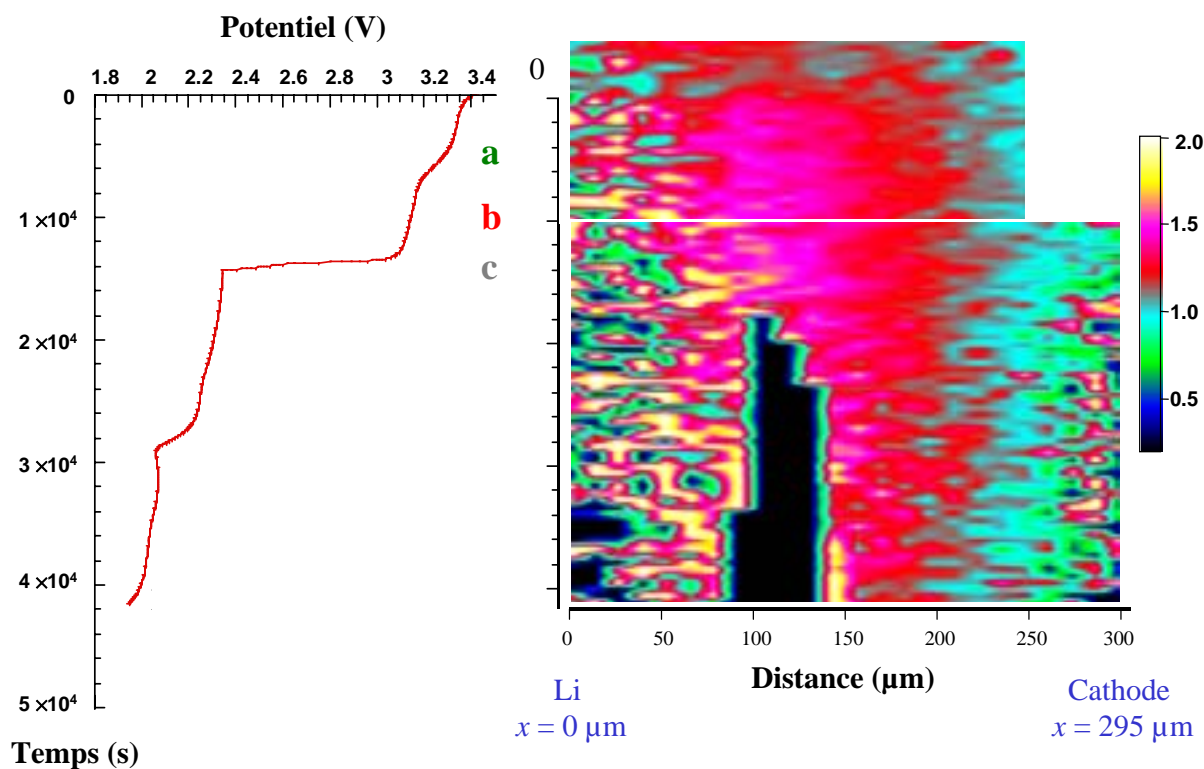


Figure B.19 : Evolution parallèle de la courbe chronopotentiométrique ($I=160\mu\text{A}/\text{cm}^2$) de première décharge et du gradient de concentration. Au temps $1,2 \cdot 10^4$ s, le domaine d'analyse Raman a été étendu d'environ $50\mu\text{m}$. Les zones noires correspondent aux points d'analyse pour lesquels le spectre Raman est saturé par le signal de fluorescence.

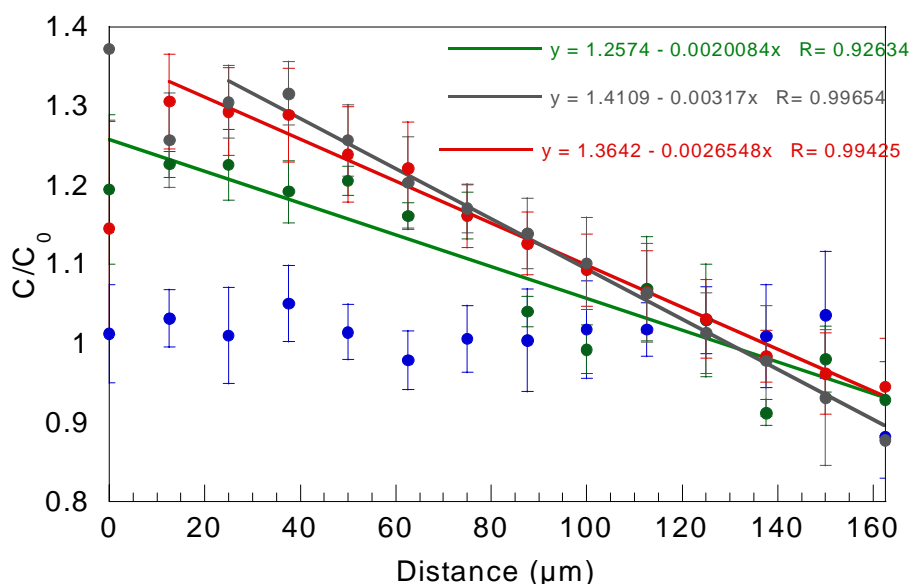


Figure B.20 : Valeur du rapport $R=A_{\text{LiTFSI}}/A_{\text{POE}}$ en différents points à travers $\text{P}(\text{OE})_{20}\text{LiTFSI}$. En bleu, avant d'appliquer un courant, en vert dans la zone a, en rouge dans la zone b, en gris dans la zone c. Les barres d'erreur représentent les écarts types calculés à partir de 5 à 8 lignes successives.

Nous avons soupçonné le carbone, présent dans la cathode composite, de retenir des hydrocarbures polyaromatiques (HAP) dont l'émission de fluorescence est très intense. Le lavage du carbone au dichlorométhane n'a rien amélioré et le spectre d'émission de fluorescence de CH_2Cl_2 après lavage montre qu'aucune trace de HAP n'a été extraite. Nous avons alors testé d'autres poudres conductrices électroniques (Nickel et Argent) que le carbone sans noter d'amélioration significative dans la diminution de la fluorescence.

L'anion TFSI⁻ contient du Fluor qui aurait pu être la cause d'une réaction parasite avec le lithium, le verre, des traces d'eau... conduisant à la fluorescence. Nous avons donc utilisé une membrane $\text{POE}_{20}\text{LiClO}_4$ avec une cathode contenant ce même électrolyte : les résultats ne se sont pas avérés plus satisfaisants.

L'addition de poudre de carbone en tant qu'additif inerte dans les électrolytes POE-LiX semble améliorer la conductivité ionique et la stabilité interfaciale de la membrane [27]. Mais ce sont les propriétés d'inhibiteur de fluorescence (quenching) du carbone que nous avons voulu utiliser. L'addition de 0.3% en masse de carbone dans $\text{POE}_{20}\text{LiTFSI}$ a pour effet de réduire légèrement la fluorescence mais une quantité plus importante de carbone affecte fortement la qualité des spectres.

Le problème de corrosion des collecteurs de nickel [28] nous a alerté. Nous avons fait des essais avec des collecteurs en Or qui ne se sont malheureusement pas avérés efficaces.

Jusqu'à présent, aucun des éléments incriminés (collecteurs, cathode, électrolyte) ne peut être clairement mis en cause dans l'origine de fluorescence. Nous contrôlons la fabrication de la cathode, de l'électrolyte, seuls les films de lithium sont utilisés tels que reçus. L'étude parallèle de la surface du lithium nous apportera peut être des informations supplémentaires. Signalons que quelles que soient les conditions de l'expérience et le temps de 1^{ère} décharge, le fond de fluorescence des spectres augmente brutalement lorsque le potentiel de 2,3V est atteint : l'exemple présenté à la Figure B.19 montre bien que les premières zones noires apparaissent vers 2,3V. Cette observation tendrait à montrer qu'une réaction d'oxydo-réduction à la surface du lithium est à l'origine de la fluorescence. Le composé $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ est un matériau d'insertion d'avenir qui peut être cyclé dans le domaine de potentiel [3,3-2]volts. A la différence de V_2O_5 , la première décharge de ce matériau ne présente aucune particularité par rapport aux décharges suivantes. Pour des tests, $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ pourrait être utilisé à ~80% de sa capacité sans dépasser le potentiel critique de 2,3 V. Un dernier paramètre qui peut être mis en cause est la température de fonctionnement de la batterie. Des tests seront bientôt réalisés avec un électrolyte gélifié qui fonctionne à température ambiante.

3.2.2. Discussion

Les expériences réalisées peuvent être qualitativement examinées à la lumière de résultats issus de modèles théoriques. Doyle *et coll.* modélisent le comportement d'un accumulateur Li/POE-LiCF₃SO₃/TiS₂ en décrivant l'évolution théorique du profil de concentration en sel dans l'électrolyte et dans la cathode composite au cours de la décharge de l'accumulateur (Figure B.21).

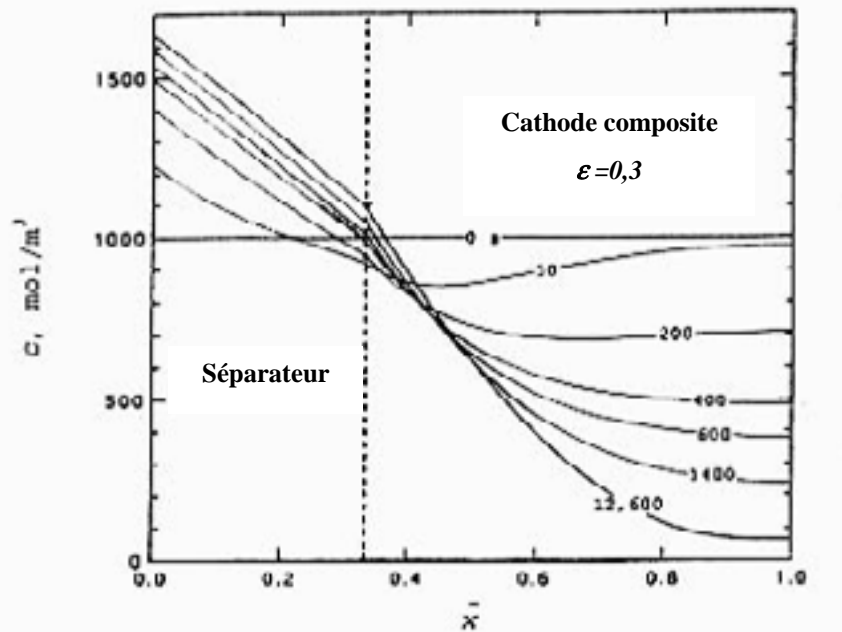


Figure B.21 : Profils de concentration en décharge calculés par Doyle *et coll.* [22] à divers instants (en secondes) dans l'électrolyte et la cathode. Densité de courant $J = 1 \text{ mA/cm}^2$. La ligne verticale en pointillés représente l'interface électrolyte / cathode composite. La fraction volumique d'électrolyte polymère dans la cathode est $\varepsilon = 0,3$.

La Figure B.21 montre que, pendant la décharge, on prévoit une forte accumulation au voisinage de l'électrode de Lithium ($x=0$) et une légère déplétion au voisinage de l'électrode positive ($x=0,35$). Les profils de concentration théoriques montrent, tout comme l'expérience, une élévation de la concentration globale dans l'électrolyte. Ceci s'explique d'après le modèle par la sévère déplétion en sel dans la cathode composite. Ce phénomène peut rapidement détériorer la capacité de la cathode et par conséquent de l'accumulateur.

Lorsqu'une densité de courant constante, I , est appliquée à une cellule symétrique Li / P(OE)₂₀LiTFSI / Li, le modèle de diffusion-migration est plus simple que dans le cas ci-

dessus puisqu'on s'affranchit des phénomènes complexes qui se produisent dans la cathode composite. Le développement des équations de diffusion et de migration mises en jeu dans le transport des ions montre qu'à l'état stationnaire [22, 26] la différence de concentration entre les deux électrodes de lithium distantes de L s'exprime par :

$$\frac{\Delta C}{C_0} = \frac{I(1-t_+)L}{C_0FD} \quad (20)$$

où t_+ est le nombre de transport cationique, D le coefficient de diffusion ambipolaire et F la constante de Faraday ($6500C.mol^{-1}$). Pour le système symétrique $Li/P(OE)_{20}LiTFSI/Li$ étudié par Rey *et coll.* [26], ($J = 200\mu A.cm^{-2}$, état stationnaire), on obtient expérimentalement $\Delta C/C_0 = 0,15$ avec $L = 100\mu m$ soit $\Delta C/C_0 = 0,3$ si $L = 200\mu m$.

Dans l'expérience de spectroélectrochimie sur l'accumulateur (Figure B.20), la différence de concentration en sel entre les électrodes ($L = 200\mu m$) est de l'ordre de $\Delta C/C_0 = 0,35$. On remarque donc que la différence de concentration entre les électrodes dans les systèmes symétrique et asymétrique reste du même ordre de grandeur. En présence d'une cathode composite, l'amplitude du gradient de concentration reste inchangée, seule la concentration globale en sel dans l'électrolyte subit une forte augmentation au cours de la décharge.

Signalons enfin que les profils de concentration en charge n'ont, à notre connaissance, jamais été simulés. Notre observation d'un profil relativement « plat » mériterait d'être confirmée. On peut penser, très qualitativement, que la désintercalation du lithium est le phénomène limitant; chaque Li^+ produit à la cathode serait transporté dans l'électrolyte et rapidement déposé sous forme Li^0 à l'anode sans que le profil de concentration en sel ne soit affecté.

4. Conclusion

Nous avons conçu une cellule de spectroélectrochimie qui nous a permis de développer deux expériences en Microspectrométrie Raman Confocale pour mieux observer les phénomènes de transport dans $\text{POE}_n\text{LiTFSI}$.

D'une part nous avons pu observer la diffusion du sel LiTFSI dans le poly(oxyde d'éthylène) d'un milieu concentré vers un milieu dilué. A l'aide d'un modèle de diffusion considérant un coefficient de diffusion indépendant de la concentration, nous avons ainsi pu d'estimer les coefficients de diffusion du sel dans différentes conditions de concentration et de température sur le système $\text{P}(\text{OE})_n\text{LiTFSI}$. Celui-ci est déjà décrit dans la littérature et par comparaison, nous avons pu montrer la validité de notre démarche et ses limites. D'autre part, cette cellule de spectroélectrochimie a permis une observation par spectroscopie Raman d'un accumulateur $\text{Li} / \text{P}(\text{OE})_n \text{LiTFSI} / \text{V}_2\text{O}_5$ à 80°C et au cours de son cyclage électrochimique. Ainsi nous avons mis en évidence l'apparition d'un gradient de concentration en sel au cours de la première décharge à courant constant, en accord avec les prévisions des modèles théoriques.

Suite à ce travail, de nouvelles perspectives se dégagent : en tenant compte de la dépendance du coefficient de diffusion en fonction de la concentration dans notre modèle de diffusion, nous pourrions mieux modéliser les observations Raman. L'exploitation des résultats obtenus sur la cathode reste actuellement délicate et un modèle de membrane poreuse constitué de quelques paramètres physiques et géométriques s'avère nécessaire pour la discussion.

Il est apparu difficile d'éliminer la fluorescence qui intervient systématiquement dans nos analyses. Le chauffage de l'ensemble à 90°C contribue sans doute beaucoup à la formation rapide d'espèces fluorescentes. Nous espérons que la nouvelle génération d'électrolytes polymères plastifiés fonctionnant à température ambiante se prêtera mieux aux mesures de spectroélectrochimie Raman. L'extension de la longueur d'onde du laser aux limites du visible (proche IR et proche UV) pourrait également être une solution pour éviter la génération de fluorescence. Les perspectives de l'expérience de spectroélectrochimie sur les accumulateurs seront alors de caractériser les gradients de concentration qui s'établissent en fonction de la densité de courant appliquée et de l'épaisseur de l'électrode positive. Dans ce travail, l'établissement de gradients a été mis en évidence à plusieurs reprises en décharge mais le cas de la charge doit encore être étudié pour vérifier nos premières estimations selon lesquelles le gradient devrait être faible ou nul.

Références Bibliographiques

1. I. Rey, J. L. Bruneel, J. Grondin, L. Servant and J. C. Lassègues, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3034 (1998).
2. I. Rey, J. C. Lassègues, P. Baudry and H. Majastre, *Electrochim. Acta*, **43**, 1539 (1998).
3. A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochimie, méthodes et applications*. Masson, Ed. (Paris, 1983).
4. W. Gorecki, M. Jeannin, E. Belorizky, C. Roux and M. Armand, *J. Phys: Condens. Matter*, **7**, 6823 (1995).
5. L. Edman, M. M. Doeff, A. Ferry, J. Kerr and L. C. D. Jonghe, *J. Phys.Chem.B*, **104**, 3476 (2000).
6. M. M. Doeff, L. Edman, S. E. Sloop, J. Kerr and L. C. D. Jonghe, *J. Power Sources*, **89**, 227 (2000).
7. C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M. B. Armand, J. M. Chabagno and P. Rigaud, *Solid State Ionics*, **11**, 91 (1983).
8. O. Buriez, Y. B. Han, J. Hou, J. B. Kerr, J. Qiao, S. E. Sloop, M. Tian and S. wang, *J. Power Sources*, **89**, 149 (2000).
9. S. Lascaud, Thèse, Faculté des Arts et des Sciences de Montréal (1996).
10. S. Lascaud, M. Perrier, A. Vallée, S. Besner, J. Prud'homme and M. Armand, *Macromolecules*, **27**, 7469 (1994).
11. A. Bouridah, F. Dalard, D. Deroo and M. B. Armand, *J. Applied Electrochem.*, **17**, 625 (1987).
12. Y. Ma, M. Doyle, T. F. Fuller, M. M. Doeff, L. C. D. Jonghe and J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1859 (1995).
13. C. Brissot, Thèse, Ecole Polytechnique (1998).
14. R. Bouchet, S. Lascaud and M. Rosso, (en préparation).
15. P. P. Prosini, C. Capigli, Y. Saito, T. Fujieda, R. Vellone, M. Shikano and T. Sakai, *J. Power Sources*, **99**, 1 (2001).
16. C. Brissot, M. Rosso, J. N. Chazalviel, P. Baudry and S. Lascaud, *Electrochim. Acta*, **43**, 1569 (1998).
17. F. Lantelme, H. Groult and N. Kumagai, *Electrochimica Acta*, **45**, 3171 (2000).
18. J. Crank, *The mathematics of diffusion* (Oxford University Press, 1975).
19. G. Botte, V. R. Subramanian and R. E. White, *Electrochim. Acta*, **45**, 2595 (2000).
20. K. West, T. Jacobsen and S. Atlung, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1480 (1982).

21. S. Atlung, K. West and T. Jacobsen, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1311 (1979).
22. M. Doyle, T. F. Fuller and J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1526 (1993).
23. I. Rey, J. C. Lassègues, J. Grondin and L. Servant, *Electrochim. Acta*, **43**, 1505 (1998).
24. F. Bonhomme, Thèse, Université de Bordeaux I (2000).
25. B. Paxton and J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1287 (1996).
26. I. Rey, Thèse, Université de Bordeaux I (1997).
27. G. B. Appetecchi and S. Passerini, *Electrochim. Acta*, **45**, 2139 (2000).
28. P. André, Thèse, Ecole polytechnique de l'université de Nantes (2000).
29. C. P. Rhodes and R. Frech, *Macromolecules*, **34**, 2660 (2001).

Partie C

Partie C : Spectroélectrochimie Raman de $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$

Un fort intérêt entoure les études menées sur les propriétés physico-chimiques de matériaux capables d'intercaler du lithium de façon réversible et donc susceptibles de servir d'électrode positive dans des accumulateurs au lithium. La réversibilité du processus d'intercalation se détériore au cours des cycles de fonctionnement de l'accumulateur et une meilleure compréhension des modifications intervenant dans la structure hôte durant ces cycles de décharge-charge serait un premier pas vers la conception de matériaux plus performants. Parmi les matériaux de cathode, le pentoxyde de Vanadium, V_2O_5 , fait l'objet d'une attention particulière en raison de ses caractéristiques énergétiques attrayantes (cf. chapitre A). Au cours de la première intercalation, de $x=0$ à $x=3$, $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ subit des changements structuraux qui modifient ses propriétés physiques (e.g. conductivité [1], propriétés optiques [2]...) et aboutit finalement à une phase baptisée ω sur laquelle l'accumulateur sera cyclé. Le premier paragraphe de ce chapitre est dédié aux études par rayons X *in-situ* et *ex-situ* qui ont permis de suivre cette évolution structurale en fonction de l'intercalation croissante du Lithium. Après avoir présenté les caractéristiques structurales et électrochimiques de V_2O_5 , nous verrons que quelques études par spectroscopies vibrationnelles ont d'ores et déjà été menées et que malgré la disparité des résultats, elles apportent des renseignements, certes très incomplets mais complémentaires par rapport aux techniques classiques d'analyse en chimie du solide (rayons X, neutrons,...). En effet, les techniques de spectroscopies vibrationnelles, et en particulier la Microspectroscopie Raman Confocale (MRC), sont sensibles à des modifications locale telles que le changement d'une longueur de liaison, la déformation d'un angle de liaisons, l'évolution de l'environnement de coordination d'un atome et l'ordre à longue portée dans la structure. Ainsi, nous présenterons quelques résultats obtenus dans le cadre de cette thèse. Un des résultats notables est d'avoir, dans une configuration proche de celle d'un accumulateur industriel, enregistré l'évolution *in situ* par Microspectrométrie Raman Confocale (MRC) de la première intercalation électrochimique du Lithium dans la structure V_2O_5 pour tenter d'apporter des éléments complémentaires à la compréhension de ce matériau d'électrode. L'intérêt de notre approche réside dans la capacité de la MRC à enregistrer des spectres Raman avec une résolution surfacique de l'ordre du μm^2 , et ainsi d'inspecter l'homogénéité du processus d'intercalation entre différents points répartis sur la surface de la cathode.

1. Le matériau d'électrode positive V_2O_5 : structure et électrochimie du composé d'intercalation

La structure de V_2O_5 dans sa phase α est formée d'unités VO_5 bipyramidales trigonales distordues, qui partagent arêtes et sommets pour former des feuillets. Chaque atome de vanadium est coordonné à six atomes d'oxygènes se répartissant en trois types d'oxygènes distincts (O_A , O_B , O_C). La position O_A (position apex) est caractérisée par une liaison $\text{V}-\text{O}_A$ courte à caractère double liaison (1.58 Å) et une très longue (2.78 Å) qui assure la cohésion des feuillets. Les oxygènes de type O_B pontent deux unités VO_5 , la distance $\text{V}-\text{O}_B$ est de 1.78 Å. Finalement, les oxygènes de type O_C constituent les arêtes partagées par deux « pyramides » VO_5 et la liaison $\text{V}-\text{O}_C$ peut avoir trois longueurs différentes (1.865 Å; 1.889 Å; 2.022 Å). Une vue bidimensionnelle est présentée Figure C.1, une vue tridimensionnelle est présentée Figure C.2.

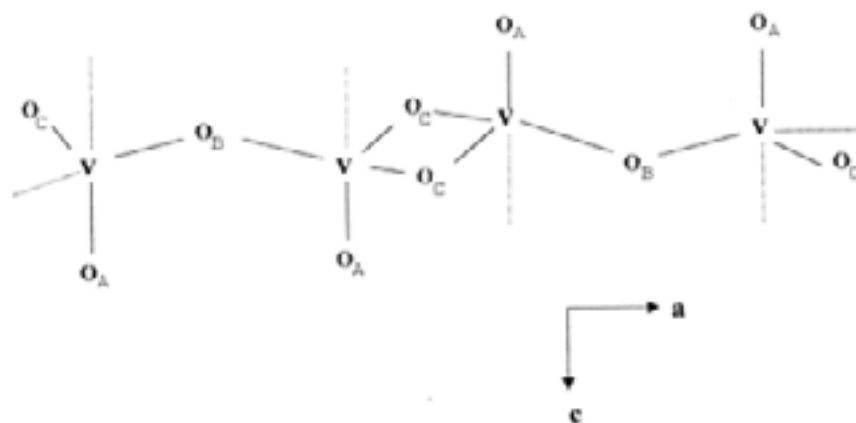


Figure C.1 : Structure V_2O_5 projection dans le plan (a,b) du feuillet.

La structure V_2O_5 , de par son caractère bidimensionnel, est apte à accueillir des atomes de lithium entre ses feuillets. Il est possible d'insérer jusqu'à trois atomes de lithium par motif V_2O_5 dans cette structure hôte. Cependant des structures successives dénommées α , ϵ , δ , γ et ω se développent (Figure C.2) en fonction de la valeur du taux d'intercalation x dans $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. Le diagramme de phase à température ambiante (Figure C.3) est connu bien que les valeurs de x définissant chaque domaine fassent encore l'objet de discussions [3].

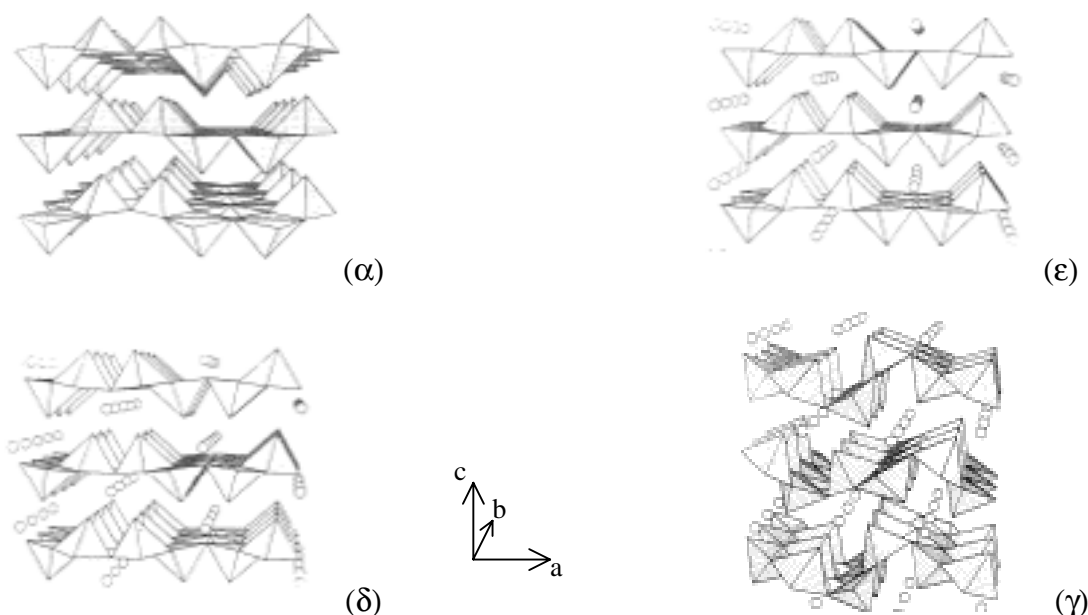


Figure C.2 : Vues schématiques tridimensionnelles des structures cristallines des phases α , ϵ , δ , γ de $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$.

(a)

α	$\alpha+\epsilon$	ϵ	$\epsilon+\delta$	δ	$\delta+\gamma$	$\delta+\xi$	γ	$\gamma+\omega$	ω
0	0,1	0,35	0,55	0,9	1	1,6	2		3 (x=)

(b)

α	$\alpha+\epsilon$	ϵ	$\epsilon+\delta$	δ	$\delta+\gamma$	γ	$\gamma+\omega$	ω
0	0,05	0,3	0,55	0,9	1	1,6	2	3 (x=)

Figure C.3 : Diagramme de phase à température ambiante en fonction du taux d'intercalation du lithium par voie électrochimique. Pour $0 < x < 2$ (a) Pecquenard et coll. (b) Delmas et coll.. Pour $2 < x < 3$ [4].

Nous décrivons ci-dessous l'évolution structurale et électrochimique de $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ au cours de la première intercalation. Nous avons choisi de décomposer cette première décharge en trois principaux domaines. Chacun de ces domaines ($0 < x < 1$; $0 < x < 2$; $0 < x < 3$) permet une intercalation réversible du lithium mais le comportement structural et électrochimique de $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ dans les trois cas est particulier et mérite une description d'autant plus claire que nous utiliserons ces particularités dans le cadre de notre étude.

1.1. Intercalation du lithium entre $x=0$ et $x=1$

Comme l'indique le diagramme de phase (Figure C.3) l'intercalation de lithium jusqu'à $x=1$ entraîne la formation successive des phases α , ϵ , δ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. Dans les phases ϵ et δ , l'arrangement des pyramides au sein des feuillets est identique à celui rencontré dans la phase α exceptée l'apparition d'une ondulation des feuillets en projection selon l'axe b , qui augmente avec le taux de lithium intercalé. L'empilement des feuillets dans la structure ϵ est identique à celui décrit pour α . Par contre, l'empilement de la phase δ est obtenu après une translation de $b/2$ d'un feuillet sur deux, ce qui a pour effet de doubler le paramètre c .

L'augmentation de la valeur du paramètre c entre les structures α , ϵ et δ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ est significative (Tableau C.1) et met en évidence l'écartement des feuillets qui intervient au cours de l'insertion du lithium dans la structure. Cet écartement des feuillets s'accompagne d'un allongement de la liaison V-O_A la plus courte comme l'indique le Tableau C.1.

Phase	Paramètre c (Å) ^(a)	Longueur de la liaison V-O_A (Å) ^(b)
α	4.4	1.577
ϵ	4.5	1.60
δ	4.95 ($c/2$)	1.61 – 1.62 ^(c)

(a) Valeurs tirées de [5]; (b) Valeurs tirées de [6] sauf (c) Cava *et coll.* [7].

Tableau C.1 : Evolution du paramètre de maille c et de la longueur de liaison V-O_A de α à δ .

Les transitions $\alpha \rightarrow \epsilon$ et $\epsilon \rightarrow \delta$ sont réversibles, autrement dit, l'intercalation du lithium dans la structure $\text{Li}_{0 < x < 1}\text{V}_2\text{O}_5$ est topotactique. Ainsi, en opérant la désintercalation du lithium, nous observerions les transitions de phases inverses $\delta \rightarrow \epsilon$ et $\epsilon \rightarrow \alpha$.

Du point de vue électrochimique, les transitions de phase $\alpha \rightarrow \epsilon$ et $\epsilon \rightarrow \delta$ sont caractérisées par deux plateaux de potentiel situés respectivement à 3,4V et 3,2V au cours d'une décharge à courant constant. La courbe de recharge est similaire et quasiment superposable à la courbe de décharge si les courants utilisés sont suffisamment faibles pour être proche de l'équilibre thermodynamique.

1.2. Intercalation du lithium entre $x=1$ et $x=2$

Si nous poursuivons l'intercalation au-delà de $x=1$, le matériau entame une transition de phase irréversible, conduisant à la formation de la phase γ . L'arrangement des pyramides est considérablement altéré au cours de cette transition comme le montrent les schémas de la Figure C.2. Les pyramides restent toujours liées entre elles de la même manière mais la succession de l'orientation des pyramides le long de l'axe a passe d'une alternance « Haut Haut Bas Bas » à « Haut Bas Haut Bas » de l'orientation de la liaison V-O_A sur l'axe c . Enfin l'ondulation observée dans les phases intercalées précédentes s'accroît pour donner un profil zigzag. La structure n'a plus de caractère bidimensionnel à proprement parler mais elle conserve un caractère anisotrope puisque l'interaction entre les feuillets demeure faible. Au niveau électrochimique la transition irréversible $\delta \rightarrow \gamma$ est caractérisée par un plateau de potentiel à 2,4V.

1.3. Intercalation du lithium entre $x=2$ et $x=3$

Au delà de $x=2$, une ultime transition de phase s'opère pour donner naissance à la phase ω dont la composition maximale est $\omega\text{-Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$. Cette transition de phase $\gamma \rightarrow \omega$ est irréversible tout comme la transition $\delta \rightarrow \gamma$ et conduit à un changement structural considérable. Le caractère pseudo-bidimensionnel disparaît totalement puisque cette nouvelle phase ω possède une structure NaCl avec un caractère tridimensionnel très marqué [8]. Les atomes de lithium et de vanadium occupent tous deux des sites octaédriques. Le vanadium passe donc d'un site pyramidal à base carrée à un site octaédrique.

Au niveau électrochimique, la transition de phase $\gamma \rightarrow \omega$ est mise en évidence lors de la première décharge par un plateau de potentiel qui débute à 2,0V. Cette phase ω , découverte par Delmas *et coll.* en 1990 [4], possède des caractéristiques attrayantes pour les industriels puisqu'elle présente une grande capacité d'intercalation réversible du lithium. L'énergie spécifique de ce matériau est de l'ordre de 440Wh/kg dans le domaine de cyclage 2-3,4 V. De plus, son comportement de solution solide entraîne de faibles modifications structurales et de légères variations de volume au cours du cyclage. La phase $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ est donc un matériau d'électrode positive très intéressant pour le développement d'accumulateurs au lithium.

2. Etat de l'art des études par spectroscopie vibrationnelle

2.1. La phase α - V_2O_5

L'attribution des raies Raman a été proposée par Abello *et coll.* [9] à partir d'une étude réalisée sur un monocristal de V_2O_5 en phase α (Tableau C.2). Le spectre Raman de la poudre de V_2O_5 utilisée dans ce travail (fournisseur GFE) est très semblable à celui de la phase α , sauf que les modes B_{1g} à 310, 350, 502 et 976 cm^{-1} ne sont pas observés. La raie Raman de plus haute fréquence est observée à 995 cm^{-1} . Cette raie fine correspond à un mode d'élongation du motif quasi-diatomique V- O_A et nous pouvons supposer que sa position, son profil, son intensité, seront très sensibles à l'intercalation du lithium dans l'espace inter-feuillet. Il constitue donc une sonde Raman pour mettre en évidence des distorsions locales intervenant dans $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. Les modes de déformation $\delta(\text{O}_A\text{-V-}\text{O}_B)$, impliquant la liaison courte V- O_A , sont observés à 197 cm^{-1} et 284 cm^{-1} . Les bandes à 700 cm^{-1} , 480 cm^{-1} et 304 cm^{-1} sont associées respectivement au mode d'élongation $\nu(\text{V-}\text{O}_C)$ et à deux modes de déformation $\delta(\text{O}_C\text{-V-}\text{O}_C)$. L'oxygène pontant O_B est impliqué dans un mode de déformation $\delta(\text{V-}\text{O}_B\text{-V})$ à 405 cm^{-1} tandis que la vibration d'élongation symétrique $\nu_s(\text{V-}\text{O}_B\text{-V})$ est positionnée à 526 cm^{-1} . Finalement, la raie la plus intense du spectre située à 145 cm^{-1} est attribuée à un mode de longue portée dans le plan du feuillet rigide [9, 10].

Des films polycristallins de V_2O_5 préparés par pulvérisation [11] présentent un spectre similaire à ce qui vient d'être décrit. Des tentatives de caractérisation par spectroscopie Raman ont également été menées sur des échantillons de $\text{V}_2\text{O}_5\text{-}1,8 \text{ H}_2\text{O}$ xérogel [12]. Ces films, de 300nm d'épaisseur, fournissent des spectres Raman de très mauvaise qualité. Dernièrement, Baddour-Hadjean *et coll.* [13] ont débuté une étude par spectroscopie Raman et diffraction des rayons X sur des films d'environ 800 nm d'épaisseur déposés par ALD (atomic layer epitaxy). Le spectre obtenu pour le matériau initial est de très bonne qualité et similaire aussi bien à celui proposé par Abello *et coll.* (Tableau C.2) qu'au nôtre (Figure C.4)

A noter que Ramana *et coll.* [14] rapportent qu'un film mince de V_2O_5 déficient en oxygène (phase substoechiométrique étudiée par XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) et contenant du Vanadium au degré d'oxydation +IV), présente la vibration $\nu(\text{V-}\text{O}_A)$ à 984 cm^{-1} . De telles observations sont confirmées dans d'autres travaux [10]. En revanche un échantillon stoechiométrique est caractérisé par $\nu(\text{V-}\text{O}_A) = 993 \text{ cm}^{-1}$ (phase α). Ce résultat montre à quel point le spectre Raman de V_2O_5 est sensible au mode de synthèse du matériau.

Fréquence Raman (cm^{-1})	Mode de vibration
104	$T_y(A_c)$
145	T_z et $\text{int}(R_y)$
198	$\delta(\text{O}_A\text{VO}_B)$
200	T_x
280-283	$\delta(\text{O}_A\text{VO}_B)$
304	$\delta(\text{VO}_C\text{V}) R_x$
310	$\delta(\text{VO}_C\text{V})$
350	$\delta(\text{O}_A\text{VO}_B)$
404	$\delta(\text{VO}_B\text{V})$
480	$\delta(\text{VO}_C\text{V})$
502	$\delta(\text{VO}_C\text{V})$
526	$\nu_s(\text{VO}_B\text{V})$
700-701	$\nu_a(\text{VO}_C)-\nu_s(\text{VO}_C)$
976	$\nu_a(\text{VO}_A)$
994	$\nu_s(\text{VO}_A)$

Tableau C.2 : Fréquence des raies Raman d'un monocristal de V_2O_5 et attribution d'après Abello et coll. [9].

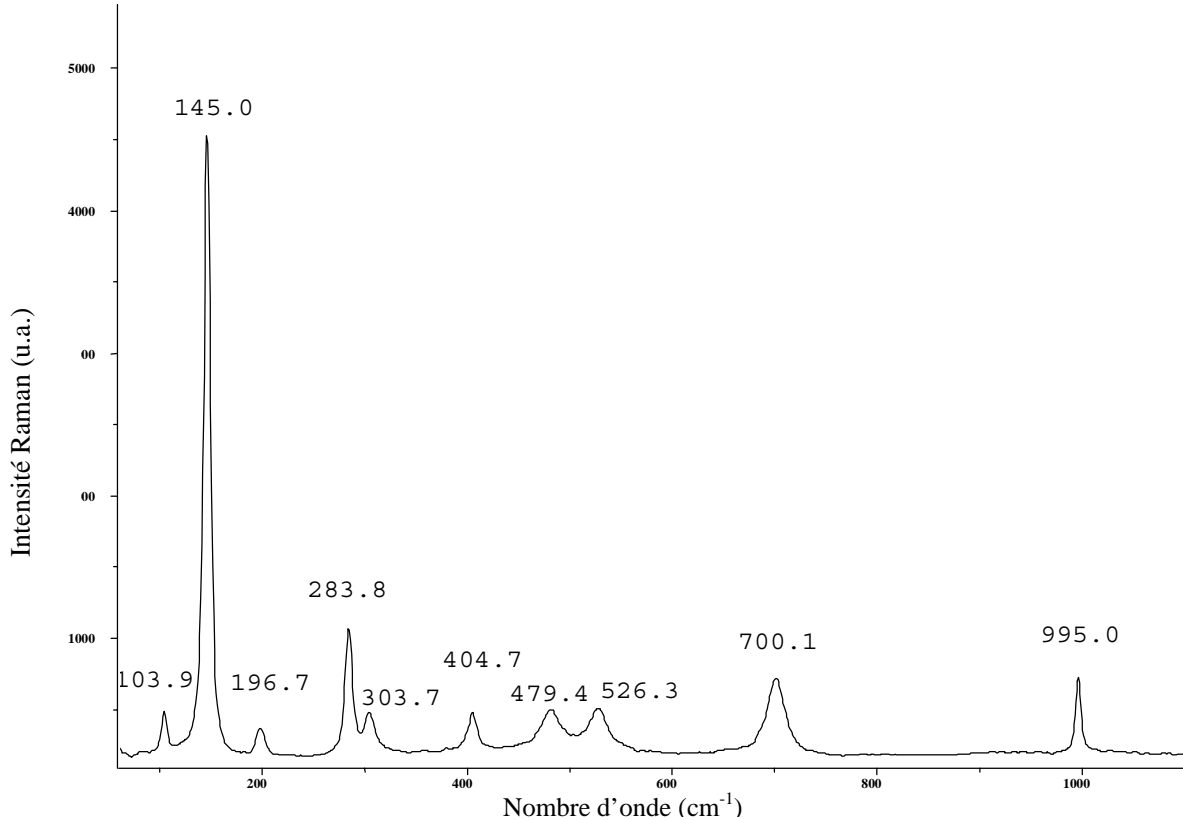


Figure C.4 : Spectre Raman du matériau $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ utilisé au laboratoire. Longueur d'onde excitatrice 632nm.

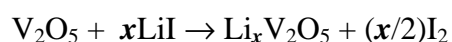
2.2. Les phases $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$

Quelques études *ex-situ* par spectroscopie Raman de $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ont déjà été réalisées. La diversité des spectres rapportés dans ces travaux démontre que la signature spectrale du matériau peut varier considérablement en fonction du mode de synthèse (chimique ou électrochimique) et de la structure de l'échantillon (poudres, xerogels, films minces polycristallins $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$). De plus, les matériaux intercalés deviennent assez sensibles à l'irradiation par le laser et des précautions doivent être prises pour éviter toute dégradation.

Sur un film polycristallin de $15\mu\text{m}$, Cazzanelli *et coll.* [11] ont réalisé une intercalation électrochimique de $x=0$ à $x=1$ suivie d'une désintercalation. Dès le début de l'intercalation, pour $x=0,34$, le spectre Raman subit une rapide diminution d'intensité; de plus, le mode à 145cm^{-1} glisse vers 152cm^{-1} tandis que le mode $\nu(\text{V-O}_A)$ se déplace de 995 à 982cm^{-1} .

Baddour-Hadjean *et coll.* [13] ont également suivi l'intercalation par Microscopie Raman et diffraction des rayons X sur des films d'environ 800nm d'épaisseur et les spectres enregistrés pour différents taux d'intercalation entre $x=0$ et $x=1,8$ conservent une très bonne qualité malgré la diminution globale de l'intensité. Ces résultats, obtenus parallèlement aux nôtres, confirment les premières observations réalisées par Cazzanelli *et coll.* et fournissent des spectres Raman de très bonne qualité jusqu'à $x=1,8$.

L'intercalation du lithium dans la structure V_2O_5 est couramment effectuée par voie électrochimique mais elle peut aussi être réalisée par voie chimique. Murphy *et coll.* [15] ont montré que V_2O_5 peut être réduit jusqu'à $x=1$ dans une solution d'iodure de lithium (LiI) dans l'acétonitrile suivant la réaction :



Pour lithier le matériau au-delà de $x = 1$, il faut utiliser un oxydant plus fort que LiI tel que le n-butyllithium. Les études par rayons X ne semblent pas révéler de différence structurale sensible entre un échantillon lithié chimiquement ou électrochimiquement. Par contre, la spectroscopie Raman révèle d'importantes différences selon la méthode d'intercalation utilisée. Frech *et coll.* [16] ont préparé la phase δ $\text{Li}_{0,95}\text{V}_2\text{O}_5$ par réduction de V_2O_5 par LiI. Le spectre Raman de ce matériau est très différent de celui proposé pour une synthèse du matériau par voie électrochimique par notre équipe [17] ou par Baddour-Hadjean *et coll.* [13]. En chauffant ce matériau de départ, Frech *et coll.* obtiennent les phases ϵ $\text{Li}_{0,95}\text{V}_2\text{O}_5$ (135°C) et γ $\text{Li}_{0,95}\text{V}_2\text{O}_5$ (365°C) (Figure C.5) et enregistrent les spectres Raman dont les fréquences sont reportées dans le Tableau C.3. Ces matériaux, qui ne peuvent pas être obtenus par voie

électrochimique, présentent une signature spectrale encore bien différente de ce que nous avons déjà énuméré. Popovic *et coll.* [18] ont également préparé une phase $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ par réaction à l'état solide de LiVO_3 , V_2O_3 et V_2O_5 à 600°C et les spectres Raman obtenus sont peu comparables à ceux rapportés par Frech *et coll.* avec l'absence notamment des raies à 876 , 434 et 296 cm^{-1} . Il semble ainsi qu'il existerait autant de spectres Raman d'une phase que de voies de synthèse pour celle-ci. Dans un premier temps, nous avons tenté d'explorer les diverses voies d'accès à certaines phases (cf. paragraphe synthèse chimique) mais étant donné la complexité des spectres, nous limiterons principalement notre travail à l'étude des phases $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ intercalées par voie électrochimique.

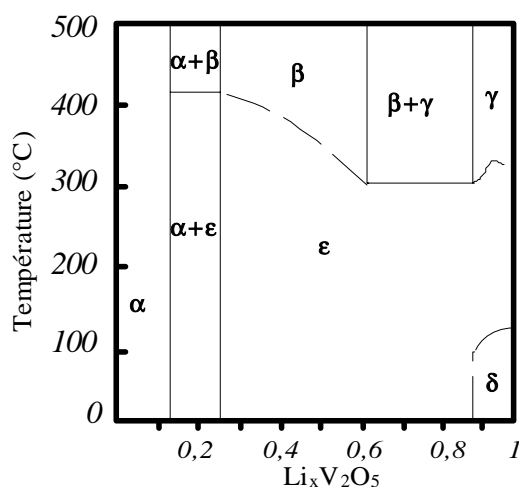


Figure C.5: Diagramme de phase de $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ en fonction du taux d'intercalation x . Intercalation du Lithium par voie chimique (LiI). D'après Murphy *et coll.*[15].

Modes de vibration	V_2O_5	$\delta\text{-Li}_{0,95}\text{V}_2\text{O}_5$	$\epsilon\text{-Li}_{0,95}\text{V}_2\text{O}_5$	$\gamma\text{-Li}_{0,95}\text{V}_2\text{O}_5$
A_g	994s	984s	984s	984s
B_{1g}	976		972sh	972m
		960s	960s	960s
		942m	942s	942s
B_{1g}			876s	876s
B_{2g}, B_{3g}	701s	730s	730s	730s
		643m	643w	652w
A_g	527s	522m	539w	543w
B_{1g}	502w			
A_g	480s	419w		434s
A_g	404s	380w	380w	380w
B_{1g}	350w	331m	331m	331m
B_{1g}	310w			296s
A_g	304sh	274s	276s	276s
B_{3g}	280s	222w	222w	222m
B_{1g}	200w			
A_g	198w	171s	171s	171s
B_{2g}, B_{3g}	145s			154s

Tableau C.3 : Fréquences Raman de différentes phases préparées par Frech *et coll.* [16].

3. Résultats

3.1. L'expérience de spectroélectrochimie par Microspectrométrie Raman Confocale

Un schéma de la cellule de spectroélectrochimie utilisée est présenté Figure C.6. La cellule est assemblée en boîte à gant (sous Argon) et est suffisamment étanche pour être cyclée à l'air ambiant. L'anode, constituée d'une feuille de lithium (H100D-cf. partie D, diamètre 13 mm et épaisseur 100 μm), est placée au contact d'une feuille de Nickel posée sur la base de la cellule dont la partie centrale, en acier inoxydable, sert de collecteur de courant. Trois séparateurs (préfiltres MSI, en polypropylène diamètre des pores 0.45 μm , épaisseur 200 μm et 34mm de diamètre) sont superposés sur le lithium. L'électrolyte ([LiTFSI]=1M dans une solution de carbonate de propylène et de diméthylcarbonate (1 :1v/v)) est ajouté goutte à goutte jusqu'à imprégnation complète des séparateurs.

Pour terminer l'assemblage de l'accumulateur, il s'agit ensuite de superposer la cathode et un collecteur de courant métallique. Ce dernier est constitué d'une plaque d'acier inoxydable équipé en son centre d'une lame de verre collée (épaisseur 150 μm , diamètre 14mm). Cette fenêtre est nécessaire pour l'observation de la cathode mais est évidemment un isolant électrique. Ainsi la zone de cathode qui peut être analysée n'est alimentée en électrons que par sa périphérie, au contact du collecteur.

Dans un premier temps, nous avons choisi de travailler avec un film autosupporté de cathode produit par Bolloré Technologies et constitué d'un mélange V_2O_5 , carbone, POE₂₀LiTFSI. Nous nous sommes alors heurtés à des problèmes d'inhomogénéité de l'intercalation du lithium dans V_2O_5 qui résultaient de contacts électriques imparfaits [19].

Nous avons alors mis au point une technique d'impactage d'une cathode préparée au laboratoire (V_2O_5 :Carbone en proportion massique 70 :30 + 2% PTFE) dans une grille d'acier inoxydable (épaisseur 150 μm , maille de 50 μm ×50 μm) afin de favoriser les transferts électroniques entre le collecteur et V_2O_5 sous la fenêtre en verre. La résolution spatiale de la MRC permet facilement d'observer le matériau actif dans les mailles de la grille.

Un joint torique assure l'étanchéité de la cellule, les éléments de l'accumulateur sont sous pression et l'électrolyte excédentaire et les bulles d'argon sont expulsés par une sortie latérale qui est ensuite refermée à l'aide d'un bouchon vissé.

La géométrie de la cellule est adaptée pour une observation *in-situ* de la cathode. L'utilisation d'un électrolyte liquide permet de travailler à température ambiante, ce qui simplifie beaucoup la préparation de l'expérience.

Lors d'un dosage de la quantité d'eau contenue dans l'électrolyte (méthode de Karl-Fischer), il s'est avéré que l'électrolyte préparé au laboratoire (PC-DMC-LiTFSI) contenait environ 200ppm d'eau (80% de l'eau provenant de DMC et 20% de PC).

La cathode utilisée dans l'accumulateur est préalablement pesée pour en déduire la quantité de V_2O_5 . Au cours d'une décharge à courant constant, le taux d'intercalation, x , dans $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, est calculé à partir de l'expression :

$$x = \frac{n_{e^-}}{n_{\text{V}_2\text{O}_5}} = \frac{i \times t}{F \times n_{\text{V}_2\text{O}_5}}$$

où $n_{\text{V}_2\text{O}_5}$ est la quantité de V_2O_5 dans la cathode (en moles), n_{e^-} la quantité d'électrons délivrée par l'accumulateur, i , le courant constant débité (en ampères), t , le temps de décharge à courant constant (en secondes) et F la constante de Faraday ($F=96500$ coulomb/mole d'électrons).

Nous utilisons également les sauts de potentiels de la courbe de décharge intentiostatique à régime lent comme repères pour s'assurer du bon fonctionnement du système.

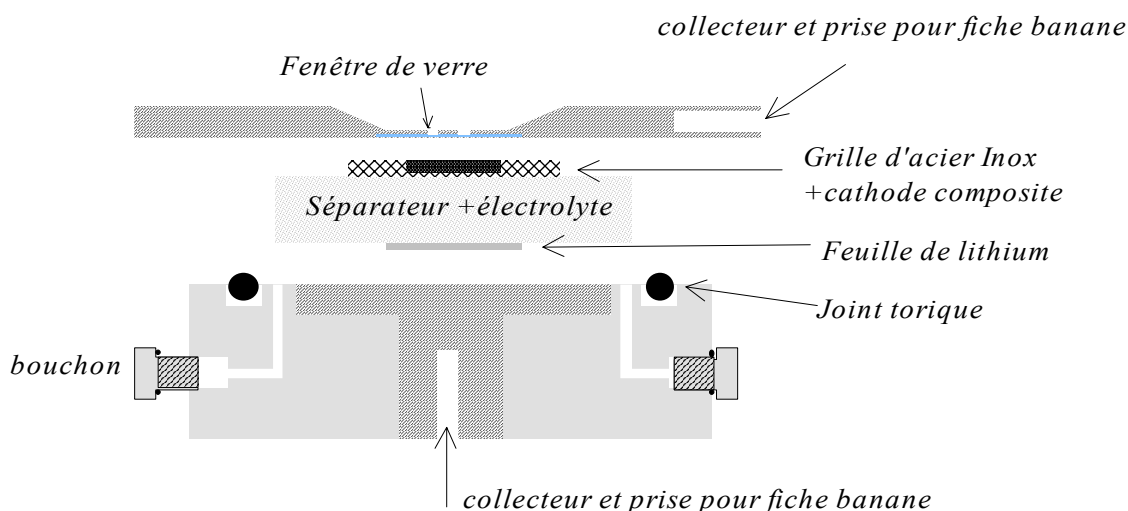


Figure C.6 : Schéma de la cellule de spectroélectrochimie.

3.2. Spectres Raman *in situ* de l'intercalation du lithium dans V_2O_5

Avant d'entamer l'étude de la cathode au cours de l'insertion électrochimique, nous avons réalisé une cartographie par MRC de la surface d'une cathode composite (V_2O_5 + 30% Carbone). La résolution surfacique de l'analyse dans les conditions utilisées est de l'ordre de $2\mu\text{m}^2$. Une zone de $40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$ est balayée par 20 points \times 20 points. Le spectre Raman enregistré en chacun de ces points fournit un signal correspondant à $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ (raie intense à 995 cm^{-1}) et un signal correspondant au carbone graphitique (bandes D et G). Le rapport d'intensité de ces deux signaux permet de savoir si le point correspond à une zone riche en V_2O_5 ou en Carbone. Le code couleur associé à ce rapport d'intensité permet de visualiser aisément la répartition des deux poudres. Comme le montre la Figure C.7, le mélange Carbone - V_2O_5 semble homogène dans la cathode fabriquée au laboratoire. Nous avons également vérifié qu'elle est homogène dans la cathode industrielle [20].

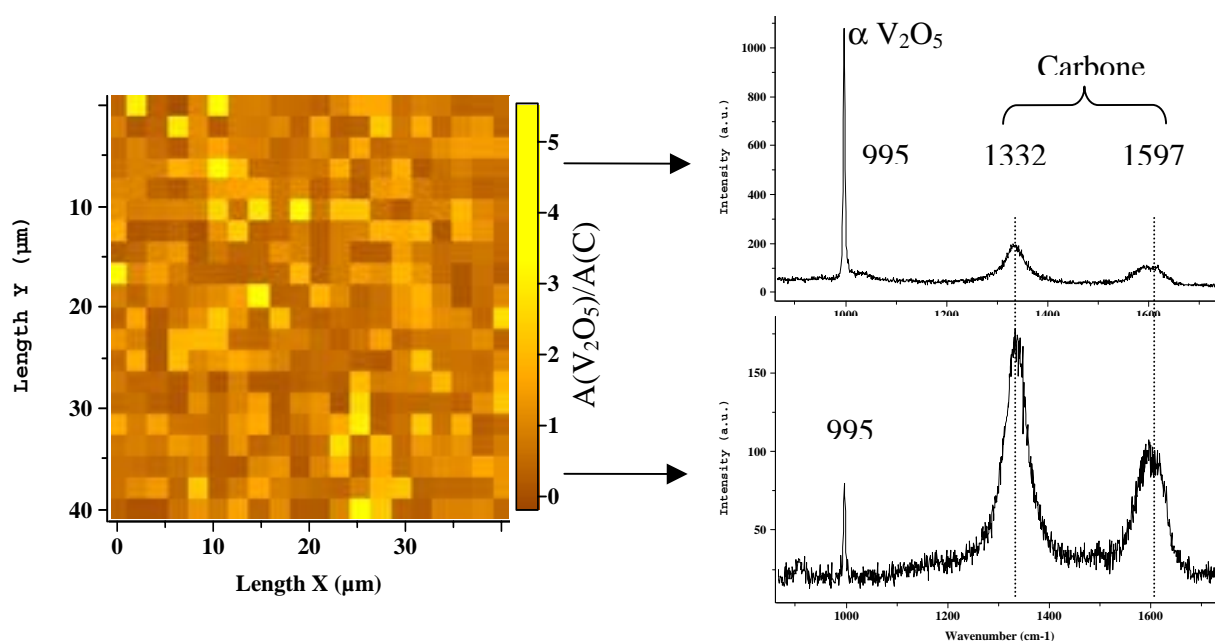


Figure C.7 : Cartographie en MRC de la cathode composite obtenue par le rapport des aires de la raie de V_2O_5 à 995 cm^{-1} à celle du Carbone à 1332 cm^{-1} . Les zones les plus claires de l'échelle de couleur correspondent aux zones riches en V_2O_5 .

3.2.1. Première décharge de $x=0$ à $x=3$

Pendant que l'accumulateur se décharge à courant constant, des spectres sont enregistrés en 25 points répartis régulièrement sur la surface de la cathode. La décharge complète est

achevée en 33 heures (C/33) à un courant constant de $20\mu\text{A}$. Les quatre plateaux de potentiel successifs sont observés et correspondent aux domaines biphasés $\alpha+\epsilon$; $\epsilon+\delta$; $\delta+\gamma$ et $\gamma+\omega$ (Figure C.8). Les spectres Raman sont enregistrés simultanément pendant la décharge de l'accumulateur et permettent d'analyser les changements structuraux qui interviennent dans $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ au cours de l'intercalation du lithium (Figure C.9).

Au premier abord, l'intensité globale du spectre Raman diminue rapidement au cours de la décharge. Ceci peut être attribué à une augmentation de l'absorption optique dans le domaine des longueurs d'ondes visibles (associée à la transformation de V^{5+} à V^{4+} [2]) qui diminue la profondeur de pénétration du laser et donc l'intensité du signal Raman collecté.

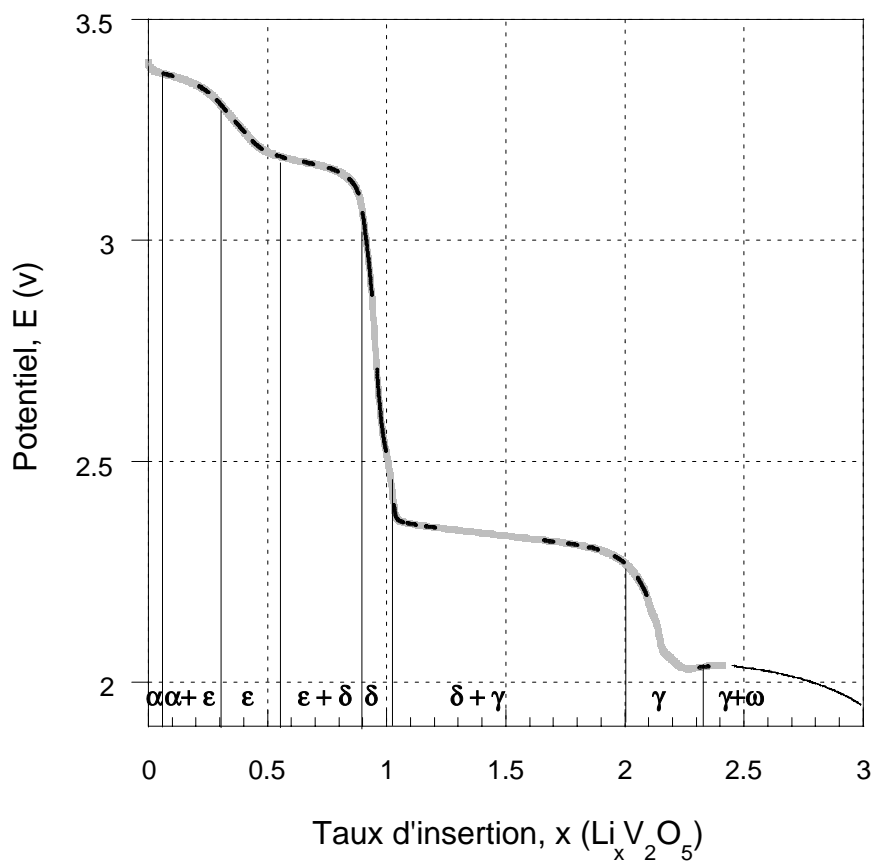


Figure C.8 : Courbe de première décharge intentiostatique ($20\mu\text{A}$). Evolution du potentiel en fonction de la composition pour un accumulateur $[\text{V}_2\text{O}_5 / [\text{LiTFSI}] = 1\text{M}$, PC:DMC (1:1)v/v /Li]. Les zones en gras correspondent aux domaines dans lesquels des spectres Raman ont été enregistrés.

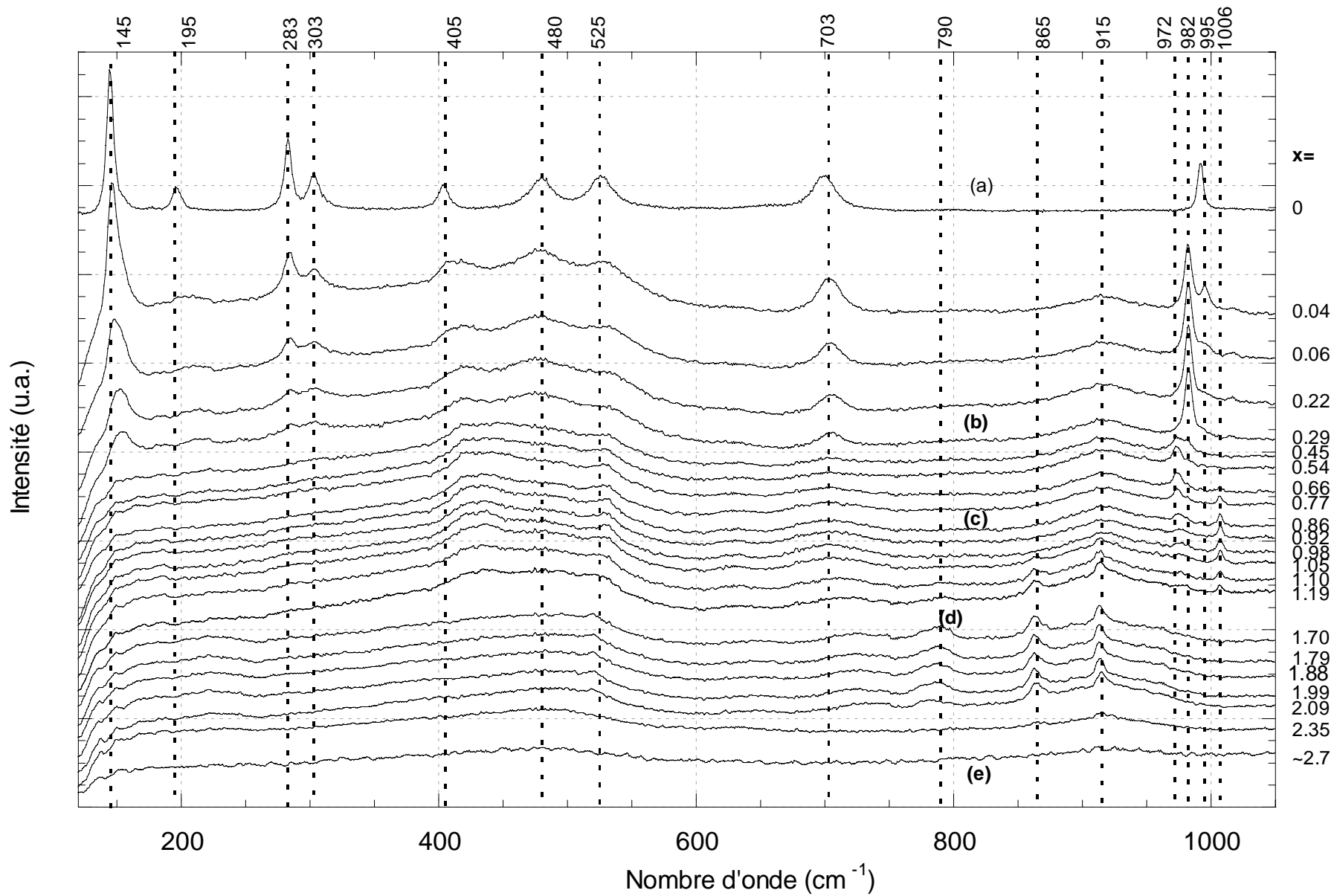


Figure C.9 : Evolution des spectres Raman V_2O_5 à $Li_3V_2O_5$. Temps d'acquisition d'un spectre 60s ; chaque spectre reporté est une moyenne des 25 spectres enregistrés.

Pour $0 < x < 0.2$, l'intensité des bandes de basse fréquence à 145, 195, 283 et 305 cm^{-1} diminue rapidement avec le taux d'intercalation, x , indiquant une désorganisation significative de l'ordre à longue distance qui débute dès que les premiers atomes de lithium sont insérés. Le mode de longue portée à 145 cm^{-1} , qui se propage dans le plan des feuillets, se déplace légèrement vers 152 cm^{-1} et semble indiquer un durcissement du mode. Les trois raies pointées à 405, 480 et 525 cm^{-1} s'élargissent, la bande localisée à 405 cm^{-1} glisse vers 420 cm^{-1} et l'intensité de la raie à 525 cm^{-1} diminue par rapport aux deux autres. La modification de ces modes qui décrivent les mouvements des segments V-O_B-V semblent mettre en évidence le plissement des feuillets $(\text{V}_2\text{O}_5)_n$ lorsque le lithium est intercalé. Dans le domaine $900\text{-}1020 \text{ cm}^{-1}$, une nouvelle raie apparaît à 982 cm^{-1} et croît aux dépens de la raie à 995 cm^{-1} qui disparaît définitivement pour $x=0.3$. Cette nouvelle raie semble correspondre à un mode $\nu(\text{VO}_A)$ perturbé par interaction entre l'oxygène O_A terminal et l'ion lithium qui diffuse dans l'espace interfeuille. Cette interaction résulte en l'affaiblissement de la constante de force de la liaison courte V-O_A et entraîne le déplacement en fréquence de 995 cm^{-1} à 982 cm^{-1} . Remarquons que ce changement intervient au début de la décharge, dès $x \approx 0.05$, et est concomitant avec la croissance de la phase ϵ comme l'indique la courbe potentiostatique (Figure C.8). La présence simultanée des deux raies (995 et 982 cm^{-1}), avec des intensités relatives variables, peut évoquer la présence des deux modes $\nu(\text{V-O}_A)$ dont la proportion relative évolue avec le taux d'intercalation du lithium (x). Cette hypothèse suggère ainsi d'attribuer la raie située à 995 cm^{-1} à la phase $\alpha\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ et la raie à 982 cm^{-1} à $\epsilon\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. Ceci est supporté par la courbe potentiel/composition qui montre, dans ce domaine de composition, la transition de la phase α vers la phase ϵ mais aussi par l'allongement de la liaison V-O_A (cf. Tableau C.1)

Dans le domaine $0.3 < x < 0.55$, l'intensité de la raie à 982 cm^{-1} atteint son maximum pour $x=0.4$ et s'éteint ensuite lorsque $x=0.55$ tandis qu'une nouvelle raie à 972 cm^{-1} apparaît. La bande située à 480 cm^{-1} se déplace alors à 440 cm^{-1} et celle à 703 cm^{-1} s'élargit et décroît en intensité. Les bandes de basses fréquences localisées à 152, 195, 283 et 305 cm^{-1} disparaissent définitivement pour $x \approx 0.45$ dès que la raie à 972 cm^{-1} apparaît. En comparant ces tendances spectroscopiques à la courbe potentiel/composition, nous suggérons d'attribuer la raie croissant à 972 cm^{-1} à une phase ϵ' intermédiaire entre ϵ et δ puisque les modifications spectrales interviennent dans le domaine de composition $0.45 < x < 0.55$ dans lequel le diagramme de phase prévoit l'existence d'une phase ϵ unique. En effet, Prouzet *et coll.* [21] déduisent d'une étude en absorption des rayons X sur V_2O_5 et $\text{Li}_{0.76}\text{V}_2\text{O}_5$ que la liaison courte

V-O_A s'allonge de 1.577 Å à ~1.7 Å et la liaison longue V-O_A raccourcit de 2.791 Å à ~2.7. L'allongement de la liaison courte V-O_A (Tableau C.1), relié à un amortissement du mode $\nu(\text{V-O}_A)$, peut être dû à une interaction renforcée entre le lithium et l'oxygène O_A et entraîne l'apparition d'un mode de plus basse fréquence de vibration à 972cm^{-1} .

Pour $0.55 < x < 1.05$, l'intensité de la raie à 972 cm^{-1} atteint un maximum à $x=0.65$ et décroît ensuite tandis qu'une nouvelle raie émerge à 1006 cm^{-1} . Les deux raies coexistent dans le domaine de composition $0.9 < x < 1.05$ et la nouvelle raie semble typique de la phase δ puisqu'elle apparaît dans le domaine d'existence de la phase δ . Finalement, l'apparition de la raie à 1006 cm^{-1} , à une fréquence plus élevée que le mode initial non perturbé est délicate à interpréter en simples termes mécaniques. Une interprétation possible serait l'apparition de répulsions stériques entre oscillateurs V-O_A dues au rapprochement des oxygènes O_A sous l'effet du plissement des feuillets. Cette répulsion stérique entraînerait l'apparition d'une vibration empêchée à plus haute fréquence. Nous pensons néanmoins qu'une explication d'ordre structural n'est pas satisfaisante ici pour expliquer l'apparition de cette raie à haute fréquence. Les phénomènes intervenant autour de $x=1$ sont beaucoup plus flous et donnent lieu à des comportements physiques très particuliers comme une chute de potentiel très marquée. Dans ce domaine, le degré d'oxydation moyen du vanadium atteint +4.5 et c'est sans doute au niveau électronique que nous devrions trouver une explication au comportement de la phase δ .

Au cours de la décharge, la structure V_2O_5 fait l'objet de distorsions considérables et provoquent la transformation de la phase δ vers la phase γ . Quand $x > 1$ nous observons un renouvellement complet du spectre Raman avec l'apparition de trois nouvelles raies à 790, 865 et 913 cm^{-1} dans le domaine $1.05 < x < 2.2$ tandis que les raies à 972 et 1006 cm^{-1} s'évanouissent complètement. Ce nouveau spectre peut être attribué à la phase γ puisque son signal s'intensifie lorsqu'on progresse sur le plateau de potentiel correspondant à la transition de la phase δ à γ .

Finalement, l'intensité globale du spectre diminue lorsque $x > 2.2$ et aucune nouvelle raie Raman significative n'est observée hormis deux larges bandes centrées à 480 et 930 cm^{-1} . Cette ultime modification du spectre Raman pourrait être attribuée à la croissance de la phase ω . La perte du signal Raman au-dessus de $x > 2$ peut provenir de l'amorphisation du matériau $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ comme le suggère Cartier *et coll.* [22].

Pour conclure, nous sommes donc en mesure d'associer un type de structure à chaque type de spectre Raman comme cela est fait Figure C.10. En considérant que la vibration

$\nu(\text{VO}_A)$ à 995 cm^{-1} est attribué à la phase α , 982 cm^{-1} à ϵ , 972 cm^{-1} à une phase ϵ' intermédiaire, 1006 cm^{-1} à δ et 865 cm^{-1} à γ , nous avons tenté de proposer un diagramme de stabilité des phases $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ à température ambiante et en fonction du taux d'intercalation x (Figure C.11). Celui-ci a été établi en reportant l'intensité relative des raies $\nu(\text{VO}_A)$ que nous avons jugé caractéristiques des phases successives. Cette figure met en évidence la forte corrélation entre chute de potentiel, modification du spectre et les domaines d'existence des phases. Cependant, l'intensité relative de chacune de ces raies caractéristiques ne peut être reliée à une concentration puisque leur section efficace n'est pas connue.

Dans les zones de transition de phase, siège d'un changement structural brutal pour l'intégralité du matériau actif, il est possible de rencontrer un grain qui a passé la transition près d'un grain qui n'a pas entamé sa transformation. Ainsi l'évolution qualitative que nous présentons Figure C.11 a été confirmée à plusieurs reprises par des expériences similaires mais les bornes des zones de transition restent fluctuantes à $x \pm 0.05$ puisque le nombre de spectres enregistrés (25 dans le meilleur des cas) et leur qualité (facteur de confiance pour la mesure des intensités relatives) ne constituent pas un échantillon de la population suffisant pour délivrer des mesures plus précises dans des zones d'aussi forte dispersion.

De plus, dans le cas de matériaux absorbants tels que V_2O_5 , la microspectroscopie Raman est une analyse de surface. Dans le cas d'une forte polarisation des grains, le spectre enregistré sera celui d'une phase riche par rapport au taux d'intercalation moyen dans la cathode. Il serait intéressant de reproduire cette expérience en mode de décharge intermittent, permettant de conserver le système plus près de l'équilibre thermodynamique.

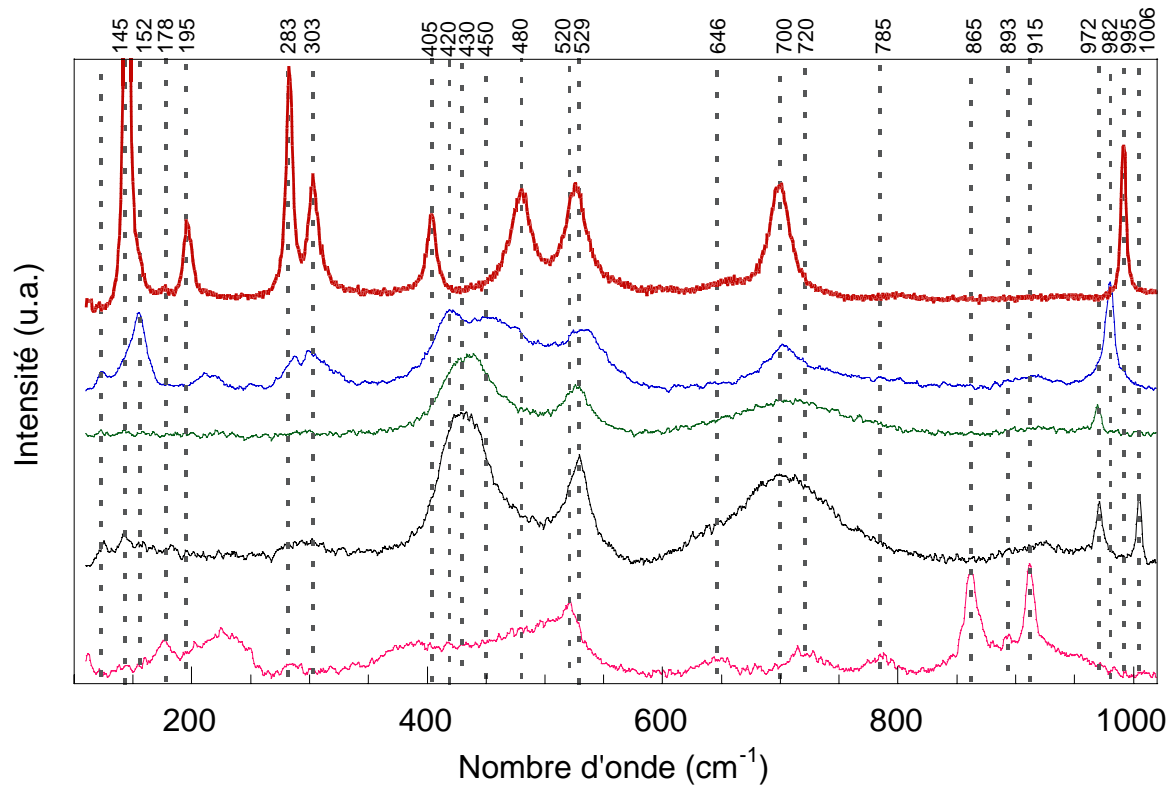


Figure C.10 : Spectres Raman caractéristiques des phases α , ϵ , ϵ' , δ , γ déduits de la fig. C.9.

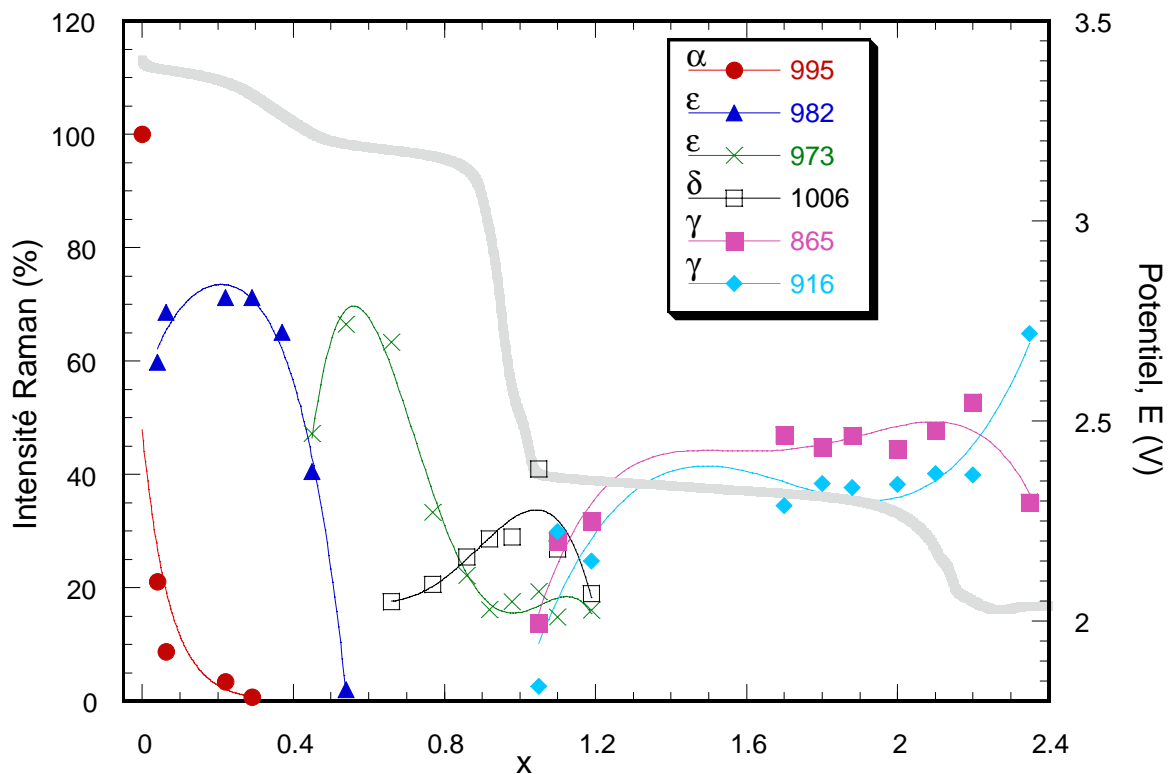


Figure C.11: Intensité des raies représentatives des phases α , ϵ , δ et γ en fonction du taux d'insertion, x . L'intensité reportée est une valeur moyenne obtenue à partir des 25 spectres enregistrés pour chaque valeur de x .

3.2.2. Cycle de décharge-charge dans le domaine $0 < x < 1$

Afin de confirmer notre hypothèse d'attribution des spectres Raman des phases $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, un cycle de décharge-charge a été accompli dans le domaine de réversibilité $0 < x < 1$ à un régime d'intercalation d'un lithium en 21 heures. La courbe de cyclage intentiostatique est présentée Figure C.12. Les spectres reportés Figure C.13 démontrent que la réversibilité est aussi bien mise en évidence par spectroscopie Raman qu'à travers les courbes électrochimiques. Les spectres Raman enregistrés au cours de cette expérience sont similaires à ceux enregistrés au cours de l'expérience précédente et apparaissent aux mêmes compositions. Pour $x=1$, la raie à 1006 cm^{-1} , précédemment attribuée à la phase δ (§3.1.1.), est la raie unique à haute fréquence. Lorsque la désintercalation est entamée nous observons le plateau de potentiel correspondant à la transition de phase $\delta \rightarrow \epsilon$. Simultanément, la raie à 982 cm^{-1} réapparaît aux dépens de la raie à 1006 cm^{-1} . Cependant, la position intermédiaire à 972 cm^{-1} n'est pas observée. Les raies de basse fréquence ressurgissent également à $152, 283, 303 \text{ cm}^{-1}$. La transition de ϵ à α est aussitôt entamée que la raie à 152 cm^{-1} se décale à 145 cm^{-1} , de même, la raie à 995 cm^{-1} réapparaît et l'intensité globale du spectre augmente. Cependant cette transition n'est pas complète puisque le lithium n'est pas totalement désintercalé, c'est pourquoi l'intensité de la raie à 995 cm^{-1} reste faible par rapport à 982 cm^{-1} .

3.2.3. Décharge dans le domaine $0 < x < 2$

Toujours dans le souci de confirmer notre hypothèse d'attribution des spectres Raman des phases $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, nous avons réalisé une décharge à un régime lent d'un lithium inséré par unité V_2O_5 en 30 heures. La courbe de décharge est présentée Figure C.14. La Figure C.15 présente les spectres caractéristiques enregistrés *in-situ* lors de la première décharge jusqu'à $x=2$. L'évolution de la signature spectrale entre $x=0$ et $x=2$ est similaire aux observations réalisées pour les expériences discutées précédemment. Les spectres obtenus au-delà de $x=1$ sont de bonne qualité et permettent ainsi d'avoir la signature spectrale de la phase $\gamma\text{-Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$.

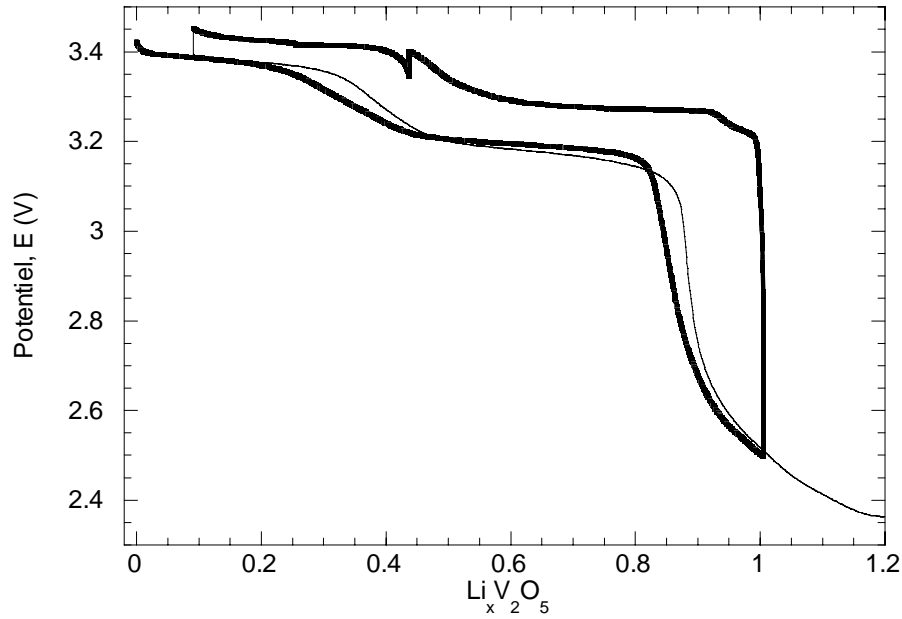


Figure C.12 : Courbe de cyclage intentiostatique entre $x=0$ et $x=1$ (trait gras) premier cycle de décharge-charge réalisé à un régime d'un lithium intercalé en 21 heures. (trait fin) deuxième décharge réalisée deux fois plus rapidement.

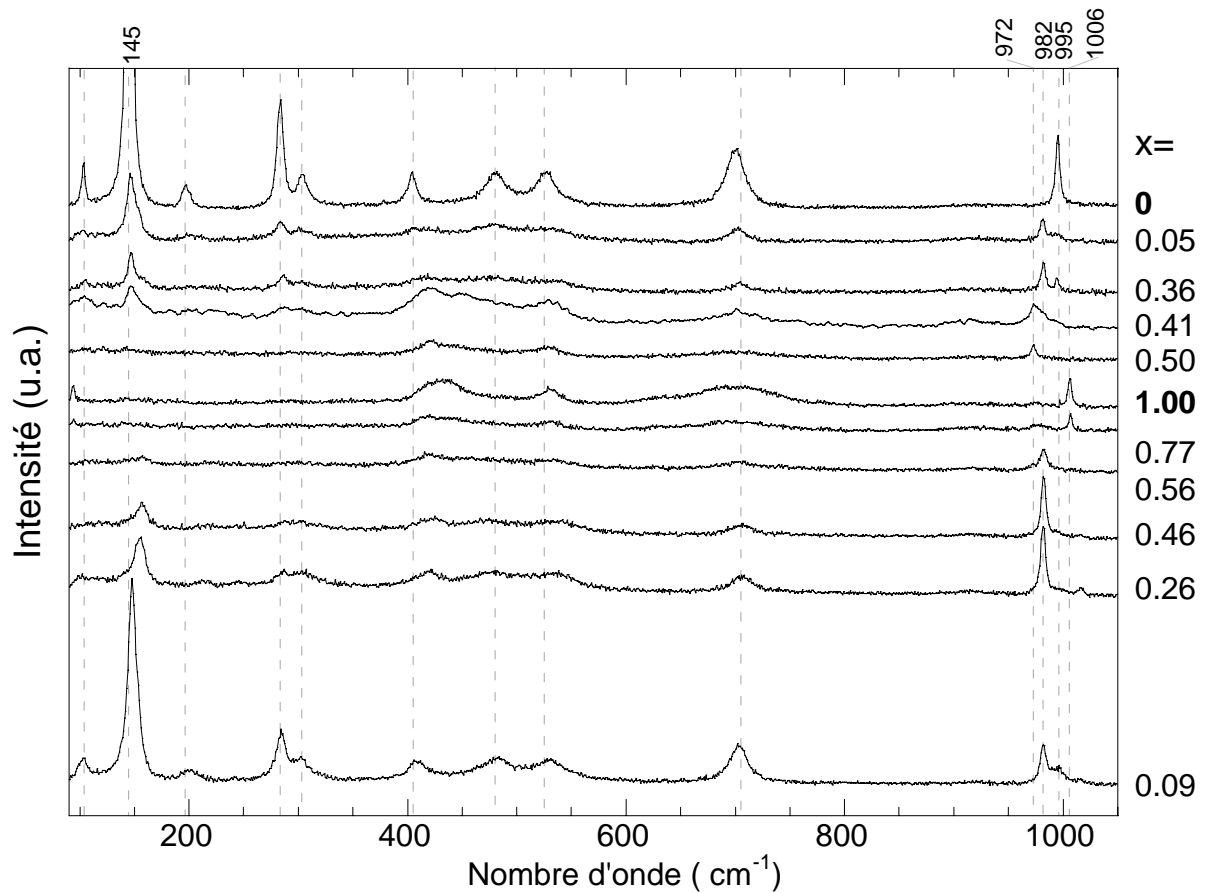


Figure C.13: Spectres Raman caractéristiques illustrant la réversibilité de l'intercalation dans le domaine $0 < x < 1$. Temps d'acquisition = 80s.

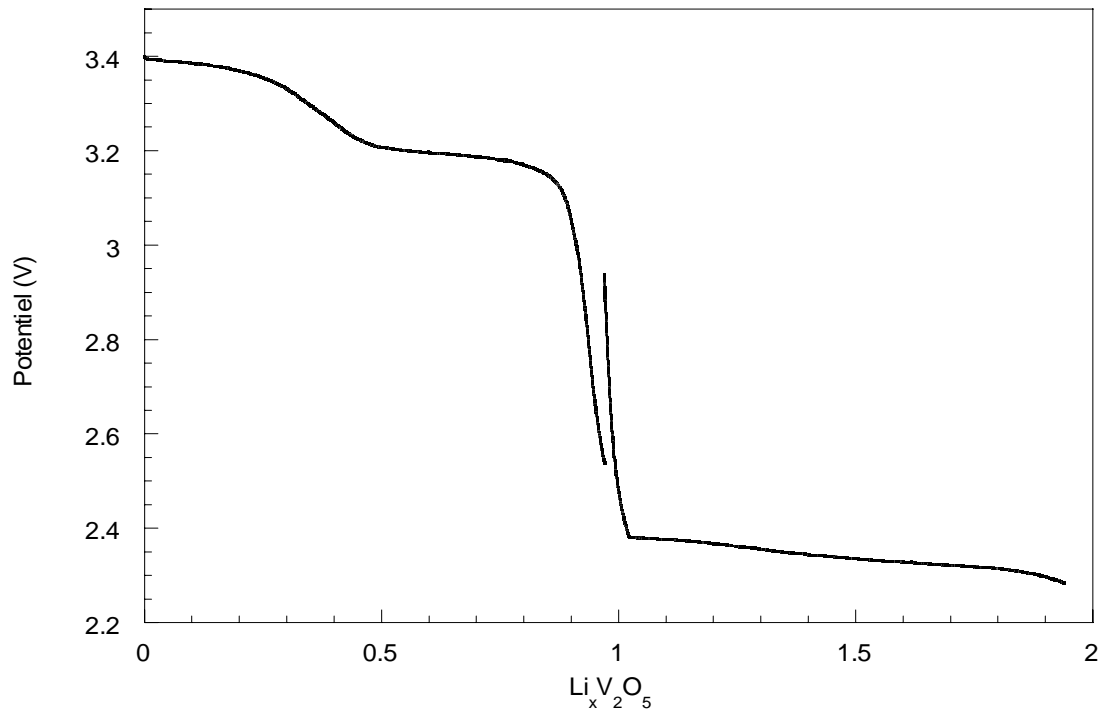


Figure C.14 : Courbe de première décharge à un régime de 1 Lithium inséré par motif V_2O_5 en 30h. Etape de relaxation de $\sim 15\text{h}$ à $x=1$.

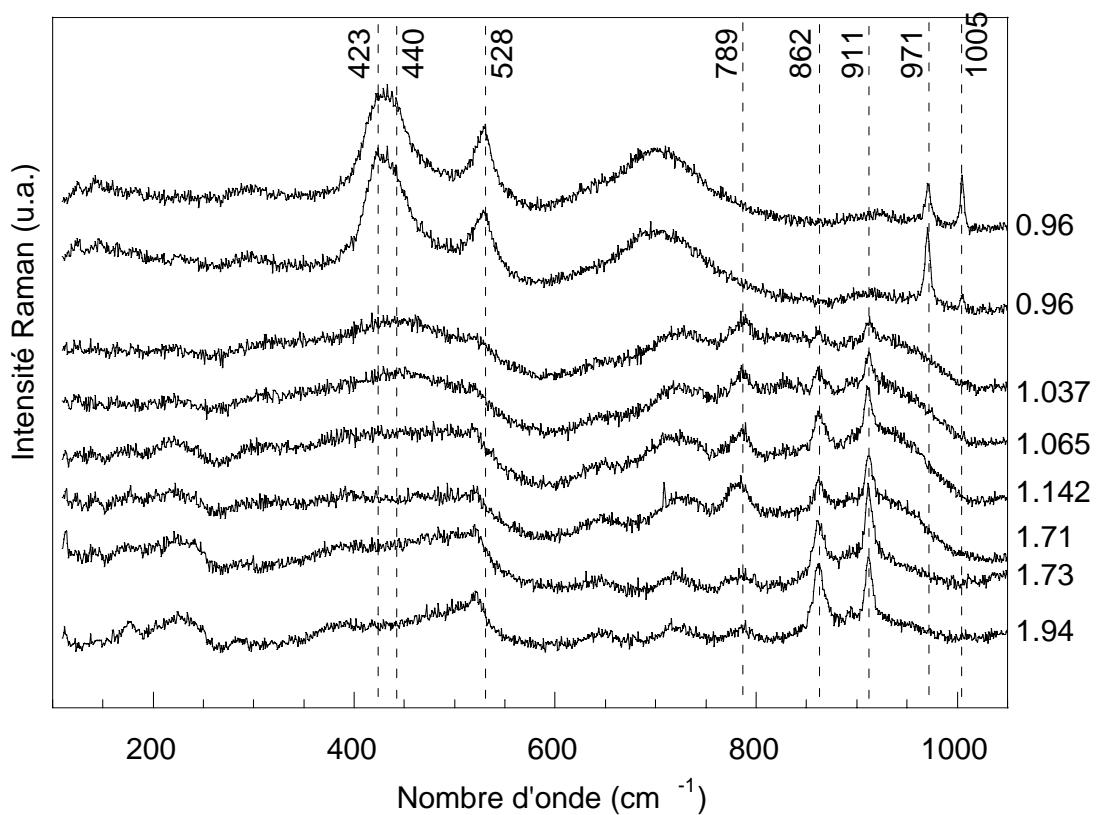


Figure C.15: Spectres Raman. Détail de l'évolution *in-situ* du matériau $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ lors de la première intercalation entre $x=1$ et $x=2$

3.2.4. Etude ex situ par Diffusion de rayons X de composés $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ intercalés électrochimiquement

La mesure par diffraction des RX de plusieurs échantillons préparés dans notre cellule de spectroélectrochimie nous permettra de connaître plus précisément la structure de ces échantillons et d'apporter des éléments supplémentaires pour l'attribution des spectres Raman à chacune des phases.

Nous avons préparé, dans notre cellule de spectroélectrochimie, les phases lithiées $\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ et $\text{Li}_1\text{V}_2\text{O}_5$. Les spectres Raman de ces trois échantillons ont été enregistrés et sont reportés ci-dessous Figure C.16. Dans cette figure, nous noterons que le matériau inséré jusqu'à $x=1$ donne deux types de signature spectrale selon la zone analysée.

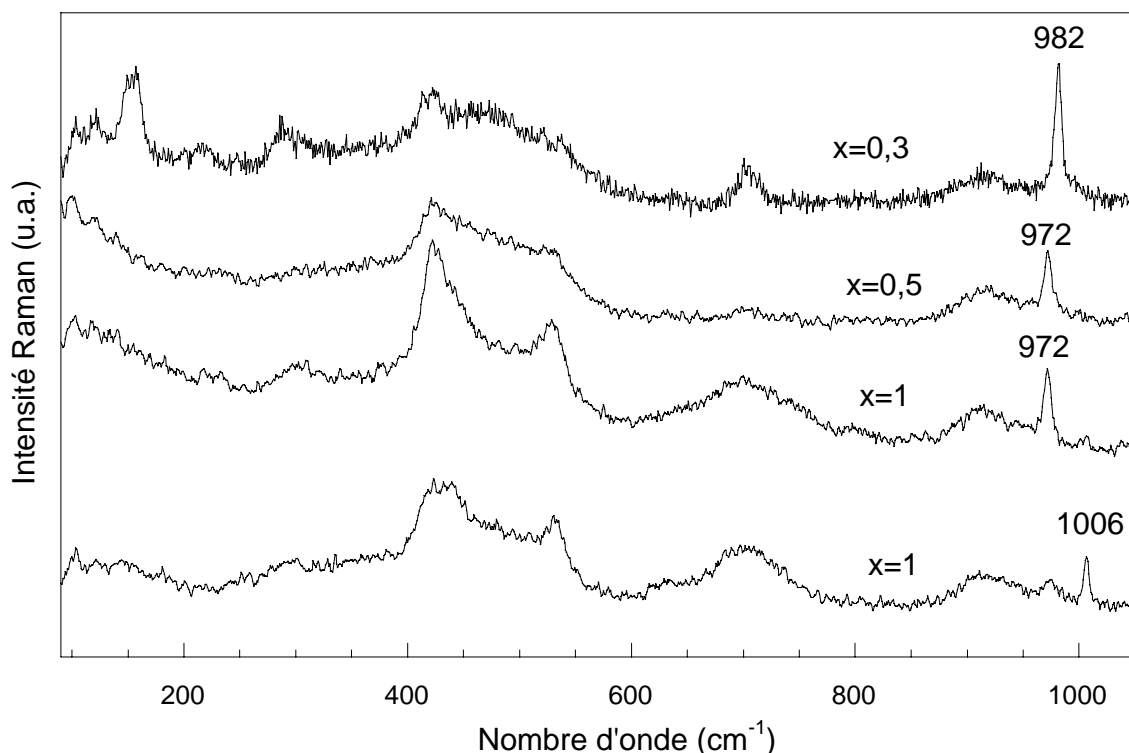


Figure C.16 : Spectres Raman des échantillons $\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ et LiV_2O_5 (deux spectres caractéristiques) préparés par voie électrochimique avec un courant de $30\mu\text{A}$ qui correspondent respectivement à un régime de 1 Li en 15h, 22h, 24heures.

La cathode est alors extraite de la cellule de cyclage et les diagrammes de diffraction des rayons X sont collectés. L'attribution de la phase est réalisée à partir des diffractogrammes et est reportée Tableau C.4 ainsi que le paramètre c (axe perpendiculaire au plan des feuillets) et la fréquence de vibration $\nu(\text{V}-\text{O}_A)$.

x=	Paramètre c (Å)	Phase	D.O. Vanadium	V-O _A (Å)	$\nu(\text{VO}_A)$ (cm^{-1})
0	4.32	α	+V	1.577	995
0.3	4.44	ϵ	5/6(+V)+1/6(+IV)	1.60	982
0.5	4.47	ϵ	3/4(+V)+1/4(+IV)	1.60	972
1	4.49 et 4.92 (c/2)	$\delta + \epsilon$	1/2(+V)+1/2(+IV)	1.61-1.62	972 et 1006

Tableau C.4: Principaux paramètres obtenus à partir de l'analyse en spectroscopie Raman et diffraction de rayons X pour les échantillons de poudre V_2O_5 ; $\text{Li}_{0,3}\text{V}_2\text{O}_5$; $\text{Li}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$ et LiV_2O_5 . (R.Baddour-Hadjean et J-P Pereira-Ramos, communication personnelle)

La raie située à 982 cm^{-1} est attribuée au mode d'élongation $\nu(\text{V-O}_A)$ dans la phase ϵ tandis que 972 cm^{-1} correspond au même mode dans une phase ϵ « dilatée » (ϵ') telle que Meulenkamp *et coll.* [23] la décrivent pour un échantillon préparé par voie sol-gel. Pour $x=1$, les mesures par RX révèlent la coexistence des phases ϵ « dilatée » et δ . Les mesures Raman indiquent, dans le même sens, la présence de la raie à 972 cm^{-1} attribuée à une phase ϵ « dilatée » et de la raie à 1006 cm^{-1} caractéristique de la vibration $\nu(\text{V-O}_A)$ dans la phase δ .

3.2.5. Matériaux préparés par synthèse chimique

Les résultats que nous avons obtenus pour les phases $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ préparées par voie électrochimique sont auto-cohérents et en accord avec d'autres résultats de la littérature. Comme nous l'avons souligné dans la partie bibliographique (cf. chapitre 2.), les phases $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ préparées par voie chimique font l'objet d'observations divergentes notamment par Frech *et coll.* [16].

Nous avons préparé par voie chimique les échantillons $\text{Li}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_5$ $\text{Li}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$ et $\text{Li}_{0,95}\text{V}_2\text{O}_5$ et enregistré leurs spectres Raman dans le but de les comparer aux matériaux préparés par Frech *et coll.* et aux échantillons préparés par voie électrochimique et étudiés ci-dessus. Les matériaux $\text{Li}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_5$ $\text{Li}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$ et $\text{Li}_{0,95}\text{V}_2\text{O}_5$ ont été préparés à température ambiante par réduction de V_2O_5 dans une solution d'iodure de lithium dans l'acétonitrile suivant la procédure décrite par Murphy *et coll.* [15]. Les trois échantillons sont respectivement de couleur vert-orangé, vert foncé et bleu foncé.

Les spectres Raman des trois échantillons sont présentés Figure C.17. Les spectres de $\text{Li}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_5$ et $\text{Li}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$ sont très similaires à ceux des échantillons correspondant obtenus par voie électrochimique tandis que le spectre de $\text{Li}_{0,95}\text{V}_2\text{O}_5$ se distingue notablement de celui observé pour son homologue électrochimique. Le spectre Raman de $\text{Li}_{0,95}\text{V}_2\text{O}_5$ présente deux raies à 955 cm^{-1} et 979 cm^{-1} et un massif à basse fréquence relativement bien structuré. Ces observations suggèrent que le matériau préparé par voie chimique est plus ordonné que le matériau électrochimique.

Un arrangement ordonné du lithium dans la structure a, dès à présent, été mis en évidence par diffraction des neutrons [24] dans $\epsilon\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ préparé chimiquement. Pour $x=0.4$, les ions lithium sont positionnés un site sur deux selon les axes a et b. Pour $x=0.6$, un feuillet sur deux est complet tandis que les autres conservent l'organisation décrite pour $x=0.4$. Une conséquence de cet arrangement ordonné du lithium serait la distinction entre plusieurs types de sites du vanadium en fonction du nombre de lithium proches voisins. En conséquence de cela, le mode de vibration $\nu(\text{V-O}_A)$ serait différemment influencé et présenterait des fréquences de vibrations proches mais distinctes.

Frech *et coll.* [16] ont également préparé $\delta\text{-Li}_{0,95}\text{V}_2\text{O}_5$ par réduction par LiI. Les spectres enregistrés pour ce matériau sont similaires aux nôtres. L'échantillon $\epsilon\text{-Li}_{0,95}\text{V}_2\text{O}_5$ est préparé par chauffage à 135°C et sa stoechiométrie particulière le rend difficilement comparable à l'échantillon $\epsilon\text{-Li}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$. Les spectres Raman de ces deux phases ϵ sont en effet très différents (cf. Tableau C.3 et Figure C.18). Notre spectre est de moins bonne qualité que celui proposé par Frech *et coll.* car nous avons utilisé des temps d'acquisition très courts. En effet, les échantillons préparés par voie chimique sont très sensibles à la puissance du laser et une exposition prolongée du matériau entraîne des modifications de la signature spectrale. Celles-ci sont directement liées aux modifications structurales dues à l'échauffement local induit au point de focalisation du laser.

En utilisant le faisceau laser, nous avons chauffé notre échantillon $\delta\text{-Li}_{0,95}\text{V}_2\text{O}_5$ pour nous déplacer le long d'une ligne d'isocomposition dans le diagramme de phase proposé par Murphy (cf. Figure C.5) et observer les phases ϵ - et $\gamma\text{-Li}_{0,95}\text{V}_2\text{O}_5$. Nous réalisons les mêmes observations que Frech *et coll.* qui avaient enregistré des spectres Raman en chauffant $\delta\text{-Li}_{0,95}\text{V}_2\text{O}_5$ de façon contrôlée.

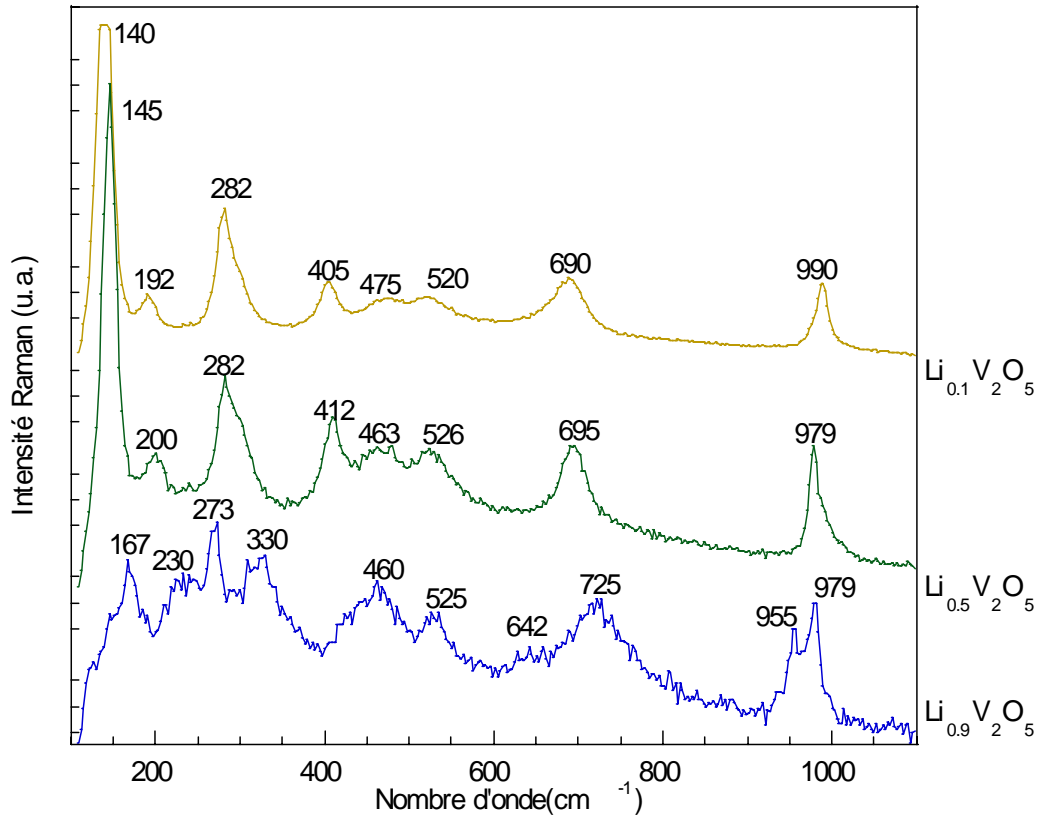


Figure C.17 : Spectres Raman des échantillons $\text{Li}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5$ $\text{Li}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ $\text{Li}_{0.9}\text{V}_2\text{O}_5$ préparés par voie chimique.

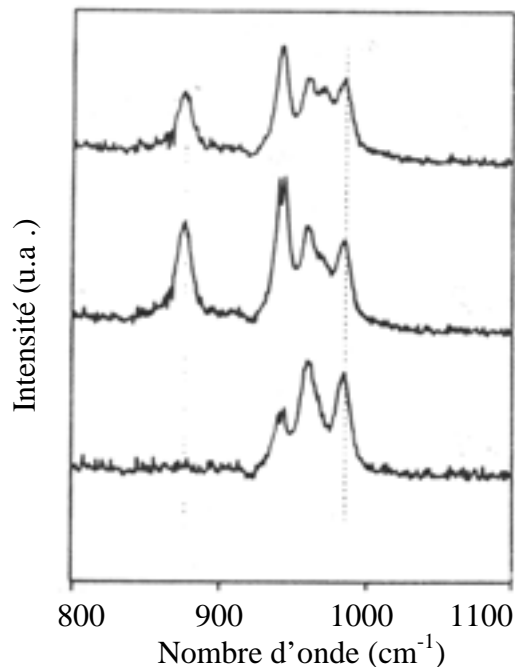


Figure C.18 : Spectres Raman dans le domaine $[800-1100] \text{ cm}^{-1}$ de $\delta\text{-Li}_{0.95}\text{V}_2\text{O}_5$ préparé par voie chimique (LiI); $\epsilon\text{-Li}_{0.95}\text{V}_2\text{O}_5$ préparé par chauffage de $\delta\text{-Li}_{0.95}\text{V}_2\text{O}_5$ à 135°C et $\gamma\text{-Li}_{0.95}\text{V}_2\text{O}_5$ par chauffage de $\delta\text{-Li}_{0.95}\text{V}_2\text{O}_5$ à 365°C . D'après Frech et coll. [16].

Avec des temps d'exposition croissants, nous voyons tout d'abord apparaître le spectre caractéristique (selon Frech) de la phase $\varepsilon\text{-Li}_{0,95}\text{V}_2\text{O}_5$ (transition $\delta \rightarrow \varepsilon$ et apparition d'une bande à 873 cm^{-1}) et aux temps plus longs (température plus élevée) le spectre caractéristique de la phase $\gamma\text{-Li}_{0,95}\text{V}_2\text{O}_5$ (transition $\varepsilon \rightarrow \gamma$ et apparition d'une raie intense à 293 cm^{-1}). La Figure C.19 illustre la transition $\delta \rightarrow \varepsilon$ induite par l'échauffement et le phénomène inverse lors du refroidissement. La Figure C.20 illustre les transitions $\delta \rightarrow \varepsilon$ et $\varepsilon \rightarrow \gamma$. Ces observations recourent les données proposées par Murphy dans son diagramme de phase. Cette expérience montre que l'échauffement provoqué par le faisceau laser en Microspectrométrie Raman ne doit pas être négligé. Grâce à ses modifications structurales détectées en spectroscopie Raman à 130°C et 350°C , $\delta\text{-Li}_{0,95}\text{V}_2\text{O}_5$ peut être un outil de surveillance de l'évolution de la température dans un échantillon pendant une analyse.

De la synthèse des poudres $\text{Li}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$ et $\text{Li}_{0,95}\text{V}_2\text{O}_5$, il apparaît que les signatures spectrales de $\delta\text{-Li}_{0,95}\text{V}_2\text{O}_5$ chimique et électrochimique se distinguent nettement. La phase $\varepsilon\text{-Li}_{0,95}\text{V}_2\text{O}_5$ observée par Frech *et coll.* à 130°C possède une signature spectrale très différente des phases $\varepsilon\text{-Li}_{0,5}\text{V}_2\text{O}_5$ obtenues par intercalation chimique ou électrochimique et ne peut en aucun cas servir de référence pour une caractérisation du taux d'intercalation dans $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$.

3.2.6. Quelques résultats sur un matériaux de cathode potentiel : LiV_3O_8

L'expérience de spectroélectrochimie que nous venons de décrire dans le cas de $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ peut être exploitée pour d'autres matériaux d'électrodes et nous présentons ici les premiers résultats d'une expérience de spectroélectrochimie *in-situ* sur $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ (Figure C.21 et Figure C.22). Ce matériau possède une capacité théorique estimée à 279 mA.h.g^{-1} pour l'insertion de 3 cations Li^+ par unité LiV_3O_8 .

Précédemment, Frech *et coll.* [25] ont réalisé une étude par spectroscopie Raman en polarisation sur des monocristaux de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ et $\text{Li}_4\text{V}_3\text{O}_8$ obtenus par voie chimique. Néanmoins, l'attribution des raies de diffusion Raman reste très approximative et un certain nombre de corrélations sont faites entre $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ et V_2O_5 en raison de la similarité chimique et structurale entre ces deux matériaux. Notamment, la raie observée à 993 cm^{-1} peut être attribuée au mode d'élongation $\nu(\text{V-O})$.

Le spectre Raman de LiV_3O_8 enregistré à $x=0$ est similaire au spectre de $\text{Li}_{1,1}\text{V}_3\text{O}_8$ rapporté par Frech *et coll.*. Au cours de l'intercalation électrochimique, l'intensité des spectres

diminue et à $x=3$, aucun signal Raman n'est détecté. Au cours de la recharge de l'accumulateur, les spectres Raman enregistrés en fin de recharge à $x \leq 0,65$ possèdent un profil très similaire au matériau en début de décharge.

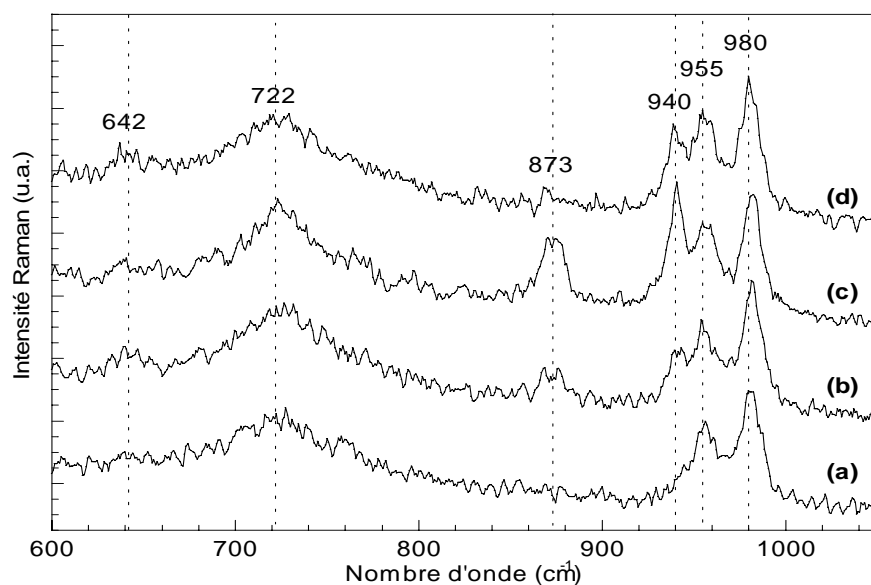


Figure C.19 : Effet de l'échauffement sous le faisceau laser de $\text{Li}_{0.95}\text{V}_2\text{O}_5$ préparé par voie chimique. Conditions: 632nm, 9mW, objectif 50 \times , temps d'acquisition: 20s (a) après 20s: $\delta\text{-Li}_{0.95}\text{V}_2\text{O}_5$, (b) après 40s: apparition de $\varepsilon\text{-Li}_{0.95}\text{V}_2\text{O}_5$, (c) après 60s: $\varepsilon\text{-Li}_{0.95}\text{V}_2\text{O}_5$, (d) après deux jours de refroidissement, le matériau retrouve une structure $\delta\text{-Li}_{0.95}\text{V}_2\text{O}_5$.

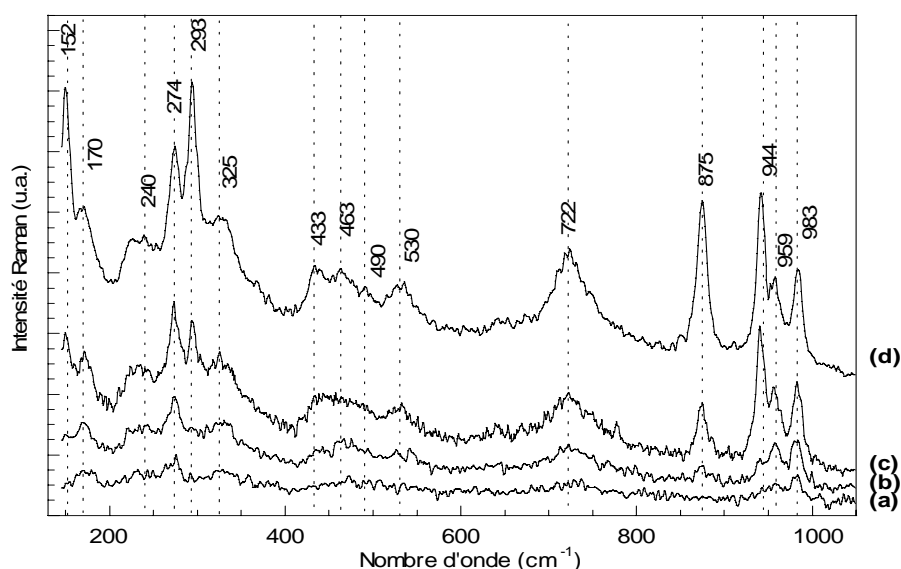


Figure C.20 : Effet de l'échauffement sous le faisceau laser de $\text{Li}_{0.95}\text{V}_2\text{O}_5$ préparé par voie chimique. Conditions: 632nm, 1.5mW, objectif 50 \times , temps d'acquisition: 30s (a) après 30s: $\delta\text{-Li}_{0.95}\text{V}_2\text{O}_5$, (b) après 60s: $\varepsilon\text{-Li}_{0.95}\text{V}_2\text{O}_5$, (c) après 90s: apparition de $\gamma\text{-Li}_{0.95}\text{V}_2\text{O}_5$, (d) après 120s: $\gamma\text{-Li}_{0.95}\text{V}_2\text{O}_5$.

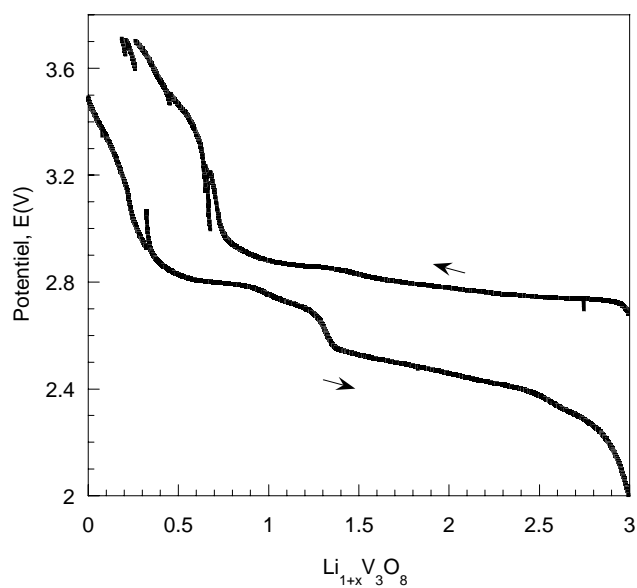


Figure C.21 : Insertion électrochimique du Lithium dans LiV_3O_8 réalisée au régime de un Li en 7 h.

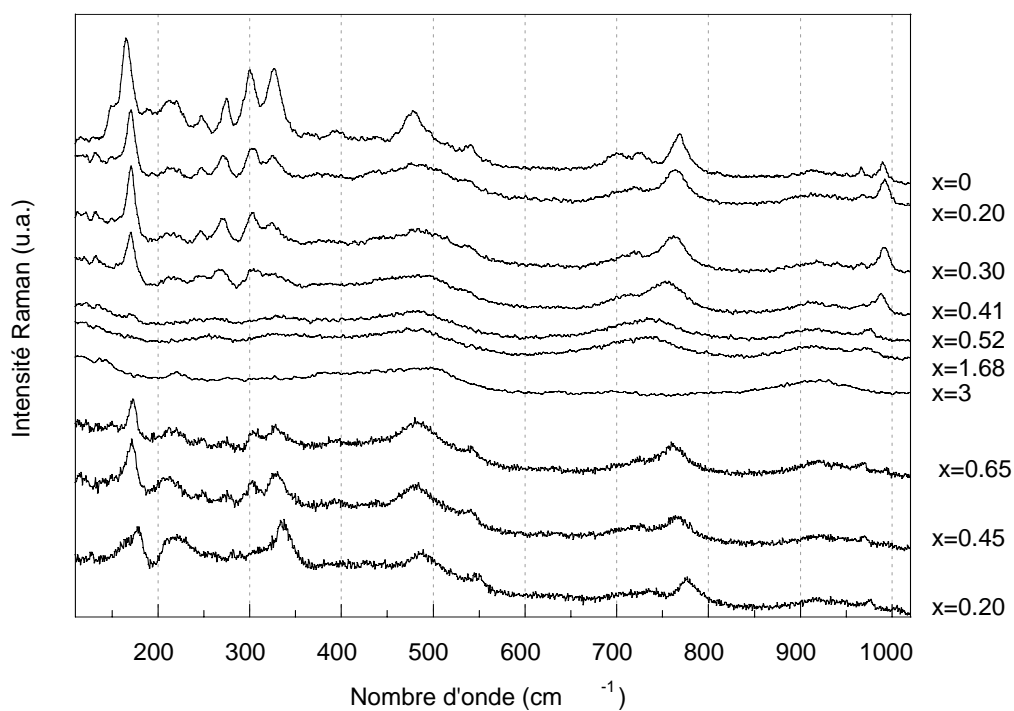


Figure C.22 : Spectres Raman de $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ enregistrés au cours d'une décharge et d'une charge. Le taux d'insertion, x , relatif à chaque spectre est indexé à droite.

4. Conclusion

Cette étude avait pour but premier de fournir des spectres Raman pour chaque phase $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ au cours de l'intercalation du lithium. Cet objectif a été atteint pour les phases α , ϵ , δ et γ . Le spectre de la phase ω - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ne peut être obtenu en raison de la symétrie cubique de la structure. Nous avons mis au point une expérience de spectroélectrochimie Raman *in-situ* fiable pour analyser les transformations d'ordre structural intervenant dans la cathode $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ au cours de la première décharge de l'accumulateur. Le mode d'élongation $\nu(\text{V-O}_A)$ s'est révélé extrêmement sensible à l'intercalation du lithium en subissant des déplacements en fréquences notables. Cependant, pour approfondir notre compréhension des spectres Raman enregistrés, il semble qu'un apport théorique à travers des simulations de la dynamique cristalline soit incontournable.

La mise au point de ce protocole expérimental pourrait permettre dans l'avenir de réaliser des cyclages à des régimes rapides pour mettre en évidence les inhomogénéités d'insertion qui pourraient apparaître au sein de la cathode composite en fonction de son épaisseur et de sa composition.

Références Bibliographiques

1. S. Selvasekarapandian and M. Vijayakumar, *Solid State Ionics*, **148**, 329 (2002).
2. A. Talledo, A. M. Andersson and C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.*, **69**, 3261 (1991).
3. B. Pecquenard, D. Gourier and N. Baffier, *Solid State Ionics*, **78**, 287 (1995).
4. C. Delmas, S. Brethes and M. Menetrier, *J. Power Sources*, **34**, 113 (1991).
5. J. M. Cocciantelli, J. P. Doumerc, M. Pouchard, M. Broussely and J. Labat, *J. Power Sources*, **34**, 103 (1991).
6. J.-M. Cocciantelli, Thèse, Université Bordeaux I (1990).
7. R. J. Cava, A. Santoro, D. W. Murphy, S. M. Zahurak, R. M. Fleming, P. Marsh and R. S. Roth, *J. Solid State Chem.*, **65**, 63 (1986).
8. H. Cognac-Auradou, Thèse, Thèse de l'université de Bordeaux I (1993).
9. L. Abello, E. Husson, Y. Repelin and G. Lucazeau, *Spectrochim. Acta*, **39A**, 641 (1983).
10. C. Julien, I. Ivanov and A. Gorenstein, *Material Science and engineering*, **B33**, 168 (1995).
11. E. Cazzanelli, G. Mariotto, S. Passerini and F. Decker, *Solid State Ionics*, **70/71**, 412 (1994).
12. E. Cazzanelli, G. Mariotto, S. Passerini and W. H. Smyrl, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **208**, 89 (1996).
13. R. Baddour-Hadjean, V. Golabkan, J. P. Pereira-Ramos, A. Mantoux and D. Lincot, *J. Raman Spectrosc.*, **33**, 631 (2002).
14. C. V. Ramana, O. M. Hussain, B. S. Naidu and P. J. Reddy, *Thin Solid Films*, **305**, 219 (1997).
15. D. W. Murphy, P. A. Christian, F. J. Disalvo and J. V. Waszczak, *Inorg. Chem.*, **18**, 2800 (1979).
16. X. Zhang and R. Frech, *Electrochim. Acta*, **42**, 475 (1997).
17. C. Naudin, C. Edwards, J. Grondin, L. Servant and J. C. Lassègues, *Journal de physique IV*, (soumis).
18. Z. V. Popovic, R. Gajic, M. J. Konstantinovic, R. Provoost, V. V. Moshchalkov, A. N. Vasil'ev, M. Isobe and Y. Ueda, *Phys. Rev. B*, **61**, 11454 (2000).
19. C. Naudin, C. Edwards, J. Grondin, L. Servant and J.-C. Lassègues, *Confocal Raman Microscopy study of the $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ cathode*, Lithium Batteries Discussions, Arcachon (2001).
20. P. André, Thèse, Ecole polytechnique de l'université de Nantes (2000).

21. E. Prouzet, C. Cartier, F. Villain and A. Tranchant, *J. Chem. Soc.: Faraday Trans.*, **92**, 103 (1996).
22. C. Cartier, A. Tranchant, M. Verdaguer, R. Messina and H. Dexpert, *Electrochim. Acta*, **35**, 889 (1990).
23. E. A. Meulenkamp, W. v. Klinken and A. R. Schlatmann, *Solid State Ionics*, **126**, 235 (1999).
24. J. M. Savariault and P. Rozier, *Physica B*, **234-236**, 97 (1997).
25. X. Zhang and R. Frech, *Electrochimica Acta*, **43**, 861 (1998).

Partie D

Partie D : Etude par spectroscopies IR et Raman de la surface du lithium et de son interface avec un électrolyte

Le lithium est le plus électroréducteur ($E^0_{/ENH} = -3,04V$) et le plus léger des métaux, propriétés qui expliquent son choix comme électrode négative dans un accumulateur. Cependant, son grand pouvoir réducteur entraîne une réactivité importante avec la plupart des molécules ce qui impose un contrôle strict de ses conditions de manipulation, depuis la première étape de préparation jusqu'au stade ultime de fonctionnement dans l'accumulateur :

1/ Le lithium pur ne peut être obtenu que par des procédés de dépôt sous ultra-vide. Au niveau industriel, bien que le laminage de feuilles de lithium soit effectué sous atmosphère contrôlée, il s'accompagne toujours de la formation d'une *couche de passivation* à la surface du métal par réaction avec des traces de H_2O , CO_2 , N_2 , etc...à l'état gazeux. Un premier problème consiste donc à déterminer la composition et l'épaisseur (nanométrique) de cette couche de passivation et à évaluer son impact sur les performances de l'électrode.

2/ Avant leur assemblage dans l'accumulateur, les feuilles de lithium doivent être transférées dans des sites de stockage qui évitent toute contamination supplémentaire. Il peut être intéressant de disposer d'un moyen de contrôle du vieillissement de ces feuilles.

3/ Il s'agit ensuite de mettre en contact le lithium avec un électrolyte et d'être en mesure de savoir si les constituants de l'électrolyte (polymère, solvant, sel) peuvent donner lieu à des réactions chimiques avec le lithium par l'intermédiaire de la couche de passivation, induisant des modifications éventuelles de cette dernière.

4/ Lors du fonctionnement de l'accumulateur, on attend de profondes modifications de l'interface lithium/électrolyte. La couche de passivation va progressivement être remplacée par du lithium natif qui induira une nouvelle réactivité vis à vis de l'électrolyte. De plus, l'électrodéposition du lithium n'est jamais parfaitement homogène, allant même jusqu'à des croissances dendritiques préjudiciables à la durée de vie du dispositif. L'étude de ces derniers phénomènes est très complexe et nécessite la prise en compte de paramètres dynamiques relatifs aux régimes de charge et de décharge [1].

Nous nous sommes surtout intéressés aux trois premiers points. Concernant le quatrième, des tentatives d'analyse « post-mortem » ont été tentées sur des accumulateurs après cyclage, mais elles se sont heurtées à des difficultés de désassemblage.

Notre but a été de développer des approches spectroscopiques *in situ* qui soient non-destructives et rapides à mettre en œuvre. Les montages conventionnels de spectroscopie IR et Raman n'ayant pas une sensibilité suffisante pour analyser la composition de couches d'épaisseur nanométrique, nous nous sommes tournés vers des techniques plus spécifiques en spectroscopie infrarouge (spectroscopie infrarouge par réflexion-absorption en modulation de polarisation - PM-IRRAS-) et en Microspectrométrie Raman Confocale (MRC). Rappelons que le lithium métallique ne possède pas de spectre de vibration et que nous serons uniquement sensibles aux molécules présentes sur sa surface.

1. Rappels bibliographiques

Les réactions du lithium avec de petites molécules « atmosphériques » telles que N₂, O₂, H₂O, CO₂, CO... ont été étudiées de longue date. Il existe, également, de très nombreuses études sur la réactivité du lithium vis à vis des principaux sels, solvants liquides ou polymères utilisés dans les accumulateurs. Toutes ces interactions révèlent une grande diversité de situations et de très nombreux mécanismes ont été proposés.

1.1. Quelques aspects de la réactivité lithium-gaz

L'interaction du lithium avec de petites molécules présentes dans l'atmosphère telles que N₂, O₂, H₂O, CO₂ et CO a déjà été étudiée dans de multiples conditions:

Zhuang *et coll.* [2, 3] ont, par spectroscopie photoélectronique (XPS), suivi les étapes de réaction de H₂O, CO₂ ou de molécules de solvants organiques condensées sur une surface de lithium propre en fonction de la température et sous un vide primaire. L'eau déposée sur la surface de lithium natif à 160 K génère du LiOH pur qui se convertit lentement en Li₂O. Après chauffage à 240 K, la couche de LiOH est totalement transformée en Li₂O. En ce qui concerne le gaz carbonique, celui-ci est tout d'abord adsorbé sur le lithium propre à 120 K sous les formes CO₃²⁻, CO₂ et CO. A partir de 180 K ces espèces commencent à se décomposer via les réactions :



A 320 K, les produits principaux sont O^{2-} et du carbone élémentaire avec une faible quantité de CO_3^{2-} .

Manceron *et coll.* [4] ont étudié par spectroscopie IR la réactivité en matrice d'argon solide de CO avec le lithium. Ils ont pu mettre en évidence des complexes du type Li_2CO , Li_3CO , $Li_2(CO)_2$ qui, par photoexcitation, forment de l'acétylène diolate de dilithium $Li-O-C\equiv C-O-Li$ et peut être d'autres espèces dérivées telles que $Li-O-C=C=O$ et $LiOLiC=C=O$.

En ce qui concerne les feuilles de lithium industrielles, les espèces telles que Li_2O , Li_2CO_3 ou $LiOH$ peuvent facilement être formées sur la surface. Quelques études ont montré que l'efficacité en cyclage de l'électrode de Lithium est améliorée lorsque l'électrolyte contient du CO_2 [5]. La présence de CO_2 entraîne la formation d'une couche de Li_2CO_3 à la surface du métal. On attribue à celle-ci l'amélioration de l'efficacité en cyclage et les feuilles de lithium sont parfois soumises à une atmosphère contrôlée de CO_2 afin de constituer une couche de Li_2CO_3 à la surface du métal. Des études systématiques ont été entreprises pour déterminer la composition chimique exacte de cette couche de passivation. Kasahara *et coll.*[6] ont analysé par ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) et diffraction des rayons X des feuilles de lithium présentant différents états de ternissement. Ils concluent que la coloration de ces films est causée par des effets optiques dus à des couches très fines d'oxyde de lithium formées à la surface du métal. Une étude menée par Shiraishi *et coll.*[7] sur deux types de lithium provenant de fournisseurs différents montre que ces feuilles présentent le même type de dégradation : une couche de Li_2O (100 à 1000Å suivant l'histoire de l'échantillon) recouverte d'un film de Li_2CO_3 / $LiOH$ moins épais (30 à 100 Å).

1.2. Réactivité à l'interface lithium/électrolyte

Au-delà de la première couche de passivation due à la réaction du lithium avec des traces de gaz, les caractéristiques physico-chimiques de la deuxième couche de passivation qui se forme à l'interface lithium/électrolyte (Solid Electrolyte Interface) sont encore mal connues et très liées au couple solvant-sel qui compose l'électrolyte. Ici, nous aborderons uniquement le cas de l'interface entre le lithium et un électrolyte polymère à base de polyéther.

Une étude par spectroscopie Infrarouge de la surface du lithium a été menée par Aurbach et Granot [8] dans le cas de l'interface Lithium / Polyether. Ces auteurs utilisent le système modèle $Li / CH_3(OCH_2CH_2)_2OCH_3$ où le diéthylène glycol-diméthyl éther

(communément appelé diglyme), est susceptible de mimer le comportement d'un poly(oxyde d'éthylène) de masse molaire élevée vis à vis de l'interface métallique. La technique IR en réflexion à angle rasant (75° par rapport à la normale à la surface) sur la surface du lithium permet d'enregistrer les spectres de films minces de diglyme à la surface du métal afin de mettre en évidence les espèces formées à l'interface. Ces auteurs ont ainsi montré qu'à température ambiante le diglyme se décompose à la surface du Lithium pour donner à la fois LiOCH_3 et $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OLi}$. Les spectres sont enregistrés quelques jours ou quelques semaines après la mise en contact, mais aucune étude systématique de la cinétique de croissance n'a été proposée. De plus, le lithium commercial est préalablement gratté pour éliminer la couche de passivation ce qui a pour effet d'augmenter la réactivité du métal vis à vis du solvant ou de l'électrolyte.

Une autre équipe [9] a pu préparer des films POE- LiCF_3SO_3 d'épaisseur $1\mu\text{m}$ et mener ainsi, à température ambiante, une étude de l'interface Li/ POE- LiCF_3SO_3 par IR en réflexion totale atténuée (ATR-FTIR). Ils arrivent aux mêmes conclusions que Aurbach *et coll.* en mettant en évidence la formation de LiOCH_3 et de composés du type Li-O-R et Li-O-R-O-Li (où R est un alkyl). Ce travail suit la cinétique de dégradation à l'interface et suggère une dégradation de l'anion en 15mn entraînant la rupture de chaînes POE. La formation de Li-O-R n'est observée que plus tard (significative après 21h) et la cinétique de dégradation atteint un plateau après 2 jours.

2. Partie expérimentale

Dans ce contexte, nous avons choisi de travailler de manière systématique avec des feuilles de lithium industrielles. Nous avons caractérisé la nature des espèces présentes à la surface de ces films par deux techniques de spectroscopie IR (PM-IRRAS) et Raman (MRC). Nous avons ensuite examiné l'évolution de l'état de surface du lithium mis en contact avec un électrolyte du type Li/glyme-LiTFSI.

2.1. Nature des échantillons étudiés

Les feuilles de lithium étudiées proviennent des sociétés H et K. Les feuilles H ont été extrudées dans une atmosphère Ar + CO₂ (quelques milliers de ppm) alors que les feuilles K ont été extrudées sous argon pur et plus rapidement que les précédentes. Dans les deux cas les feuilles sont d'abord extrudées sous 100 μm . Une deuxième extrusion permet ensuite de réduire l'épaisseur des feuilles à 50 μm .

Le Tableau D.1 récapitule l'origine, l'épaisseur et le conditionnement des échantillons que nous avons étudiés. Les échantillons indexés par la lettre **d** ont été exposés à l'atmosphère d'une salle anhydre (environ 500 ppm d'eau) et ceux indexés par la lettre **i** ont été conservés en boîte à gants sous argon. Au laboratoire, ces feuilles sont conservées en boîte à gants sous atmosphère d'Argon (4ppm d'O₂).

Fournisseur	Epaisseur (μm)	Exposé en salle sèche	Initial
H	100	H100d	H100i
K	100	K100d	K100i
	50	K50d	K50i

Tableau D.1 : Identification des six types de lithium industriels analysés.

2.2. La Microspectroscopie Raman Confocale (MRC)

La MRC permet de réaliser une analyse locale de la surface (surface d'échantillonnage de quelques micromètres carrés) avec, dans le meilleur des cas, un temps d'acquisition des spectres de l'ordre de la seconde. Cependant, la détection de couches submicroniques reste difficile.

Pratiquement, il est nécessaire de diminuer la puissance du laser au niveau de l'échantillon à quelques centaines de μW pour éviter les problèmes d'échauffement local que nous évoquerons par la suite. Ainsi, pour $\lambda_0 = 514 \text{ nm}$ et une puissance de 10mW , nous avons constaté que le lithium pouvait fondre localement (point de fusion de Li : 180°C). Ce problème peut être transformé en avantage si l'on veut étudier certains produits de dégradation sous irradiation laser.

La Figure D.1 représente la cellule Raman que nous avons conçue pour mener ces études. Elle est positionnée sur la table mobile du microspectromètre Raman et le faisceau laser tombe verticalement sur la surface de l'échantillon après avoir traversé une fenêtre de verre de $150\mu\text{m}$ d'épaisseur. La chambre de l'échantillon peut être maintenue sous vide grâce aux connections étanches reliées à une pompe à vide, ou bien elle peut être remplie par une atmosphère gazeuse de composition contrôlée afin d'étudier les interactions molécules-gaz.

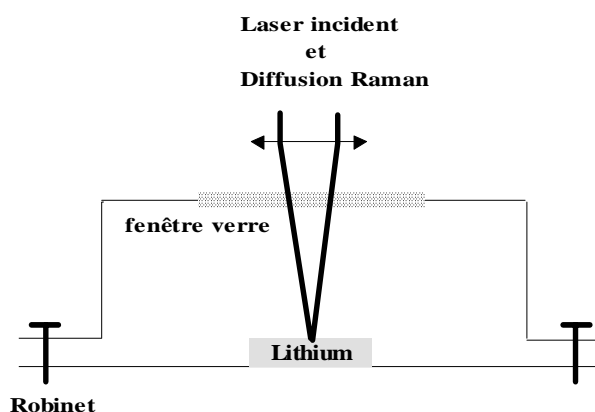


Figure D.1 : Représentation schématique de la cellule utilisée pour l'analyse de la surface du lithium en Microspectrométrie Raman Confocale (MRC).

2.3. La spectroscopie IR de réflexion-absorption en modulation de polarisation (PM-IRRAS)

La spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption (IRRAS) utilisant une lumière dont la polarisation est rapidement modulée entre les composantes s et p (Polarization Modulation-IRRAS) permet, sous incidence rasante (75° par rapport à la normale à la surface de l'échantillon) d'enregistrer le spectre IR de couches organiques ou inorganiques ultra-minces (monomoléculaires dans le meilleur des cas) à la surface d'un métal (Figure D.2). Cette détectivité très élevée provient de la forte interaction de la composante p du champ électrique (dans le plan d'incidence du faisceau IR sur la surface métallique) avec les espèces en surface

alors que la composante s (perpendiculaire au plan d'incidence) n'interagit pratiquement pas avec celles-ci. Le signal de réflectivité différentielle $\Delta R/R = (R_p - R_s)/(R_p + R_s)$ permet la comparaison permanente de R_p et R_s (où R_s et R_p sont, respectivement, les réflectivités du faisceau IR polarisé s et p) ce qui élimine toutes les absorptions isotropes externes (vapeur d'eau, CO_2), de minimiser les fluctuations de la fonction d'appareil, et donc finalement de privilégier la réponse anisotrope de la surface où $R_p \gg R_s$ [10]. Le fait que l'interaction prédominante avec la surface se fasse par la composante p, entraîne une exaltation des absorptions correspondant à des moments de transition normaux à cette surface. Si les espèces de surface sont identifiées et que l'on peut décrire leurs divers moments de transition dans le référentiel moléculaire, il devient possible de situer ce référentiel moléculaire par rapport à un référentiel lié à la surface. En d'autres termes, il devient possible de déterminer l'orientation des ions ou molécules par rapport à la surface.

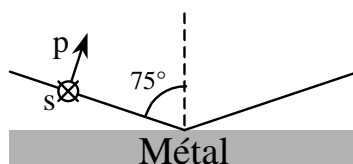


Figure D.2 : Schéma de réflexion du faisceau IR à la surface du métal dans le plan d'incidence. Orientation des polarisations s et p.

Un niveau d'information supérieur peut être atteint si les constantes optiques (n , k) de la couche et du substrat (ou simplement la fréquence plasmon du substrat ω_p dans le cas d'un métal) sont connues. Buffeteau et Desbat [11] ont développé au laboratoire un logiciel (Multicouche) qui permet de déterminer à la fois l'épaisseur de la couche et l'orientation moyenne des groupements polaires d'une molécule. Dans le cas d'une couche de carbonate sur un métal, les considérations précédentes sont illustrées en annexe 2.

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre FT-IR Nexus (Nicolet) piloté par le logiciel OMNIC. La fréquence de modulation de la source est de 1500 à 2000 cm^{-1} . Le détecteur permet d'enregistrer les spectres dans la gamme [800-4000] cm^{-1} . La résolution spectrale est de 4 cm^{-1} et l'aire de la surface sondée de l'ordre de 1 cm^2 .

La Figure D.3 représente la cellule étanche que nous avons développée pour l'étude par spectroscopie PM-IRRAS de la surface du lithium. Deux avant-faces de Séléniure de Zinc, positionnées perpendiculairement au trajet du faisceau et inclinées de 75° par rapport à la surface de l'échantillon, permettent le passage du faisceau IR dans les meilleures conditions

signal/bruit. Deux robinets permettent d'évacuer ou de remplir la chambre de l'échantillon avec un gaz de composition fixée.

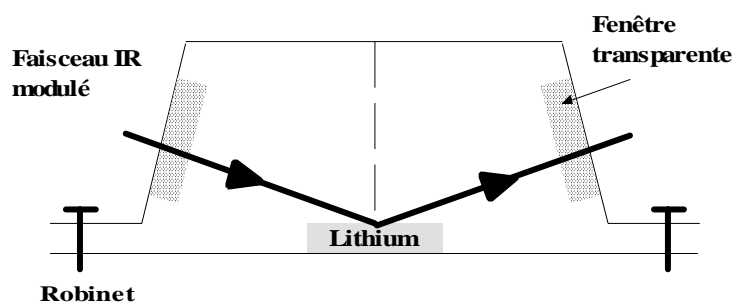


Figure D.3 : Représentation schématique des cellules étanches utilisées pour analyser la surface du lithium en PM-IRRAS où le plan d'incidence est le plan de la feuille.

3. Analyse de la surface du lithium en spectroscopie PM-IRRAS

3.1. Nature et épaisseur de la couche de passivation

Les spectres PM-IRRAS de la surface des six feuilles de lithium étudiées sont présentés en Figure D.4. Ils sont caractérisés par les absorptions caractéristiques (explicitées en Annexe 2) du carbonate de lithium à 880 cm^{-1} (ν_2) et dans le massif centré à 1500 cm^{-1} (ν_3). Des traces d'hydroxyde de lithium LiOH sont détectables (bande $\nu(\text{OH})$ à 3670 cm^{-1} non représentée à la Figure D.4)

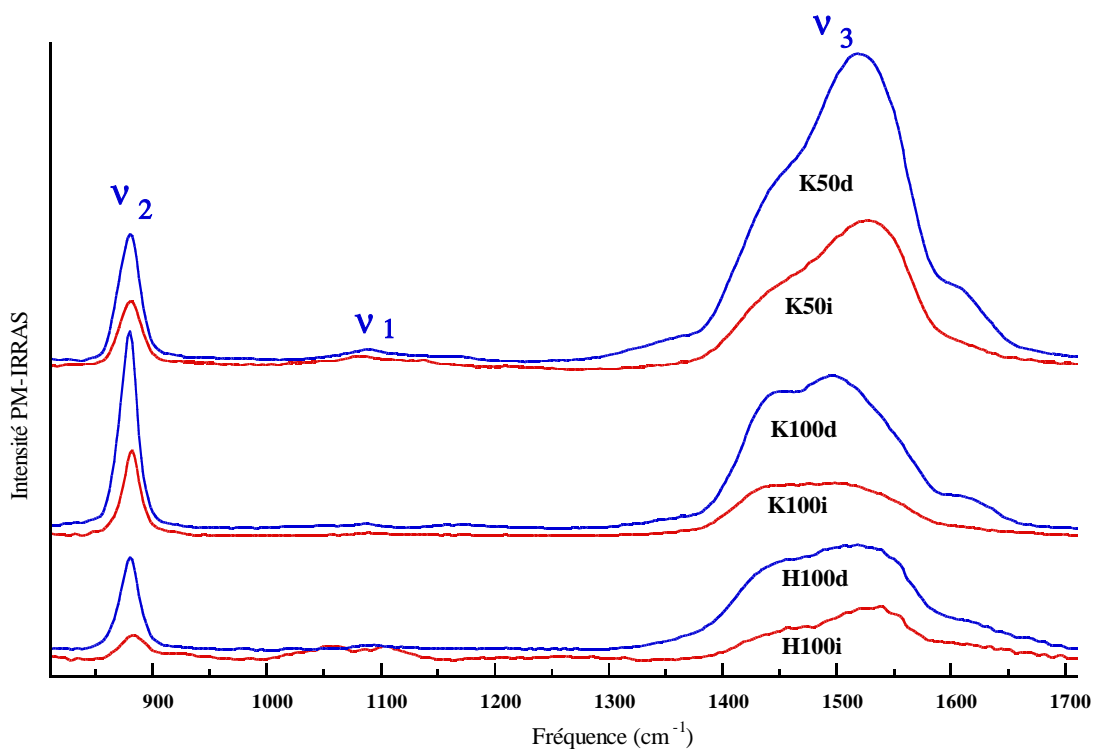


Figure D.4 : Spectres PM-IRRAS sous atmosphère d'Argon des six types de feuilles de Lithium étudiées.

Les raies centrées à 1454 et 1530 cm^{-1} qui composent le massif ν_3 peuvent correspondre respectivement aux composantes TO et LO de ce mode (Composantes transverses optique et longitudinales optiques). Par contre, l'épaule à 1625 cm^{-1} paraît située à une fréquence trop élevée pour correspondre à un carbonate. La bande ν_2 à 880 cm^{-1} ne révèle pas d'éclatement TO/LO. La largeur de toutes ces absorptions est beaucoup plus importante que pour un cristal, ce qui est l'indication d'un état mal organisé de la couche de Li_2CO_3 .

Une comparaison qualitative de l'intensité de ces spectres suggère que l'épaisseur de la couche de carbonate apparaît systématiquement plus importante dans le cas d'une feuille de lithium exposée à l'atmosphère d'une salle anhydre (d) que pour la même feuille non exposée (i). De plus, les lithium K100i et H100i semblent moins affectés que le lithium K50i, ce qui est justifié par le processus de fabrication dans lequel les feuilles K50 sont préparées à partir d'un deuxième laminage des feuilles K100 et sont donc susceptibles d'être passivées une deuxième fois.

Afin d'évaluer l'épaisseur de la couche de passivation, nous avons entrepris une simulation numérique des spectres PM-IRRAS. Pour cela, suivant l'approche de Buffeteau et Desbat, nous avons utilisé les constantes optiques de la calcite (à défaut de connaître celles du carbonate de lithium) et attribué à chaque bande une largeur à mi hauteur semblable à la largeur expérimentale (l'origine de cet élargissement doit être cherché dans la distribution d'orientation des groupements carbonates au sein de la couche et dans la perturbation des différents modes de vibration causé par le désordre structural).

Une simulation a été menée pour chacun des lithium. Le résultat de la simulation du spectre PM-IRRAS de l'échantillon H100d est reporté Figure D.5 et montre une bonne adéquation des fréquences et des intensités entre le spectre simulé et le spectre expérimental. Les estimations conduisent à une épaisseur de Li_2CO_3 variant de 45Å à 200Å selon l'échantillon comme l'indique le Tableau D.2.

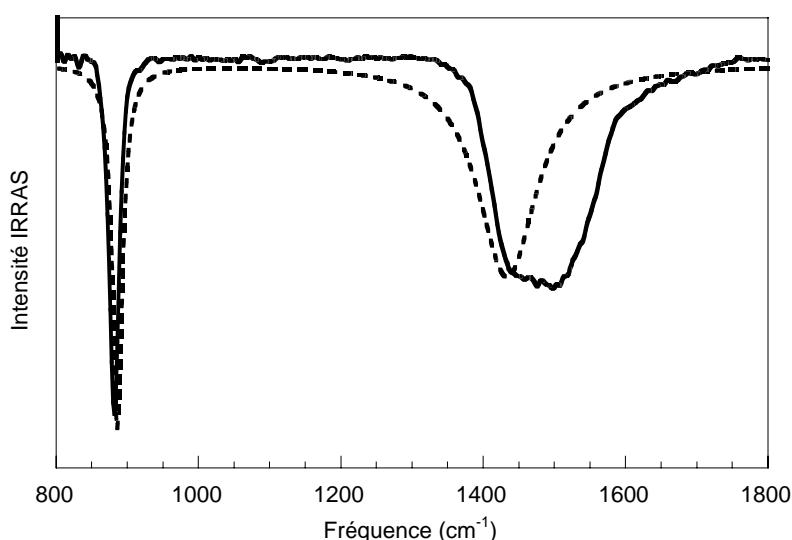


Figure D.5 : Superposition du spectre expérimental de la surface du lithium H100i (trait plein) et du spectre simulé optimisé avec une épaisseur de couche de 75Å et une orientation moyenne de 25° (pointillés).

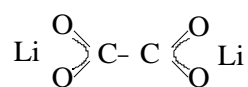
Echantillon	Epaisseur de Li ₂ CO ₃ (Å)	Orientation moyenne (°)
H100i	75	25
H100d	200	30
K100i	45	45
K100d	95	35
K50i	100	42
K50d	200	42

Tableau D.2 : Estimation de l'épaisseur et de l'orientation moyenne du moment dipolaire de CO₃²⁻ par rapport à la surface du lithium par simulation des spectres PM-IRRAS à l'aide du logiciel Multicouche.

3.2. Exposition du lithium à CO₂

La présence de carbonates résulte *a priori* de la réaction de CO₂ atmosphérique avec le lithium lors de la phase d'extrusion des feuilles. Nous avons tenté de faire croître l'épaisseur de ce film de carbonate en exposant deux types de feuilles de lithium (K100d et H100d) à une pression contrôlée de CO₂ pendant quelques heures. Cette expérience est réalisée dans la cellule d'analyse PM-IRRAS et nous permet d'enregistrer des spectres au cours du temps. La Figure D.6 résume les résultats obtenus : une très légère augmentation de l'intensité du signal des carbonates est observée, elle correspond à une augmentation de l'épaisseur moyenne du film de 2 à 5 Å. En outre, une épaule apparaît à 1635 cm⁻¹ et à 1375 cm⁻¹ sans que nous puissions distinguer d'autres modifications significatives dans le spectre.

Nous pourrions attribuer ces bandes à des élongations asymétriques des liaisons C-O dans les groupes (O-C-O) d'un oxalate Li₂C₂O₄ :

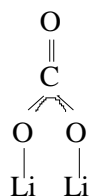


En effet, les résultats d'une étude antérieure sur une poudre d'oxalate de lithium [12] montrent que ces absorptions sont les plus intenses du spectre infrarouge de cette espèce et se situent à 1657 cm⁻¹ et 1333 cm⁻¹. Dans ce cas, une troisième raie caractéristique de Li₂C₂O₄ devrait être observée à 775 cm⁻¹ qui correspond à un mode de déformation des groupes (O-C-O). Afin de trancher sur cette attribution, nous avons utilisé un détecteur dont la gamme spectrale s'étend jusqu'à 650 cm⁻¹ et renouvelé l'expérience sous CO₂ (Figure D.7). Nous remarquons tout d'abord une raie à 720 cm⁻¹ sur la surface initiale du lithium correspondant au mode ν₄ de déformation du carbonate dans Li₂CO₃ ou attribuée à l'espèce Li₂O [13]. Après

19 heures d'exposition à CO₂, l'intensité de cette raie a diminué tandis que, comme nous l'avons déjà souligné dans la Figure D.6, une raie à 1630 cm⁻¹ croît et un épaulement apparaît vers 1375 cm⁻¹. Des traces de LiOH (3677cm⁻¹) persistent à la surface du lithium tout au long de l'expérience. Cependant aucune raie ne semble émerger vers 775cm⁻¹, ce qui tend à exclure l'hypothèse de la formation de Li₂C₂O₄.

Une autre hypothèse consiste à envisager la formation d'hydrogénocarbonates à la surface en présence de traces d'eau dans le montage. Nous n'avons pas pu réaliser le spectre IR de l'hydrogénocarbonate de lithium car celui-ci ne peut pas être isolé sous forme solide [14]. Nous savons cependant que la formation de HCO₃⁻ impliquerait la présence de raies vers 1600-1650 cm⁻¹ et 1050 cm⁻¹ (ν(C=O) symétrique et asymétrique) [15].

La formation de carbonato complexes, correspondant à des complexes Li₂CO₃ isolés et adsorbés sur la surface avec une coordination particulière, peut être envisagée. Une coordination du type « bridging » : O=C(-O-Li)₂ :



implique un éclatement du mode ν₃ (ν(C=O) à 1460cm⁻¹) de l'ordre de 300 cm⁻¹ avec des raies attendues vers 1350 cm⁻¹ et 1650 cm⁻¹ [16] [17]. Une autre configuration serait une coordination unidentale avec le premier lithium et bidentale avec le second: Li-O-COOLi . La nature de ces complexes se rapproche néanmoins beaucoup de l'hypothèse Li₂C₂O₄ précédemment évoquée.

En conclusion, l'exposition du lithium à CO₂ n'augmente pas beaucoup l'épaisseur de la couche native de carbonate mais provoque l'apparition d'espèces carbonatées particulières et sans doute métastables.

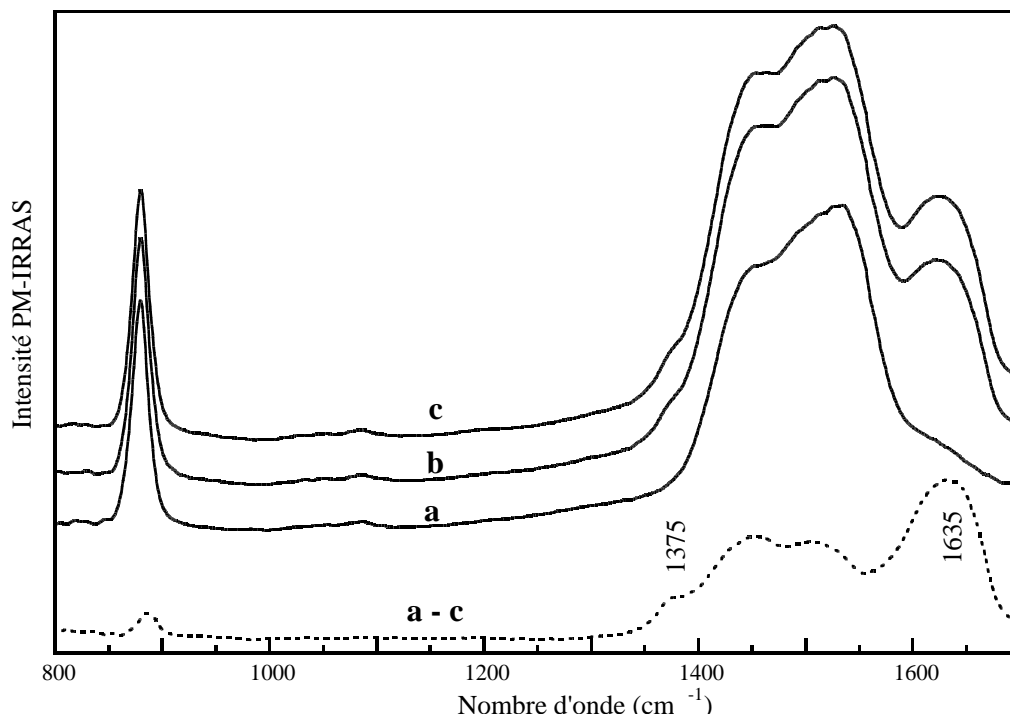


Figure D.6 : Evolution du spectre PM-IRRAS de la surface du lithium K100d exposé à une atmosphère de CO₂ (P= 1atm). (a) spectre initial, (b) après 3h, (c) après 5h et différence (a-c) (pointillés).

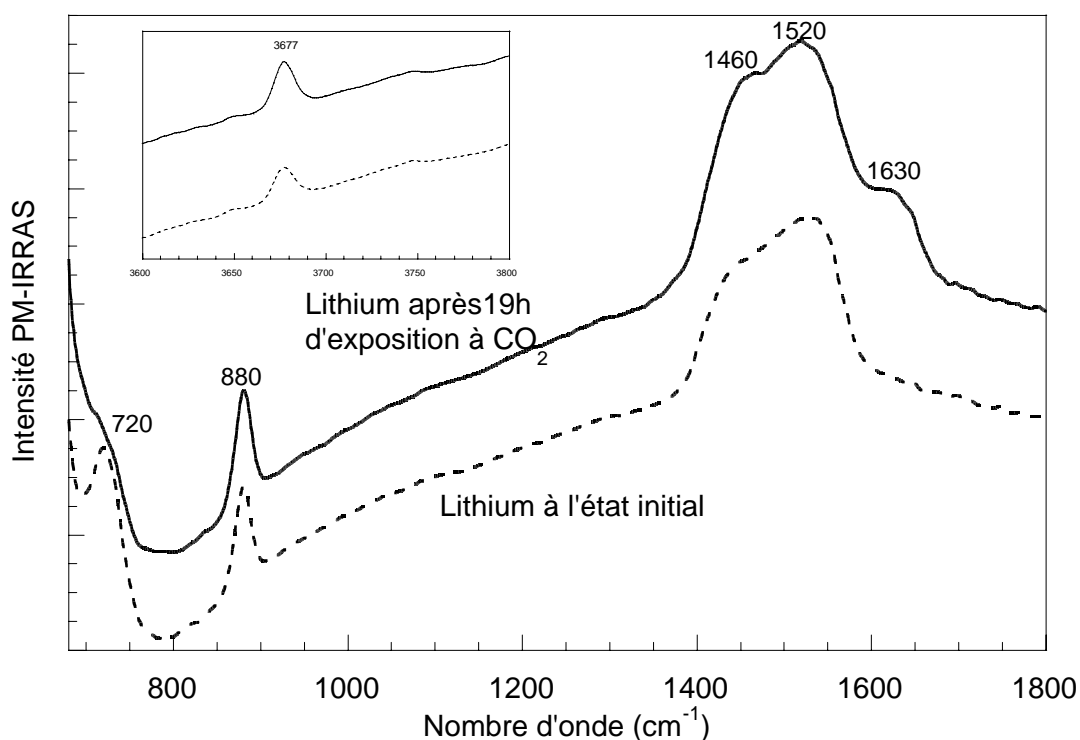


Figure D.7 : Extension du spectre PM-IRRAS au domaine 700-800 cm⁻¹. Spectres de la surface du lithium K100d initial et après 19h sous atmosphère de CO₂. La région des ν(OH) est représentée en insert.

4. Analyse de la surface du lithium par Microspectrométrie Raman Confocale

4.1. Spectre Raman de la surface du lithium : influence des conditions opératoires

Lors des premières analyses Raman, nous avons observé, à l'issue de l'enregistrement de chaque spectre, l'apparition d'un impact circulaire noir au point de focalisation du laser. La concentration de la puissance du laser (maximum 10mW) sur une surface de quelques μm^2 semble suffisante pour provoquer la dégradation de certaines espèces présentes sur le métal. Cette dégradation, visible au microscope optique, est également observée sur le spectre Raman avec l'apparition d'une raie vers 1850 cm^{-1} de largeur à mi-hauteur $\sim 50\text{ cm}^{-1}$.

Nous avons tenté d'obtenir le spectre des espèces qui sont à l'origine des produits de détérioration. Les précautions prises consistent à diminuer la puissance du laser à l'aide de filtres ainsi que le temps d'exposition de l'échantillon au rayonnement et/ou à augmenter la surface du point de focalisation du laser pour diminuer la puissance surfacique. Nous avons également modifié la longueur d'onde du laser (480, 514, 632, 700 nm) pour vérifier que la dégradation n'est pas générée à une longueur d'onde spécifique. Malgré toutes ces précautions, la détérioration des espèces de surface intervient alors que les conditions limites de détection en spectroscopie Raman ne sont pas rassemblées : il ne nous est pas possible d'enregistrer un spectre Raman de la surface du lithium sans provoquer de dégradation (impact noir au microscope optique et raie Raman à 1850 cm^{-1}).

Afin d'établir que la raie observée vers 1850 cm^{-1} est effectivement le résultat de la dégradation d'espèces de surface, nous avons réalisé deux expériences. Dans une première expérience, les spectres sont enregistrés à l'interface entre une feuille de lithium et un film de POE-LiTFSI d'épaisseur $50\mu\text{m}$. Cet échantillon laminé nous a été fourni par Bolloré Technologies. Pour situer l'interface, nous pouvons nous placer à la surface du polymère et enregistrer des spectres en profondeur par pas de $4\mu\text{m}$. Nous avons reporté en Figure D.8 le résultat de cette expérience. L'interface semble se situer à environ $36\mu\text{m}$ de profondeur lorsque l'intensité de la raie à 1850 cm^{-1} atteint son maximum. Cette valeur doit être corrigée du phénomène de réfraction à l'interface entre l'air ($n=1$) et le polymère ($n\approx 1,5$) par l'indice du milieu traversé, soit : $36 \times 1,5 = 54\mu\text{m}$, valeur qui est en accord avec l'épaisseur annoncée par Bolloré. Le signal Raman de POE, par exemple le massif des vibrations de déformation $\delta(\text{CH}_2)$ à 1480 cm^{-1} , servira de référence.

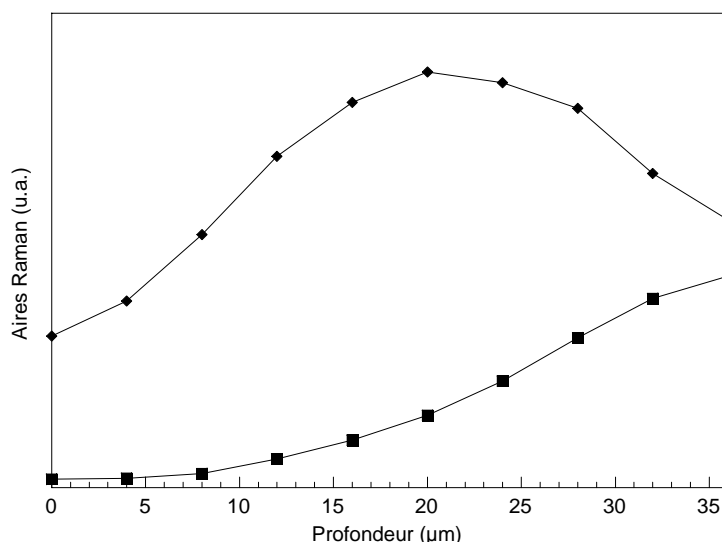


Figure D.8 : Evolution des aires d'une raie caractéristique de POE, $\nu(\text{CH})$ (◆) et de la raie à 1850cm^{-1} (■) en fonction de la profondeur d'analyse (valeur non corrigée du phénomène de réfraction). $\lambda_0=632\text{nm}$, obj $\times 50$ (O.N. 0,75).

Une série de spectres a ensuite été enregistrée à l'interface en fonction de la puissance d'irradiation du laser (Figure D.9). Les résultats de l'expérience montrent que lorsque la puissance est trop faible aucun signal n'est détecté. A une puissance seuil, le signal du POE (1480cm^{-1}) et la raie à 1850cm^{-1} apparaissent simultanément. A des puissances supérieures, l'aire de la raie à 1850cm^{-1} augmente plus vite que celle du POE ce qui confirme que la proportion du produit de dégradation croît en fonction de la puissance et/ou du temps d'exposition.

Au cours d'une seconde expérience, des spectres sont enregistrés à l'interface Lithium / POE-LiTFSI en fonction du temps et à la puissance seuil. L'aire de la raie du POE à 1480cm^{-1} reste stable au cours du temps, en revanche celle de la bande observée vers 1850cm^{-1} augmente. La Figure D.10 résume l'évolution observée : le rapport des aires de la bande à 1850cm^{-1} sur la bande du POE à 1480cm^{-1} croît tout d'abord régulièrement pendant quinze minutes pour finalement se stabiliser. Ceci suggère qu'un produit est généré par un processus de dégradation d'espèces présentes à la surface du lithium et que sa proportion augmente rapidement sous l'irradiation du laser et s'interrompt après épuisement du réactif.

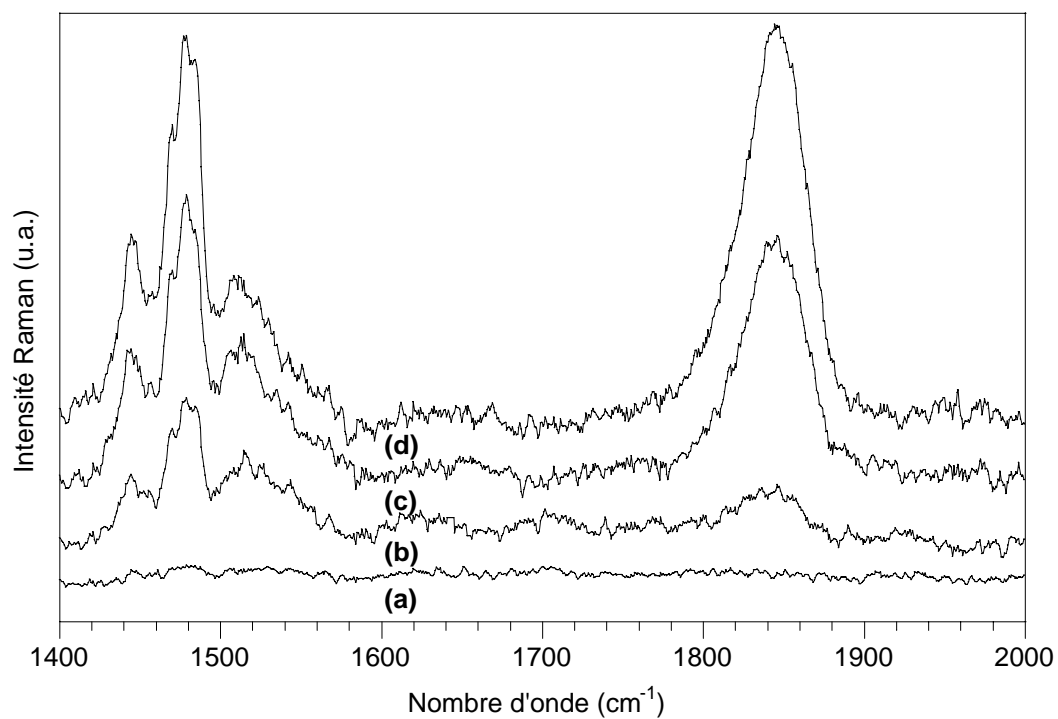


Figure D.9 : Spectres enregistrés à l'interface entre une feuille de lithium et un film de POE-LiTFSI. $\lambda_0=632\text{nm}$, objectif x50 (Ouverture Numérique=0,75), temps d'acquisition 60s avec une puissance de 0.5mW (a), 1mW (b), 1.7mW (c) et 3.3mW (d).

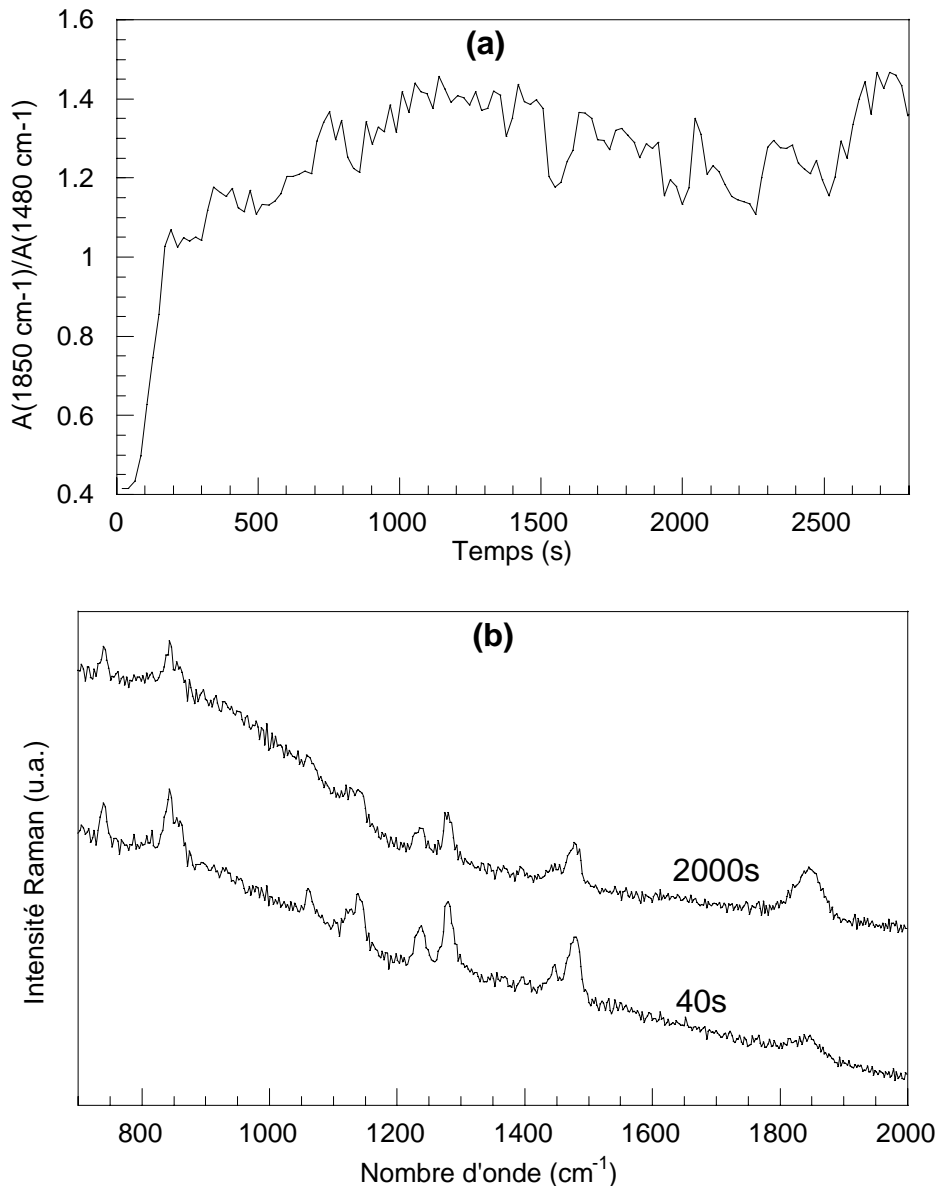


Figure D.10 : (a) Evolution du rapport de l'aire de la raie située à 1850cm^{-1} sur l'aire de la raie caractéristique de POE (1480cm^{-1}). $\lambda_0=632\text{nm}$, objectif $\times 50$ ($O.N.=0,75$), 1mW , temps d'acquisition 20s . (b) spectres enregistrés à 40s et 2000s .

4.2. Origine de la bande à 1850cm^{-1}

Il s'avère donc que la bande à 1850cm^{-1} provient d'un produit de dégradation issu de l'impact du faisceau laser sur une mince couche initialement présente à la surface du lithium. D'après les résultats IR, cette couche initiale est essentiellement constituée de Li_2CO_3 et de Li_2O mais nous avons vu que la présence en surface d'autres espèces carbonatées telles que LiHCO_3 ou $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ n'est pas à exclure. Nous pouvons constater en Figure D.11 que les

spectres Raman de référence de ces divers composés différent de celui de la surface du lithium.

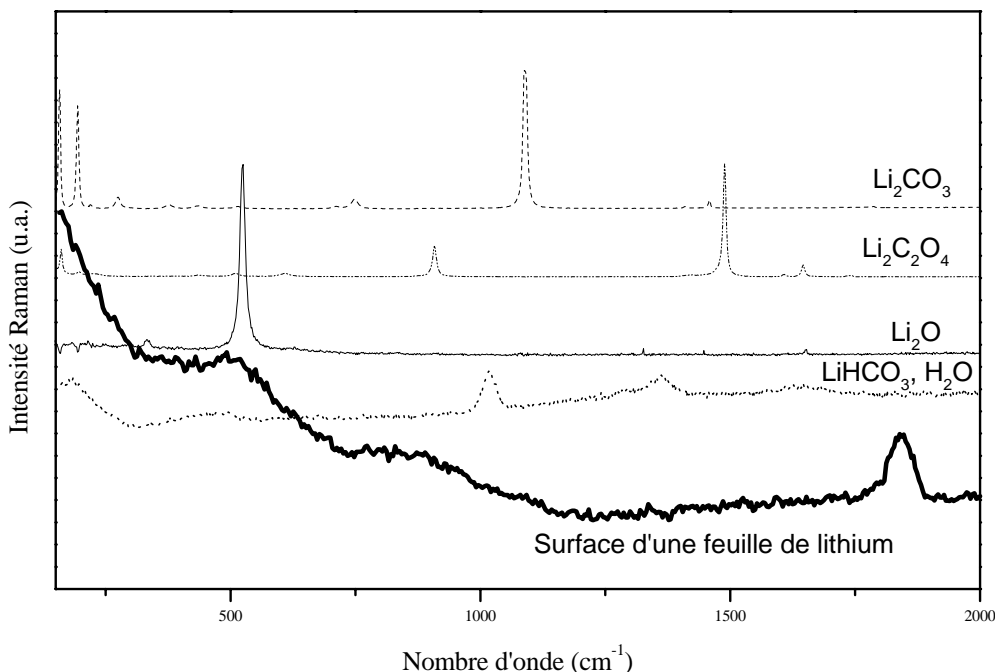


Figure D.11 : Spectres Raman de référence d'espèces constituant des pollutions pouvant être observées sur la surface du Lithium et, en trait gras, spectre caractéristique de la surface d'une feuille de lithium.

La fréquence de vibration du mode à 1850cm^{-1} est trop élevée pour correspondre à un vibreur de type C=O ou C=C, mais elle pourrait correspondre à un vibreur de type C≡C. Afin d'étudier cette hypothèse, nous avons enregistré le spectre Raman du carbure de lithium Li_2C_2 (Figure D.12). Ce dernier a été préparé au Centre de Datation au Radio Carbone (CRDC, Lyon) en chauffant à 600°C un réacteur contenant le lithium et CO_2 gazeux, selon la réaction :



Le spectre du carbure de lithium, Li_2C_2 , présente effectivement une raie très intense et très fine (largeur à mi-hauteur = 4 cm^{-1}) à 1874cm^{-1} . La raie de très faible intensité qui apparaît à 1843cm^{-1} correspond à la présence naturelle de l'isotope C^{13} . En effet, la fréquence de la vibration d'élongation $\nu(\text{C}^{12}\equiv\text{C}^{13})$ est attendue à $1843,5\text{cm}^{-1}$ sur la base de $\nu(\text{C}^{12}\equiv\text{C}^{12}) = 1874\text{cm}^{-1}$. La raie observée à la surface du lithium est beaucoup plus large et située à une fréquence légèrement plus basse que celle du composé Li_2C_2 analysé. Cette différence peut

caractériser la molécule linéaire $\text{Li-C}\equiv\text{C-Li}$ non organisée sur la surface par rapport à Li_2C_2 solide issu de la synthèse à très haute température. Il est donc très vraisemblable que la bande à 1850 cm^{-1} résulte de la transformation sous l'impact du laser d'espèces carbonatées en carbure de lithium selon :

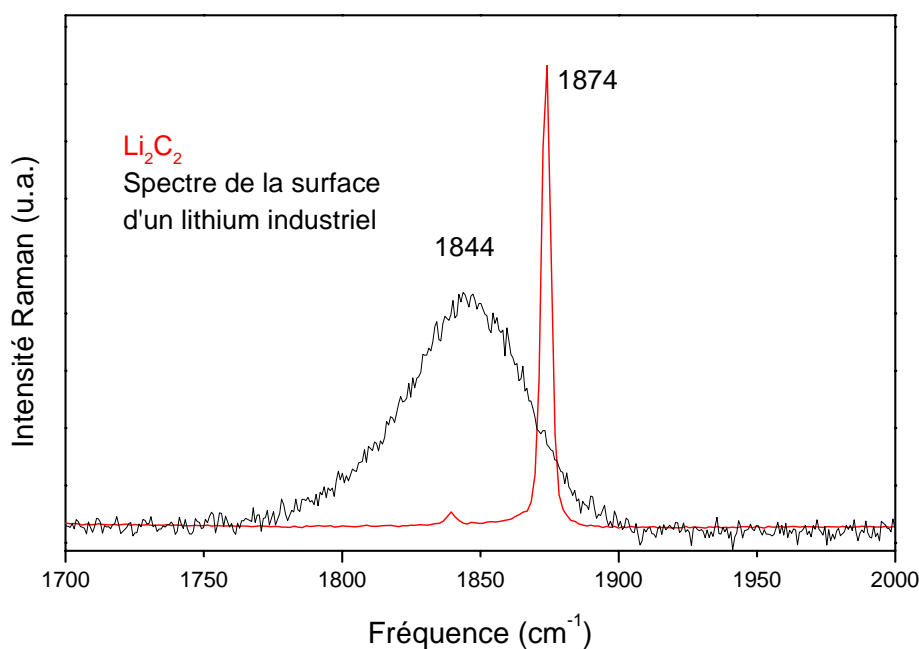
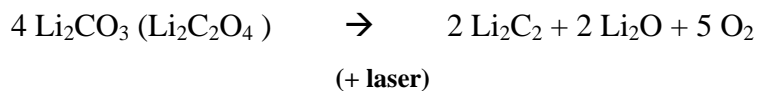


Figure D.12 : Spectre Raman de Li_2C_2 et spectre caractéristique de la surface d'un lithium commercial.

Curieusement, une couche épaisse de $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{LiOH}$ formée par exposition du lithium à l'air ambiant n'est pas dégradée pour des puissances de laser équivalentes à celles utilisées précédemment. Cela semble indiquer qu'une couche épaisse se comporte comme un isolant thermique et que la dégradation sous le laser implique une couche nanométrique à la surface du lithium.

4.3. Etude systématique des six échantillons

Munis des informations précédentes, nous avons abordé une étude systématique en MRC des six échantillons de lithium commerciaux en utilisant dans chaque cas une même puissance de laser, un même objectif et un même temps d'acquisition. Chaque analyse Raman

entraîne l'apparition d'un point d'impact noir du laser sur la surface métallique. Les spectres comportent la bande à 1850cm^{-1} et un large massif entre 700 et 300 cm^{-1} qui provient d'espèces Li_2O et Li_3N amorphes [18]p.158. Pour un même échantillon, l'analyse a été effectuée en plusieurs points. Les résultats pour le lithium K100d, reportés à titre d'exemple sur la Figure D.13, sont représentatifs de l'ensemble des mesures : l'intensité des spectres varie beaucoup d'un point à un autre. Bien que l'information obtenue soit très indirecte puisque résultant d'une dégradation sous le laser, on peut cependant affirmer que la couche de passivation est très inhomogène.

Nous avons donc effectué une moyenne des spectres Raman enregistrés en 9 points pour chaque échantillon afin de comparer leurs réponses. Les résultats donnés en Figure D.14 conduisent à une classification (basée sur l'intensité du signal Raman) qui est semblable à celle obtenue en PM-IRRAS à partir de l'épaisseur des couches de carbonates.

en PM-IRRAS : H100d-K50d > K100D-K50i > H100i > K100i

en MRC : K100D > H100D > K50D > H100i > K50i > K100i

On remarquera que la couche de passivation la plus mince est observée pour le lithium K100i qui s'est justement avéré donner les meilleurs résultats lors du cyclage en accumulateur.

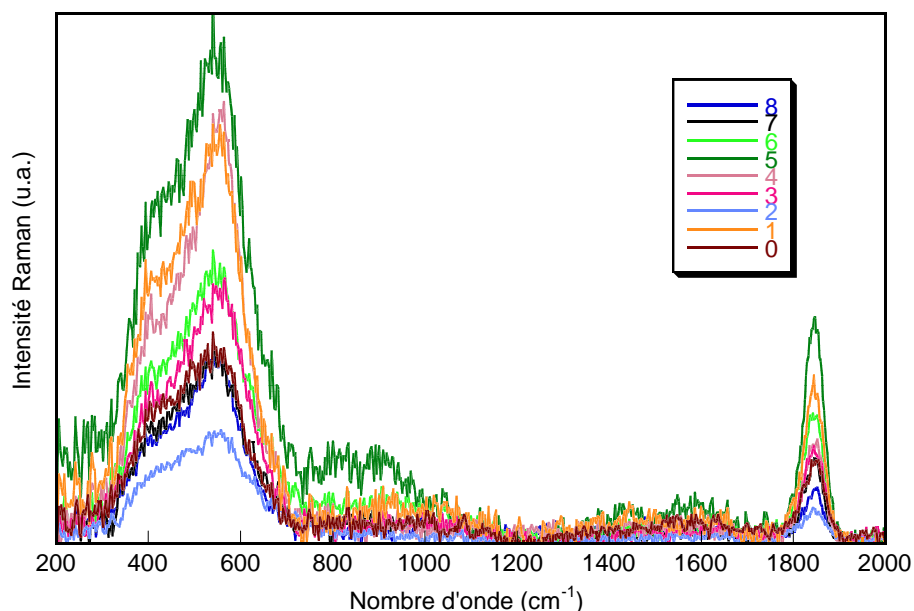


Figure D.13 : Spectres Raman enregistrés en 9 points de la surface du Lithium K100d (après correction de la ligne de base).

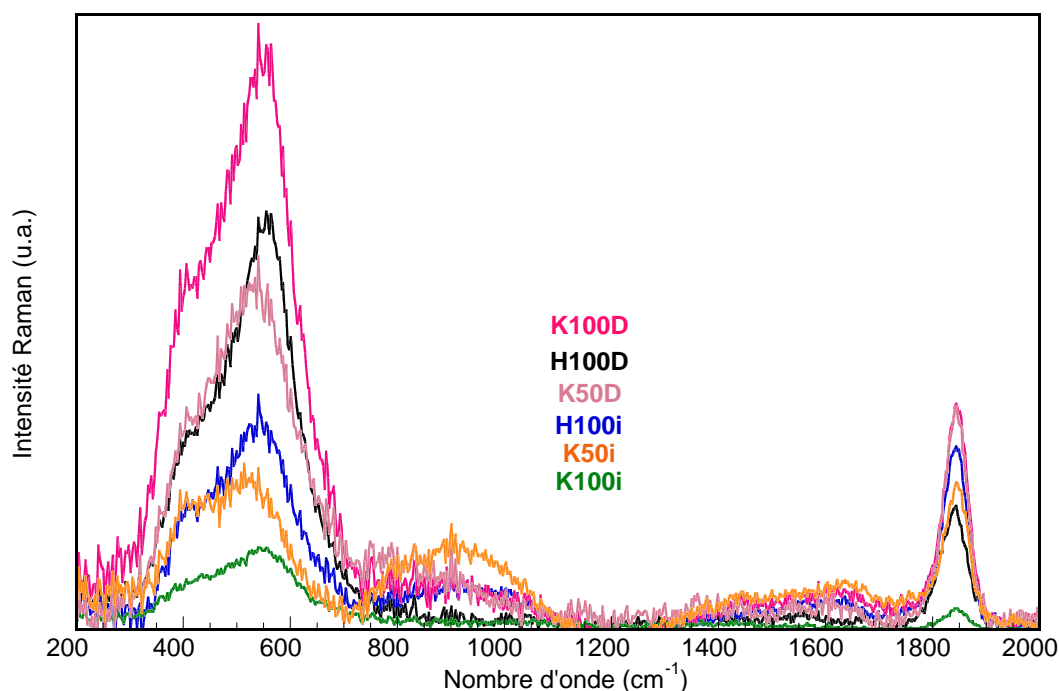
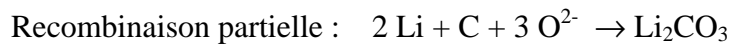
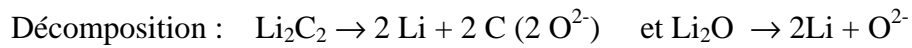


Figure D.14 : Spectres Raman moyens des six feuilles de Lithium (après correction de la ligne de base)

4.4. Dégradation de la couche de passivation à la surface du lithium

Nous avons vu que l'irradiation par la source laser excitatrice du microspectromètre Raman, peut entraîner une transformation incontrôlée de la surface analysée. Le laser peut également être utilisé à forte puissance pour échauffer la surface du lithium. Les produits de la dégradation de composés mal identifiés peuvent, dans certains cas, fournir des informations complémentaires sur leur nature. Dans cette perspective, nous avons utilisé le montage de MRC avec un laser de longueur d'onde excitatrice 514nm dont on a fait varier la puissance. En utilisant une puissance croissante, nous avons enregistré des spectres toutes les secondes (Figure D.15a). Pour une irradianance supérieure à $500 \cdot 10^6 \text{W/m}^2$ nous avons pu observer des modifications profondes dans les spectres obtenus. La Figure D.15b présente quelques spectres caractéristiques de la dégradation. A la puissance seuil, la réaction de dégradation est immédiate et se stabilise rapidement (plateau d'intensité) montrant ainsi que la dégradation est très localisée et ne se propage pas. Sur les spectres Raman, un massif apparaît dans le domaine $1200\text{-}1600\text{cm}^{-1}$ qui est tout à fait caractéristique d'un carbone graphitique très désorganisé. Une bande fine apparaît également à 1072cm^{-1} qui est caractéristique des groupements carbonates. L'intensité de ces nouvelles espèces augmente au dépend de la raie à

1850 cm^{-1} et du massif qui s'étend en deçà de 800 cm^{-1} . L'observation au microscope, après expérience, au montre que le lithium a fondu au point d'impact du laser, donc que la température a dépassé 180°C (température de fusion du lithium). Notons qu'il nous est impossible de remonter à la température de l'échantillon lors de ces expériences (la technique de mesure de température par comparaison des intensités stockes et antistockes n'est pas réalisable). Nous pouvons proposer un mécanisme de réaction :



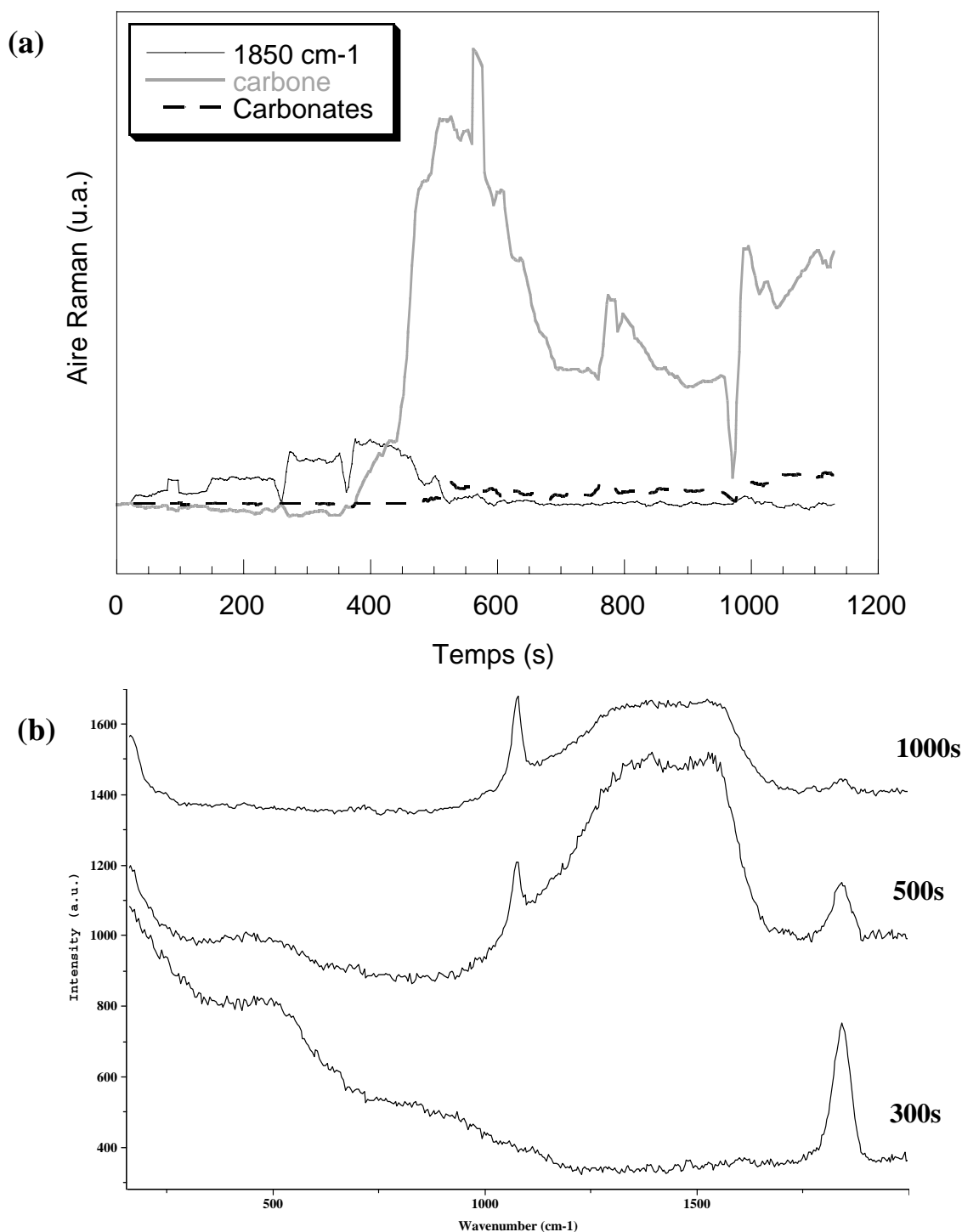


Figure D.15: Suivi cinétique de la dégradation de la surface du lithium. Temps d'acquisition de 1s. (a) Puissance du Laser: $P < 4$ mW pour $0 < t < 360$ s; $P = 7$ mW pour $360 < t < 950$ s; $P = 10$ mW pour $t > 950$ s, les chutes brutales du signal Raman correspondent aux changements de filtres. (b) Spectres caractéristiques de la dégradation de la surface d'une feuille de lithium enregistrés aux temps indiqués.

5. Analyse de l'interface lithium/électrolyte

Nous avons entamé une étude de l'évolution de la couche de passivation initiale présente sur la surface d'une feuille de lithium au contact avec l'électrolyte afin de détecter la formation d'une éventuelle dégradation de l'électrolyte au contact du lithium. Deux études par MRC et PM-IRRAS sont développées ici. Ces études auront pour but de fournir des informations sur l'évolution de l'interface dans une batterie Li-Métal tout solide au repos en tenant compte de paramètres industriels tels que la présence initiale d'une couche de passivation à la surface du Lithium et la teneur en eau de l'électrolyte.

5.1. Etude par Microspectrométrie Raman Confocale

Nous avons tout d'abord tenté de suivre par MRC (cellule présentée Figure D.1) l'évolution de l'interface Li/POE-LiTFSI au cours du temps et à 80°C. Cet assemblage est en effet très proche de la réalité d'un accumulateur du type Li/POE-LiTFSI/V₂O₅. Malgré de nombreux essais, les résultats n'ont pas été très concluants. En effet, on observe au temps initial un spectre à l'interface semblable à celui de la Figure D.14, c'est à dire comportant la bande à 1850 cm⁻¹ (Li₂C₂) et le massif entre 700 et 300 cm⁻¹ (Li₂O, Li₃N), mais les bandes disparaissent au bout d'une dizaine d'heures et il apparaît par contre une fluorescence qui ne cesse de croître au cours du temps. Tant que le spectre de l'électrolyte polymère est enregistrable, on n'a pu noter aucune bande nouvelle résultant de la dégradation du sel ou du polymère.

5.2. Etude par PM-IRRAS de l'interface Li/[CH₃-(OCH₂CH₂)₄-OCH₃ + LiTFSI] à 25°C

Nous nous sommes tournés vers la technique PM-IRRAS, plus sensible à la surface du métal et non affectée par des phénomènes de fluorescence. Cependant, les avantages de l'analyse en profondeur de la MRC sont perdus et il nous a fallu utiliser un électrolyte liquide pour obtenir des films de très faible épaisseur ($e < 1\mu\text{m}$) à la surface du lithium. Pour cette raison, nous avons travaillé sur les systèmes Li / CH₃(OCH₂CH₂)₄OCH₃ et Li / [CH₃(OCH₂CH₂)₄OCH₃ + LiTFSI] O/Li=20.

Cette étude a été menée à température ambiante (cellule représentée Figure D.3) sur deux types de feuilles de lithium : H100d et K100i, dont la surface initiale est plus ou moins

passivée. Quelques gouttes d'électrolyte sont déposées sur la surface de chaque échantillon et ceux-ci sont conservés en boîte à gant (Argon, 4ppm d'O₂). La présence d'eau dans l'électrolyte (800ppm) accroît la complexité du système mais est un paramètre concret dans un accumulateur industriel. Pour analyser l'interface par spectroscopie PM-IRRAS, l'excès de solution à la surface de l'échantillon est délicatement absorbé à l'aide d'un papier filtre avant d'être placé dans la cellule d'analyse (Figure D.3).

Les résultats, identiques pour les feuilles de lithium H100d et K100i, sont illustrés par le cas du lithium K100i reporté à la Figure D.16. Il est clair que le spectre obtenu est caractéristique de l'interface car nous observons la présence des raies caractéristiques des carbonates à 1540, 1450 et 870 cm⁻¹. Les spectres enregistrés jusqu'à 1 mois après la mise en contact du lithium avec la solution ne mettent pas en évidence l'apparition de nouvelles raies. Cependant, nous remarquons sur la Figure D.16 une évolution de l'intensité des raies du carbonate (1450-1530 cm⁻¹) très significative. Le spectre enregistré 1,5h après la mise en contact du lithium avec l'électrolyte montre que l'intensité des raies du carbonate a beaucoup diminué par rapport à l'état initial. Cette tendance se confirme jusqu'à 7 jours après la mise en contact et semble indiquer que le film de carbonate se solubilise dans la solution électrolytique. Le spectre réalisé après un mois de vieillissement montre une forte réaugmentation de l'intensité des raies du carbonate. Ceci semble indiquer que le film de carbonate est recristallisé à la surface du lithium. Ces observations vont dans le sens des conclusions obtenues par une étude en spectroscopie d'impédance (R. Bouchet communication personnelle) dans laquelle la résistance d'interface Li / POE-LITFSI à 90°C diminue dans les premières heures avant d'augmenter à nouveau.

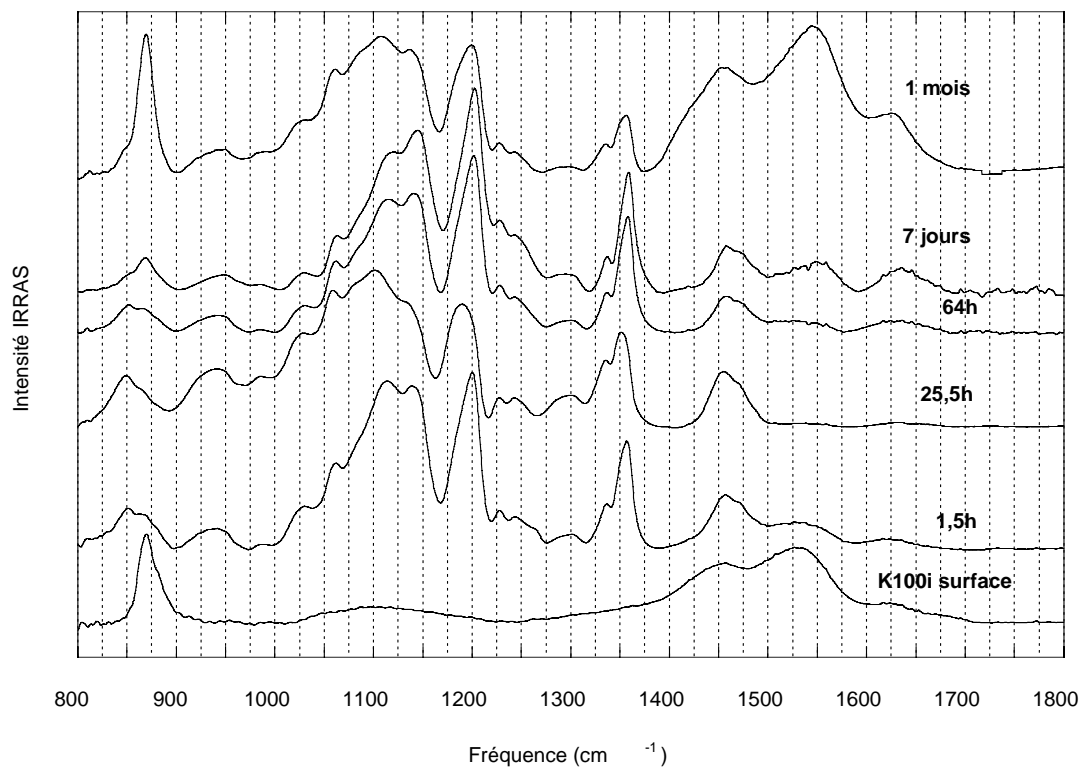


Figure D.16 : Evolution du spectres IR de l'interface $\text{Li} / [\text{CH}_3-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4-\text{OCH}_3 + \text{LiTFSI}]$ à température ambiante obtenus par PM-IRRAS. En bas, spectre PM-IRRAS de la surface initiale du Lithium K100i utilisé.

6. Conclusion

Les films de lithium commerciaux présentent tous une couche de passivation contenant de façon majoritaire du carbonate de lithium et de l'oxyde de lithium. On détecte aussi parfois de l'hydroxyde de lithium. La présence de ces espèces, Li_2CO_3 , Li_2O et LiOH a été couramment mise en évidence dans les travaux de la littérature.

Nos analyses spectroscopiques amènent quelques informations complémentaires :

(i) Les lithium commerciaux H et K présentent une couche de carbonate de lithium Li_2CO_3 de plusieurs nanomètres révélée par spectroscopie IR (PM-IRRAS). Cette technique permet de classer les échantillons en fonction de l'épaisseur de la couche de carbonate et de discuter de l'orientation des carbonates dans la couche.

(ii) L'exposition du lithium à une atmosphère de CO_2 à température ambiante accroît légèrement l'épaisseur de la couche de carbonate et provoque l'apparition d'un autre espèce carbonatée d'origine incertaine.

(iii) La spectroscopie Raman révèle une espèce nouvelle, possédant une vibration à la fréquence de 1850cm^{-1} et contenant vraisemblablement une liaison $\text{C}\equiv\text{C}$, que nous pensons être du carbure de lithium Li_2C_2 ou une espèce dérivée. Ce produit résulterait de la décomposition de groupements carbonates à la surface du lithium induite par chauffage local par le laser.

(iv) Les divers lithium commerciaux présentent tous la signature Raman de Li_2C_2 , mais avec des intensités variables d'un échantillon à l'autre et aussi d'un point à l'autre d'un même échantillon. Les résultats confirment de façon indirecte l'existence d'une couche de passivation hétérogène et d'épaisseur variable.

(v) Les conclusions obtenues à l'aide de la microspectrométrie Raman confocale sur l'état relatif de passivation des divers échantillons étudiés se recoupent avec les conclusions apportées par l'étude parallèle en spectroscopie PM-IRRAS. Ces deux techniques pourraient constituer un moyen rapide de contrôle *in-situ* de l'état de surface des films commerciaux de lithium. Notons qu'elles donnent lieu à des spectres très contrastés et donc très complémentaires car :

- Les vibrations du carbonate sont très intenses en IR mais peu intenses en Raman.
- L'analyse PM-IRRAS est non destructive par rapport à l'analyse Raman.
- La MRC permet d'analyser de petits volumes (μm^3) tandis que le PM-IRRAS fournit une analyse macroscopique de la surface.

- La MRC permet des analyses en profondeur mais manque de défectivité pour les couches nanométriques.

(vi) Nous avons examiné l'évolution de l'interface Li / [CH₃(OCH₂CH₂)₄OCH₃ +LiTFSI] à température ambiante. Aucun produit de dégradation ne semble se former, seule la couche initiale de carbonates présente à la surface du lithium suit un processus de dissolution – redéposition.

(vii) Une étude antérieure [19] signale la présence d'une raie Raman non attribuée à 1850 cm⁻¹ à l'interface graphite/electrolyte dans un accumulateur lithium-ion pour de forts taux d'insertion Li_xC₆ . Cette raie Raman est également observée à l'interface Lithium / P(OE)₂₀LiTFSI [ce travail] et Lithium / PAN-EC-PC-LiClO₄ [20]. Nous pensons que notre attribution au carbure de lithium, Li₂C₂, pourrait également s'appliquer à ces cas.

Références bibliographiques

1. C. Brissot, M. Rosso, J. N. Chazalviel, P. Baudry and S. Lascaud, *Electrochim. Acta*, **43**, 1569 (1998).
2. G. Zhuang, Y. Chen and J. Philip N. Ross, *Surface Sci.*, **418**, 139 (1998).
3. G. Zhuang, J. Philip N. Ross, F.-p. Kong and F. McLarnon, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 159 (1998).
4. L. Manceron and J. P. Perchard, *Surface Sci.*, **220**, 230 (1989).
5. T. Osaka, T. Momma, Y. Matsumoto and Y. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1709 (1997).
6. N. Kasahara and H. Nishihama, *J. Power Sources*, **20**, 265 (1987).
7. S. Shiraishi, K. Kanamura and Z.-I. Takehara, *J. Appl. Electrochem.*, **29**, 869 (1999).
8. D. Aurbach and E. Granot, *Electrochim. Acta*, **42**, 697 (1997).
9. M. Legranvalet-Mancini, T. Hanrath and D. Teeters, *Solid State Ionics*, **135**, 283 (2000).
10. S. Giasson, T. Palermo, T. Buffeteau, B. Desbat and J. M. Turlet, *Thin Solid Films*, **252**, 111 (1994).
11. T. Buffeteau, B. Desbat and J. M. Turlet, *Appl. Spectrosc.*, **45**, 380 (1991).
12. T. A. Shippey, *J. Mol. Struct.*, **67**, 223 (1980).
13. T. Osaka and I. Shindo, *Solid State Comm.*, **51**, 421 (1984).
14. A. Chretien, R. Kohlmuller, P. Pascal and A.-P. Rollet, *Nouveau traité de chimie minérale*. Masson, Ed. (1966), vol. II (1).
15. V. C. Farmer, *The infrared spectra of minerals*. M. Society, Ed. (The mineralogical Society, London, 1974).
16. L. H. Little, *Infrared spectra of adsorbed species* (Academic Press, 1966).
17. K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. Wiley, Ed. (1988).
18. I. Rey, Thèse, Université de Bordeaux I (1997).
19. J. C. Panitz, F. Joho and P. Novak, *Appl. Spectrosc.*, **53**, 1188 (1999).
20. D. Ostrovskii and P. Jacobsson, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A662 (2002).

Conclusion générale

Ce travail a été consacré à l'étude d'accumulateurs à anode de lithium par des approches de spectroscopie infrarouge et Raman. Le développement industriel de tels accumulateurs reste subordonné à la résolution d'un certain nombre de problèmes essentiellement liés à la cyclabilité et à la sécurité de l'élément et donc à une compréhension fine des processus physico-chimiques mis en jeu. Ainsi, de la caractérisation des principaux constituants de l'accumulateur (anode, électrolyte, cathode) au développement d'analyses *in-situ* au cours du cyclage de l'accumulateur, nous avons tenté de caractériser le comportement du système électrochimique afin d'illustrer et de discuter les modèles développés dans la littérature et de mettre en évidence les facteurs limitant son fonctionnement. Dans la perspective d'un éventuel développement industriel, ces résultats pourraient permettre d'orienter et de valider des choix technologiques.

Dans une première partie, nous avons poursuivi les efforts précédemment menés au laboratoire pour développer une expérience de spectroélectrochimie *in-situ* d'un d'accumulateur modèle au lithium en utilisant la Microspectrométrie Raman Confocale. Une nouvelle cellule de spectroélectrochimie étanche, de configuration représentative d'un accumulateur réel et adaptée à une observation sur la tranche a été mise au point pour entreprendre deux types d'expériences :

D'une part, une expérience de diffusion libre entre deux membranes POE_nLiTFSI de concentrations différentes a permis d'observer l'évolution du gradient de concentration et de confronter nos résultats expérimentaux aux développements théoriques modélisant le transport ionique dans l'électrolyte polymère étudié. Ceci nous a permis d'évaluer le coefficient de diffusion ambipolaire du sel à plusieurs température avec un bon accord avec les données de la littérature. Nous avons également réalisé une expérience mettant en jeu la diffusion à travers une cathode composite et nous pensons que celle-ci devrait permettre, avec le développement parallèle de modèles de diffusion à travers un milieu poreux, de caractériser la diffusion du sel à travers l'électrode.

D'autre part, malgré de nombreux problèmes résiduels, nous avons pu mettre en évidence le gradient de concentration en sel qui s'établit dans l'électrolyte au cours de la première décharge d'un accumulateur constitué par [Li / POE₂₀LiTFSI / V₂O₅-Carbone]. Nos observations sont en accord avec les prévisions théoriques reportées dans la littérature et qui

tiennent compte du caractère composite de la cathode. Malgré la difficulté de la mesure, le gradient de concentration en sel dans l'électrolyte, au cours de la charge, semble nul et des efforts doivent être poursuivis pour confirmer cette observation.

Une nouvelle cellule d'analyse est en cours d'essais sur des électrolytes polymères plastifiés fonctionnant à température ambiante et permettant une corrélation entre signal Raman et concentration en sel. Les répercussions de paramètres tels que l'épaisseur de la cathode, sa composition, la densité de courant de décharge, la nature de l'électrolyte, sur le gradient de concentration pourraient alors être examinées de manière exhaustive et permettre l'ajustement de modèles prédictifs.

Actuellement, des prolongements sont à l'étude, qui rejoignent les objectifs du projet ALEP, sur de nouveaux types d'électrolytes polymères fonctionnant à température ambiante. Nous entamons une étude d'un électrolyte polymère plastifié constitué d'une matrice poreuse de poly(difluorure de vinylidène) contenant un électrolyte liquide poly(éthylèneglycol) diméthyléther-LiTFSI dans lequel le solvant, de nature chimique très voisine de POE, est stable vis à vis de l'anode de lithium.

Les composés définis $\text{POE}_6\text{-LiX}$ ($\text{X}=\text{PF}_6, \text{AsF}_6, \text{SbF}_6, \text{ClO}_4$) font également l'objet d'une étude spectroscopique approfondie (cf. Annexe 4). En effet, ces complexes ont fait l'objet de déterminations structurales particulièrement intéressantes qui mettent en évidence la coordination originale des atomes de lithium dans des canaux formés par des chaînes de POE. Les anions, situés à l'extérieur de ces canaux, n'interagissent pas avec le lithium. Ces systèmes ouvrent la voie à une conduction de Li^+ unidimensionnelle avec un nombre de transport égal à 1 à température ambiante.

L'électrode positive à base de V_2O_5 a fait l'objet de la deuxième partie de ce travail. Nous avons tout d'abord construit une cellule de spectroélectrochimie permettant d'observer l'électrode positive dans un accumulateur [$\text{Li} / \text{PC-DMC}, \text{LiTFSI} / \text{V}_2\text{O}_5, \text{carbone}$] en cours de fonctionnement. Nous avons ainsi pu mettre en évidence *in-situ* la modification du spectre Raman du matériau $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ au cours de la première intercalation du lithium. Ces modifications spectrales ont pu être corrélées avec les transitions de phase consécutives intervenant au cours de la première intercalation. La résolution spatiale de la microscopie Raman confocale (MRC) permet d'analyser individuellement plusieurs grains de matière active $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ dans la cathode composite et d'en connaître le stade d'intercalation. L'élargissement de cette méthode à d'autres matériaux d'électrode positive a été entamé avec l'étude d'un matériau parent $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$. Ce type d'expérience permet de vérifier que les

processus d'intercalation et de désintercalation du lithium se déroulent de façon homogène dans l'ensemble de l'électrode positive et constitue, avec les tests électriques, un outil complémentaire pour isoler les problèmes de perte de capacité ou de puissance dans l'accumulateur.

Enfin le troisième volet de cette étude concerne l'électrode négative de lithium, métal extrêmement électropositif, dont la surface est recouverte d'un film de passivation nanométrique. La nature des espèces constituant ce film de passivation a été examinée par spectroscopie infrarouge (PM-IRRAS) ainsi que par MRC. Nous avons pu confirmer la présence des espèces LiOH, Li₂O et Li₂CO₃ et évaluer l'épaisseur de la couche à partir des spectres PM-IRRAS pour différents échantillons. Nous avons également noté l'extrême sensibilité de ce film de passivation qu'une courte exposition au faisceau laser focalisé suffit à dégrader. Malgré tout, les spectroscopies PM-IRRAS et MRC s'avèrent des techniques simples et rapides à mettre en œuvre pour vérifier l'état de surface du lithium.

Une ébauche de l'étude à l'interface lithium / électrolyte a été présentée qui pourra, dans l'avenir, faire l'objet d'un travail plus approfondi, en fonction de la température, de la dégradation à long terme de divers électrolytes au contact de feuilles de lithium dont l'état de passivation est varié.

ANNEXES

Annexe 1 : Spectroscopie Raman et électrochimie : objectifs et contraintes

Ces dix dernières années ont vu une utilisation accrue de la spectroscopie Raman comme outil d'analyse. Des progrès technologiques ont apporté à cette technique de nombreuses améliorations : l'acquisition d'un spectre de bonne qualité est devenue rapide grâce à l'apparition d'éléments tels que le filtre Notch (il remplace les monochromateurs et permet de travailler en rétro Raman) et le détecteur de type CCD qui permettent une récupération efficace sur une large gamme spectrale du rayonnement Raman diffusé par l'échantillon. En voie de conséquence, ces appareils nécessitent à présent des réglages beaucoup moins lourds (montage optique simplifié, cf. Figure 1) et les sources de rayonnement sont des lasers à présent peu puissants, et peu dangereux à manipuler. Autour du spectromètre Raman, de nombreux accessoires ont vu le jour qui permettent des analyses résolues dans le temps et dans l'espace, mettant en valeur la facilité de préparation des échantillons pour une analyse en spectroscopie Raman (analyse en milieu aqueux, cellule fermées avec fenêtre d'analyse verre). Nous aborderons ici directement quelques considérations expérimentales pour mieux appréhender les contraintes liées à une étude couplée de spectro-électrochimie.

1. Description du montage optique du Microspectromètre Raman Confocal (MRC)

Tout au long de nos travaux, nous avons utilisé un Labram 1D commercialisé par Dilor (Jobin-Yvon). Le montage optique, présenté Figure 1, est constitué d'un certain nombre d'éléments essentiels que nous décrivons ci-après.

Le filtre Notch

Pour analyser le rayonnement Raman diffusé, il est nécessaire d'éliminer le rayonnement de diffusion Rayleigh correspondant à la lumière émise à la même longueur d'onde que la raie excitatrice. Cette élimination est généralement réalisée à l'aide d'un double ou triple monochromateur. La multiplicité des étapes de filtrage entraîne une perte importante de lumière qui peut poser problème dans le cas de matériaux peu diffusants. Un filtre réjecteur holographique (filtre Notch), centré sur la longueur d'onde excitatrice du laser permet de réaliser le filtrage de la diffusion Rayleigh en une seule étape. Ce filtre est constitué d'un

filme de gélatine dichromatée, au sein duquel une modulation d'indice a été créée en profondeur par holographie. Le réseau ainsi constitué va rejeter avec une grande efficacité la lumière centrée sur une longueur d'onde précise (λ_0) ainsi que sur une bande spectrale relativement fine et transmettre le reste du rayonnement issu de la diffusion Raman.

Le filtre Notch holographique joue un double rôle : il permet dans un premier temps de réfléchir le rayonnement incident du laser afin de le diriger vers le microscope, puis il élimine le rayonnement Rayleigh et transmet le rayonnement Raman collectés à travers l'objectif du microscope. Ce montage permet d'améliorer notablement la luminosité de l'ensemble du système d'analyse spectral et donc de diminuer notablement le temps d'acquisition au niveau du détecteur.

Le filtre spatial ou trou confocal

Après filtrage, la lumière Raman diffusée est focalisée sur l'ouverture d'un filtre spatial dont le diamètre ajustable peut varier entre 50 μm et 1mm afin de modifier la profondeur du volume analysé. Ce filtre est placé dans le plan focal image de l'objectif.

Le spectrographe

Après avoir traversé le filtre spatial, le signal Raman est focalisé sur la fente d'entrée du spectrographe dont l'ouverture est ajustable entre 0 et 2m, puis transmise sur un réseau holographique (1800 traits ou 600traits par millimètre) qui permet de disperser la lumière. La résolution spectrale obtenue dépend de la longueur d'onde du laser, de la largeur de la fente d'entrée et du réseau utilisé. Pour le Labram 1D, elle est de 2 cm^{-1} lorsque $\lambda_0=632\text{nm}$ et 4 cm^{-1} lorsque $\lambda_0=514\text{nm}$ pour le réseau 1800 traits /mm et une fente d'entrée de 100 microns.

Le détecteur

Plusieurs types de détecteurs multicanaux permettent aujourd'hui d'enregistrer simultanément un spectre sur toute une gamme spectrale. Les matrices dites CCD (Charge Coupled Device) refroidies sont apparues récemment sur le marché et constituent le détecteur quasi-idéal pour des études spectroscopiques à bas niveau de bruit dans tout le domaine du visible et jusqu'au proche infrarouge. Chaque composant de la matrice (appelé pixel) dont la taille est de l'ordre de 25 μm *25 μm est un photoMOS (Métal Oxyde Semi-conducteur). Le détecteur CCD adapté sur le Labram 1D est commercialisé par ISA (Instrument S.A.), il est constitué d'une matrice 1152*298 pixels et refroidi par effet Peltier.

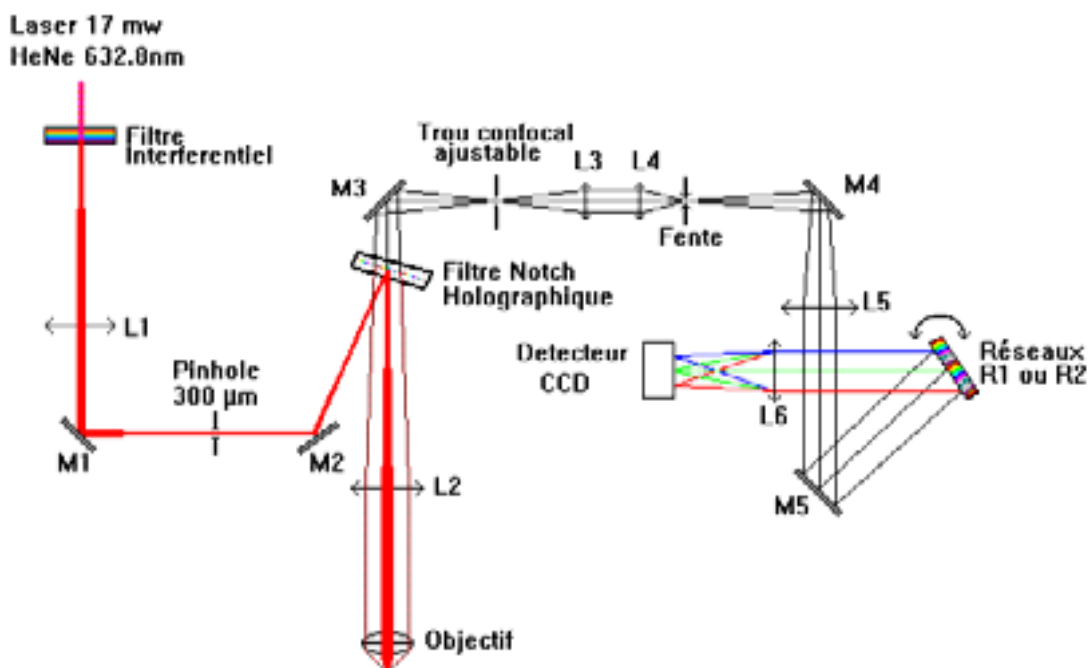


Figure A1.1: Schéma du montage optique du spectromètre Labram ID.

2. Résolution spatiale et temporelle

Une technique d'analyse performante doit optimiser trois aspects : la sélectivité, c'est à dire l'aptitude à distinguer, discriminer plusieurs espèces simultanément présentes de nature différente ; la résolution spatiale, c'est à dire la connaissance quantitative du volume analysé ; enfin, la résolution temporelle qui dépend du temps nécessaire pour réaliser une mesure de bonne qualité. Nous développerons ici quelques aspects des résolutions spatiales et temporelles particuliers à la Microspectrométrie Raman Confocale.

2.1. Résolution temporelle : principe de l'analyse séquentielle d'une ligne de points

Pour illustrer ce principe (cf. Figure 2), nous prenons l'exemple de 5 points également espacés sur une ligne. L'enregistrement du premier point de la ligne débute au temps t_0 . Le temps d'acquisition a été fixé à $t_1 = 5s$. Le spectre du premier point est donc enregistré au bout de $t_0 + t_1 = t_0 + 5 s$. La platine doit ensuite se déplacer pour permettre une focalisation du laser au point 2. Cette opération prend un temps t_2 . L'enregistrement du spectre du deuxième point de la ligne débute donc au temps $t_0 + t_1 + t_2$ et la fin de l'acquisition de ce spectre

intervient à $t_0 + 2t_1 + t_2$. Ainsi de suite jusqu'au spectre du 5^{ème} point dont le début de l'enregistrement intervient à $t_0 + 4t_1 + 4t_2$ et la fin à $t_0 + 5t_1 + 4t_2$.

Le temps moyen d'enregistrement de ces 5 points de la première ligne est finalement :

$$\text{Point 1 : } T_{11} = t_0 + t_1/2 = t'_0$$

$$\text{Point 2 : } T_{21} = t_0 + 3t_1/2 + t_2 = T_{11} + t_1 + t_2 = t'_0 + \Delta$$

$$\text{Point 3 : } T_{31} = t_0 + 5t_1/2 + 2t_2 = T_{11} + 2t_1 + 2t_2 = t'_0 + 2\Delta$$

$$\text{Point 4 : } T_{41} = t_0 + 7t_1/2 + 3t_2 = T_{11} + 3t_1 + 3t_2 = t'_0 + 3\Delta$$

$$\text{Point 5 : } T_{51} = t_0 + 9t_1/2 + 4t_2 = T_{11} + 4t_1 + 4t_2 = t'_0 + 4\Delta$$

$$\text{Avec } \Delta = t_1 + t_2$$

Lorsque la première ligne est terminée, la platine se déplace du point 5 au point 1 afin d'entamer une deuxième ligne. Ce déplacement nécessite un temps t_3 qui n'est pas bien connu. Heureusement, le logiciel donne le temps de début d'enregistrement t_0 du premier point de chaque ligne et il suffit donc d'appliquer les relations ci-dessus pour déterminer le temps moyen d'enregistrement de tous les points de toutes les lignes.

Le schéma ci-dessous décrit l'enregistrement séquentiel de trois lignes successives. On voit qu'un point donné est « revisité » tous les $t_4 = 5t_1 + 4t_2 + t_3$.

Dans le cadre de notre exemple, nous pouvons évaluer le temps t_4 en considérant que $t_3 = 4t_2$ et donc en posant que :

$$t_4 = (t_0)_{n+1\text{ème ligne}} - (t_0)_{n\text{ème ligne}} = 5t_1 + 4t_2 + t_3 = 5t_1 + 8t_2 \text{ où la seule inconnue est } t_2.$$

Dans notre exemple, $t_2 = 1,1875$ s. Ainsi, $\Delta = 6,1875$ s ; $t_3 = 4,75$ s et $t_4 = 34,5$ s.

2.2. Résolution spatiale du montage confocal [1] [2]

Les performances d'un microscope photonique sont limitées par les phénomènes de diffraction lumineuse. En raison de ces phénomènes, un microscope donnera d'un point lumineux P, non pas une image ponctuelle, mais une petite tâche lumineuse circulaire entourée d'anneaux concentriques alternativement sombres et clairs. On peut définir la limite de séparation d'un microscope comme la distance minimale nécessaire pour obtenir deux tâches lumineuses distinctes, c'est à dire deux images distinctes.

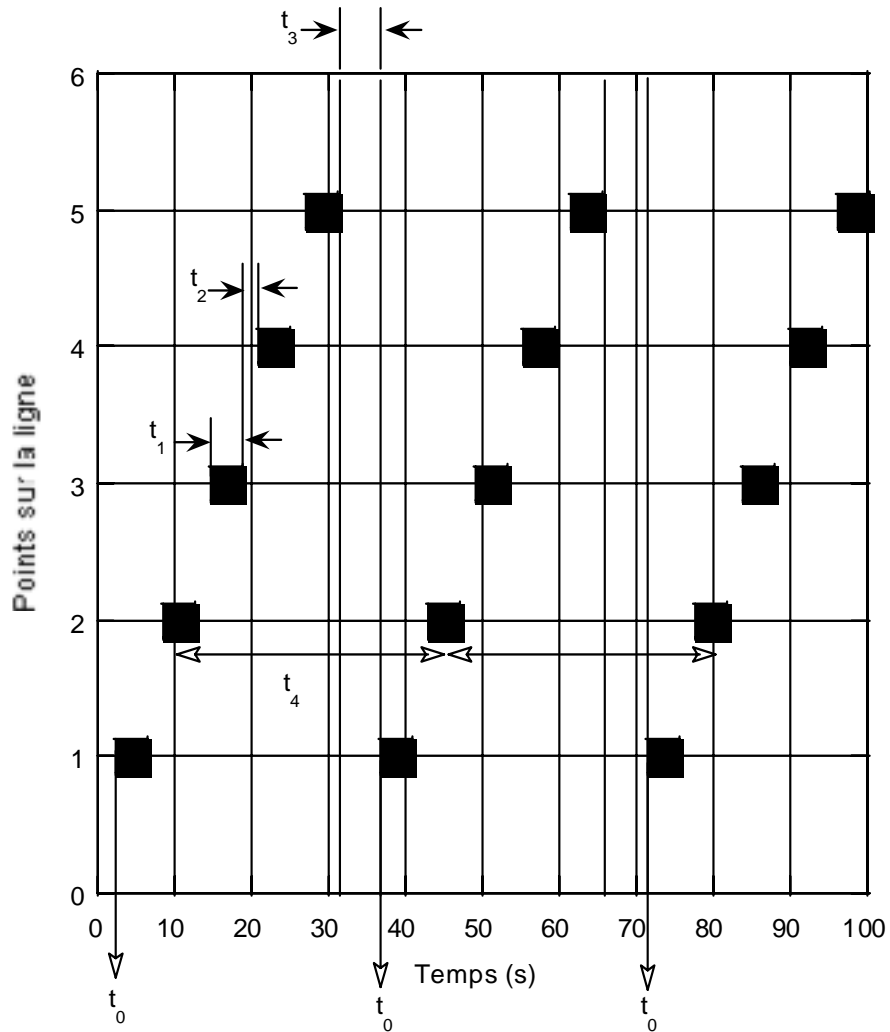


Figure A1.2 : Schéma de l'analyse séquentielle des cinq points de la ligne en fonction du temps indiquant la signification des différents paramètres t_0 , t_1 , t_2 , t_3 et t_4 .

La limite de séparation est donc égale au diamètre d'une tâche lumineuse, d , et dépend de la longueur d'onde λ_0 de la source lumineuse utilisée, de l'indice de réfraction n du milieu et de l'angle α que font les rayons marginaux (rayons les plus inclinés) qui pénètrent dans l'objectif par rapport à l'axe optique du microscope, selon la relation :

$$d = \frac{0,6 \times \lambda_0}{n \times \sin \alpha}$$

La valeur de l'angle α dépend de l'objectif utilisé. Les objectifs sont caractérisés (dans l'air où $n=1$) par la valeur de leur ouverture numérique (ON), et on exprime d par :

$$d = \frac{0,6 \times \lambda_0}{ON}$$

Dans un microscope confocal, deux longueurs caractéristiques fixent la résolution spatiale : $\Delta x, y$ relative à la résolution dans le plan d'observation (perpendiculaire à l'axe optique) et Δz relative à la résolution axiale (parallèle à l'axe optique) qui dépend du diamètre du trou confocal. Le volume d'échantillonnage (volume focal) est défini à l'aide de ces valeurs $\Delta x, y$ et Δz comme montré Figure 3.

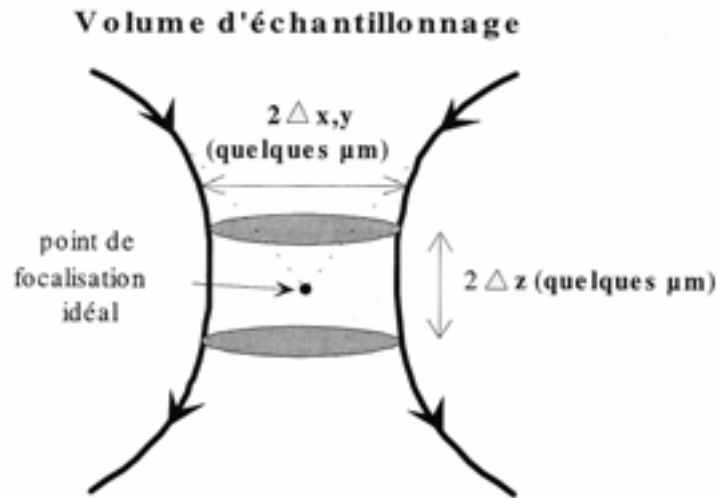


Figure A1.3 : Représentation schématique de la distribution du faisceau laser autour du point de focalisation.

Ainsi, les caractéristiques des objectifs utilisés au cours de ce travail de thèse sont répertoriés dans le tableau suivant :

	Ouverture Numérique (ON)	Distance de travail (mm)	$2 \Delta x, y$ (μm) $\lambda_0 = 632\text{nm}$	$2 \Delta x, y$ (μm) $\lambda_0 = 514\text{nm}$	$2\Delta z$ (μm) [*] $\lambda_0 = 632\text{nm}$	$2\Delta z$ (μm) [*] $\lambda_0 = 514\text{nm}$
50MPLAN	0,75	0,38	1	0,8	4,5	3,6
50MSPLAN ULWD	0,55	8,1	1,4	1,1	8,3	6,8

Tableau A1.1 : Caractéristiques des différents objectifs utilisés (λ_0 est la longueur d'onde du rayonnement incident). (*) diamètre du trou confocal : $100\mu\text{m}$.

L'évaluation du volume d'échantillonnage ainsi réalisée convient dans un milieu homogène d'indice n . Toute interface (entre un milieu 1 d'indice de réfraction n_1 et un milieu 2 d'indice de réfraction n_2) rencontrée sur le chemin optique entre le microscope et le point de focalisation aura pour effet de modifier le volume d'échantillonnage que nous venons d'évaluer. En effet, d'après la loi de Descartes :

$$n_1 \times \sin \alpha_1 = n_2 \times \sin \alpha_2$$

En conséquence, lorsqu'on analyse un échantillon conservé dans une cellule étanche comportant une fenêtre d'analyse en verre, le chemin optique traverse une interface air-verre puis une interface verre-échantillon. Si on analyse un tel échantillon en profondeur, un mouvement vertical de z microns de la platine du microscope implique un déplacement de $z' \neq z$ dans l'échantillon (cf. Figure 4).

Ces effets de réfractons, loin d'être négligeables dans le cadre de nos expériences, ne nous permettent ainsi que d'évaluer grossièrement le volume d'échantillonnage. Cependant, dans la majorité des expériences que nous présentons, seule la résolution radiale ($\Delta x, y$) est importante et celle-ci est indépendante des phénomènes de réfraction.

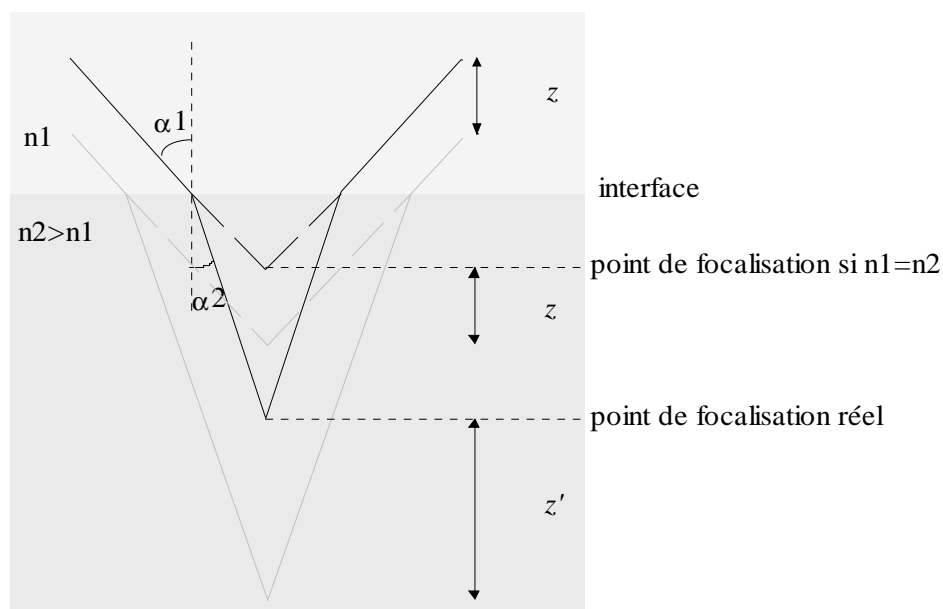


Figure A1.4 : Représentation de l'effet de la réfraction entre un milieu 1 et un milieu 2 sur la position du point de focalisation. Conséquence pour un déplacement d'une profondeur z dans le milieu 1 entraînant un déplacement d'une profondeur z' dans le milieu 2.

3. Contraintes pour la conception d'une cellule de spectroélectrochimie

L'étude par MRC d'un système électrochimique tel qu'un accumulateur ou un supercondensateur introduit un certain nombre de contraintes liées au système étudié et à la technique. La cellule de spectroélectrochimie doit permettre, simultanément, l'analyse Raman et le fonctionnement convenable de l'accumulateur.

3.1. Contraintes liées au système analysé

Comme dans l'ensemble des systèmes électrochimiques non aqueux, les matériaux que nous analyserons s'altèrent en présence de traces d'eau. Les éléments sont donc manipulés en boîte à gant et les accumulateurs modèles devront être assemblés dans des cellules **étanches spécialement** conçues qui pourront ensuite être transférées à l'air ambiant afin d'être disposées, par exemple, sur la platine automatisée x-y du Labram 1D. La conception de la cellule devra intégrer les **contacts électriques** qui feront le lien entre les électrodes de l'accumulateur et l'extérieur de la cellule (potentiostat). De plus la cellule devra exercer une **pression** suffisante sur l'assemblage formant l'accumulateur afin de maintenir un bon contact entre les éléments. Enfin, dans le cas où nous utiliserons un accumulateur à électrolyte polymère fonctionnant à 80°C, la cellule devra être munie d'un **système de chauffage**.

3.2. Contraintes liées à la technique MRC

La zone à analyser dans la cellule doit être directement observable au microscope optique et accessible au faisceau laser: pour cela la cellule doit posséder une **fenêtre en verre** de telle manière que la distance entre l'objectif et la surface de l'échantillon n'excède pas la **distance de travail** de l'objectif (14mm pour l'objectif ×50 ULWD).

Plusieurs stratégies peuvent être adoptées afin d'intégrer au mieux ces contraintes :

☞ **La cellule « tube »** (cf. Figure 5)

Cette cellule, dessinée et construite au laboratoire, permet d'observer un accumulateur par la tranche et peut être associée à un dispositif de chauffage. Cette configuration sera

notamment utilisée pour une analyse des profils de concentration en sel au sein de l'électrolyte entre les deux électrodes.

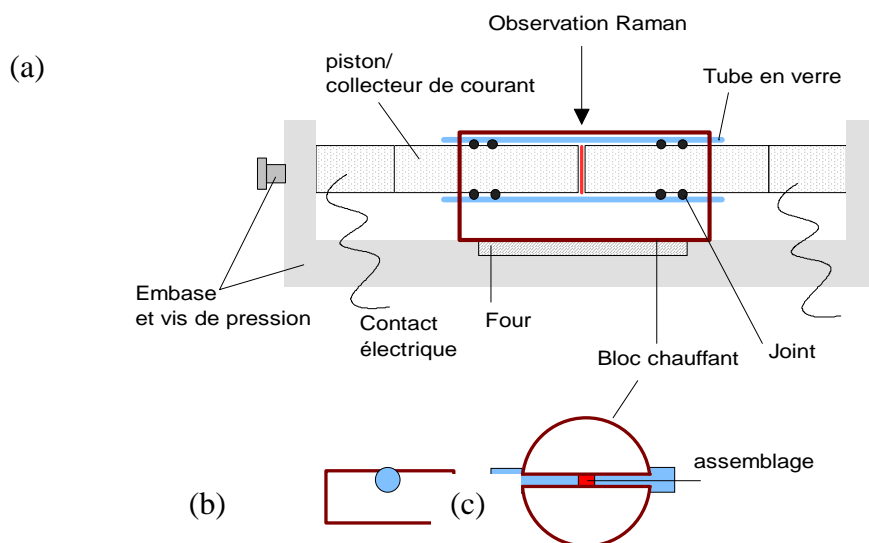


Figure A1.5 : Représentation schématique de la cellule tube associée à un système de chauffage. (a) vue en coupe. (b) vue dans l'axe d'insertion du tube dans le bloc chauffant. (c) vue de dessus.

↳ La cellule « plate » (cf. Figure 6-7)

Cette cellule, dessinée et construite au laboratoire, permet d'accéder au spectre Raman sur toute la surface supérieure de l'assemblage placée contre la fenêtre d'observation. Dans cette configuration, nous pouvons observer une électrode de l'accumulateur en cours de fonctionnement. Il est nécessaire toutefois d'utiliser un collecteur sous forme de grille afin d'une part d'assurer le contact électronique entre le collecteur de courant et l'électrode isolée sous la fenêtre de verre et d'autre part de réaliser l'observation Raman à travers les mailles de la grille. Nous emploierons cette cellule dans le cadre de l'analyse *in situ* de l'insertion du lithium dans le matériau de cathode V_2O_5 .

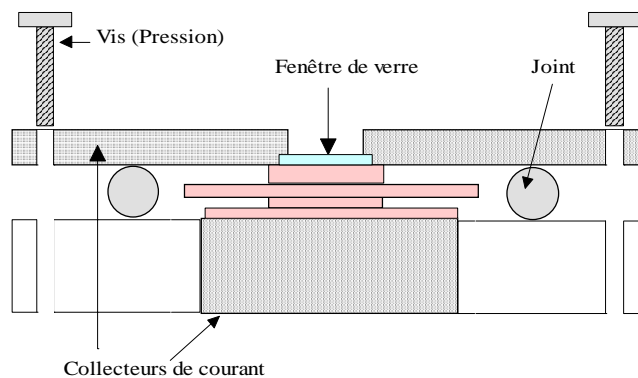


Figure A1.6 : Schéma de la cellule de spectroélectrochimie de configuration plate.

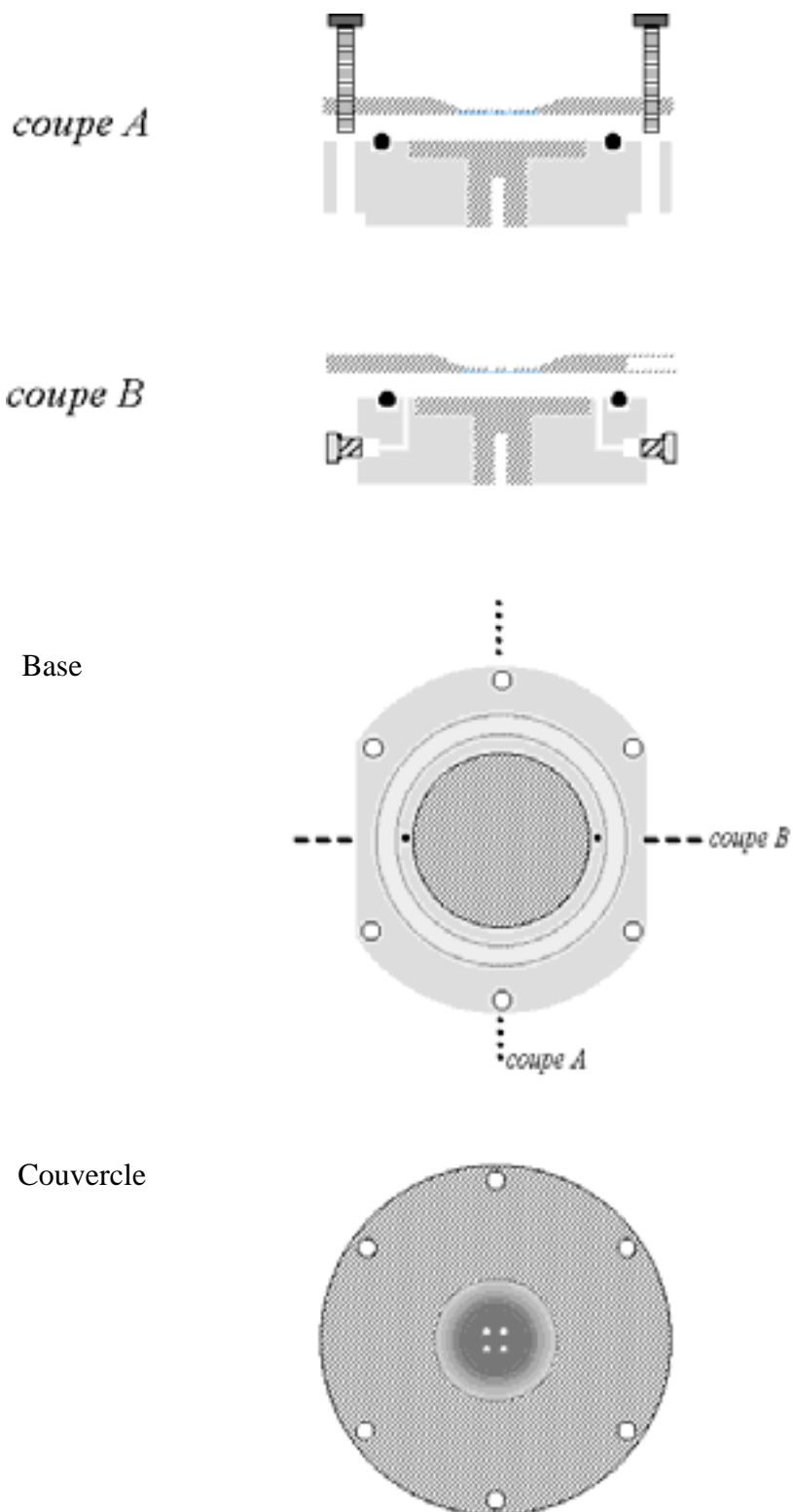


Figure A1.7 : Vues des éléments de la cellule plate.

-
1. F. Bonhomme, *Thèse, Université de Bordeaux I* (2000).
 2. J. L. Bruneel, J. C. Lassègues and C. Sourisseau, *J. Raman Spectrosc.*, **33**, 000 (2002).

Annexe 2 : Etude d'une couche de carbonate sur substrat métallique par PM-IRRAS

1. Les vibrations de l'anion carbonate CO_3^{2-}

La description des vibrations de cet ion isolé, supposé plan, s'effectue selon le groupe ponctuel D_{3h} (Tableau 1). Parmi les quatre vibrations, ν_2 , ν_3 et ν_4 sont actives en IR tandis que ν_1 , ν_3 et ν_4 sont actives en Raman.

A l'état solide, il faut tenir compte de la structure cristalline dans lequel l'ion est impliqué et des interactions qu'il subit avec les ions voisins. Comme l'indique le Tableau 1, les fréquences de vibration seront légèrement différentes dans la calcite et dans l'aragonite (différences de symétrie de site et de groupe facteur).

De plus, l'utilisation d'une poudre cristalline comportant des grains de taille, de morphologie et d'orientation variables génère des éclatements entre les modes transverses optiques (TO) et longitudinaux optiques (LO). Les éclatements TO/LO ont été mesurés avec précision à partir des spectres IR et Raman polarisés de monocristaux. Dans le cas des poudres, ils produisent un élargissement qui est difficile à modéliser.

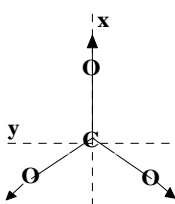
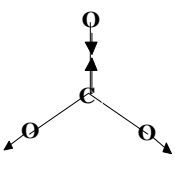
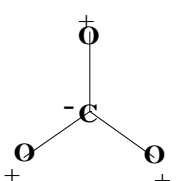
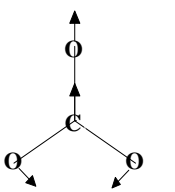
				
	Valence symétrique	Valence dissymétrique	Déformation sym. hors du plan	Déformation dissym. dans le plan
	Moment de transition nul	Moment de transition dans plan (x,y)	Moment de transition selon z	Moment de transition dans plan (x,y)
	$\nu_1(A'_1)$	$\nu_3(E')$	$\nu_2(A''_2)$	$\nu_4(E')$
CaCO_3 (calcite)	IR - R 1087	1429 -1492 1432	879 -	706 714
CaCO_3 (aragonite)	IR 1080 R 1084	1504, 1492 1460	866 852	711,706 704
Li_2CO_3	IR 1089 R 1092	1430 1460	859 -	740,713 748,712

Tableau A2.1 : Représentation des vibrations de l'ion carbonate (D_{3h}) et fréquences caractéristiques [1] des absorptions IR et diffusions Raman.

2. Spectroscopie PM-IRRAS d'une couche mince de carbonate

Les films solides ultra-minces de carbonate sur un substrat métallique constituent un cas intermédiaire entre le monocristal et la poudre. Les ions carbonates peuvent en effet adopter une orientation privilégiée par rapport à la surface.

Il faut alors considérer l'orientation moyenne du moment de transition de chaque vibration par rapport à la surface. La composante p du champ électrique interagira avec la composante du moment de transition normale à la surface.

Considérons quelques cas limites à l'aide de la figure 1 :

- Si les ions carbonates sont parallèles à la surface, l'absorption correspondant à la vibration ν_2 sera maximale alors que les vibrations ν_3 et ν_4 seront éteintes.
- Si les ions carbonates sont perpendiculaires à la surface, l'absorption correspondant aux vibrations ν_3 et ν_4 sera maximale alors que la vibration ν_2 sera éteinte.
- Une autre situation extrême correspondra à une orientation complètement aléatoire des ions carbonates.

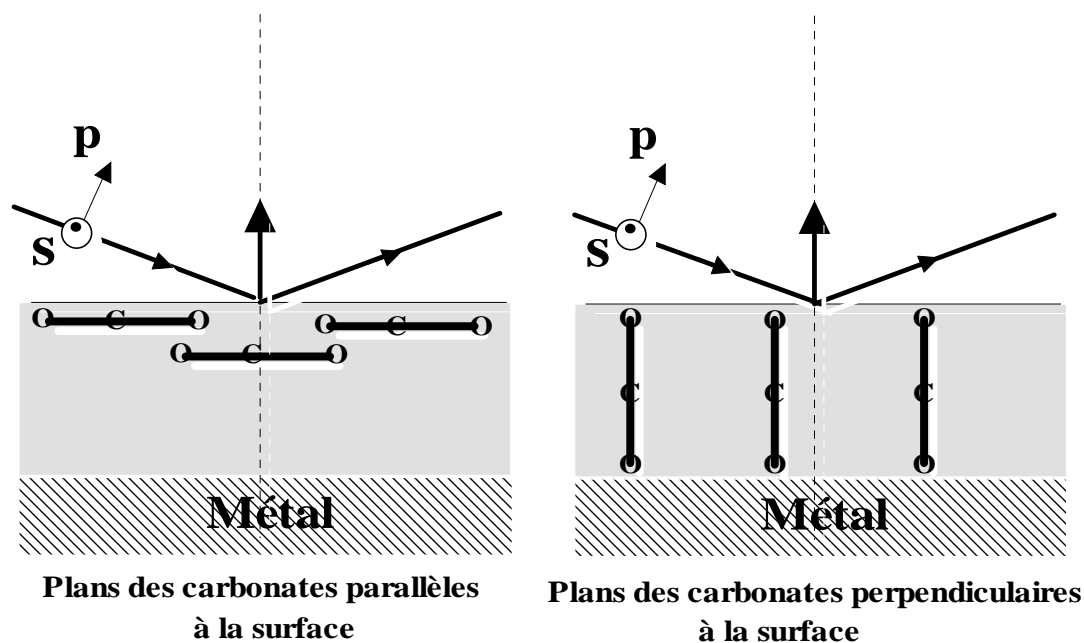


Figure A2.1 : Observation en PM-IRRAS de couches de carbonate dans lesquelles le plan des anions (représenté par les traits épais) est parallèle ou perpendiculaire au substrat métallique.

En principe, le rapport d'intensité des diverses bandes d'absorption doit permettre d'obtenir une information sur l'épaisseur du film et sur l'orientation moyenne. Giasson et coll. [2] ont

calculé les rapports d'intensité des modes ν_2 et ν_3 situés respectivement vers 880 et 1500 cm^{-1} en fonction de l'épaisseur de CaCO_3 et de l'orientation du carbonate sur un substrat de fer. Ces auteurs ont utilisé les indices de la calcite et tenu compte de l'anisotropie uniaxe de ce matériau. De plus, on sait que le champ de polarisation à longue distance dans le cristal induit un assez fort éclatement entre les modes transverses optiques (TO) et longitudinaux optiques (LO) car les modes ν_2 et ν_3 correspondent à des forces d'oscillateur importantes. Pour ν_2 , $\text{TO/LO} = 890/870 \text{ cm}^{-1}$ et pour ν_3 , $\text{TO/LO} = 1400/1550 \text{ cm}^{-1}$.

Le carbonate de lithium présent à la surface du lithium est certainement sous une forme très mal cristallisée. Il n'est cependant pas exclu que les ions carbonates adoptent une orientation moyenne par rapport à la surface du lithium. Le rapport d'intensité entre les modes ν_2 et ν_3 et l'éclatement TO/LO de chacun de ces modes peut fournir une indication sur l'épaisseur et l'orientation moyenne.

3. Traitement du spectre brut

Le principe de la technique PM-IRRAS décrite ailleurs permet de remonter au spectre de réflectivité différentielle normalisé $\Delta R/R = (R_p - R_s)/(R_p + R_s)$. En pratique, le signal PM-IRRAS obtenu après filtration, démodulation et traitement numérique est :

$$S = C * J_2(\Phi_0)(R_p - R_s) / [J_0(R_p - R_s) \pm (R_p + R_s)] \quad (1)$$

où C est une constante dépendant du montage expérimental, J_0 fonction de Bessel d'ordre 0, $J_2(\Phi_0)$ fonction de Bessel d'ordre 2 qui peut être considérée comme une fonction d'efficacité du modulateur, traduisant le fait que la modulation dépend de la longueur d'onde. Notons que $J_0(R_p - R_s)$ est négligeable dans le cas d'une réflectivité métallique à incidence rasante où R_p et R_s sont tous deux voisins de 1. Ainsi on obtient finalement un spectre proportionnel à $(R_p - R_s)/(R_p + R_s) J_2(\Phi_0)$.

Il est possible de normaliser (calibrer) le spectre PM-IRRAS par un spectre de référence qui sera le spectre du substrat non couvert ou par une fonction de Bessel, $J_2(\Phi_0)$, simulée numériquement. C'est cette deuxième option que nous utilisons dans le cas du lithium puisque nous n'avons pas la possibilité d'obtenir une surface rigoureusement propre de ce métal.

L'allure de la fonction de Bessel dépend des paramètres employés lors de l'acquisition des spectres (substrat, fréquence de modulation...). Pour simuler la fonction de Bessel, il est nécessaire d'enregistrer deux spectres de l'échantillon, dans les mêmes conditions expérimentales que les spectres à calibrer, en intercalant un deuxième polariseur entre l'échantillon et le détecteur.

Si le polariseur d'entrée est orienté s :

en configuration ss, $R_p=0$ et on obtient à partir de (1) le signal $S_{ss} = C^* - J_2/(1 - J_0)$ (2)

en configuration sp, $R_s=0$ et on obtient à partir de (1) le signal $S_{sp} = C^* J_2/(1 + J_0)$ (3)

A partir de (1) (2) et (3), on obtient le signal $(R_p - R_s)/(R_p + R_s)$ (signal PM-IRRAS).

Procédure de calibration :

Une analyse quantitative du signal obtenu en PM-IRRAS est plus difficile que celle du signal IRRAS ($R_p(d)/R_s(0)$). Cette complexité provient d'une part de la forme différentielle $\Delta R/R$ du signal et d'autre part de l'introduction de la fonction $J_2(\Phi_0)$ due à la dépendance en fréquence de la modulation de polarisation. En réalisant une procédure de calibration, il est possible de passer de $(R_p - R_s)/(R_p + R_s) J_2(\Phi_0)$ à R_p/R_s .

A l'aide de (2) et (3), on peut écrire que :

$$R_p(d)/R_s(d) = S_{ss}(S_{sp} - S(d))/S_{sp}(S_{ss} + S(d))$$

Puisque la composante s du champ électrique de surface est nulle :

$$R_p(d)/R_s(d) = R_p(d)/R_s(0)$$

Une deuxième approximation, plus grossière, consiste à écrire que

$$R_p(d)/R_s(0) = R_p(d)/R_p(0)$$

bien qu'à incidence rasante $R_s(0)$ soit assez différent de $R_p(0)$.

On obtient ainsi le signal $R_p(d)/R_p(0)$ directement proportionnel à la quantité de l'espèce moléculaire analysée à la surface du métal.

1. V. C. Farmer, *The infrared spectra of minerals*. M. Society, Ed. (The mineralogical Society, London, 1974).

2. S. Giasson, T. Palermo, T. Buffeteau, B. Desbat and J. M. Turllet, *Thin Solid Films*, **252**, 111 (1994).

ANNEXE 3

Rotational isomerism of the tetraethylammonium cation in solution and in the solid state

C. Naudin, F. Bonhomme, J. L. Bruneel, L. Ducasse, J. Grondin, J. C. Lassègues* and L. Servant

Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (UMR 5803), Université Bordeaux I, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France

The tetraethylammonium ion Et_4N^+ is shown to present rotational isomerism in aqueous or organic solutions between an all-*trans* conformation (*tt.tt* or Greek cross) and a *trans-gauche* one (*tg.tg* or Nordic cross). The Raman spectra of the two rotamers are distinct and their temperature dependence indicates that (*tt.tt*) is more stable than (*tg.tg*) by about 4.1 kJ mol^{-1} , i.e. by a value typical of two *trans-gauche* rotations. In some investigated solid salts at room temperature, the cation adopts one of these two conformations depending on the crystal structure and local packing effects induced by the anion. However, some other derivatives with bulky anions such as $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{CdBr}_4$ and $\text{Et}_4\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ exhibit much more complicated conformational situations for the cation as a function of temperature. Copyright © 2000 John Wiley & Sons, Ltd.

INTRODUCTION

Tetraalkylammonium salts R_4NX ($\text{R} = \text{Me, Et, Pr, Bu, etc.}$; $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{etc.}$) are widely used in electrochemistry owing to the good chemical and electrochemical stabilities of their solutions in polar organic solvents.^{1,2} In aqueous solutions, hydrophobic interactions with the non-polar R_4N^+ cations and formation of clathrate-like structures at low temperature have attracted much interest.^{3,4} R_4NX salts have also been widely studied in the solid state as they exhibit a variety of phase transitions, sometimes associated with ferroelectric, ferroelastic or incommensurate transitions and more generally with static and dynamic disorder of the weakly interacting cations and anions.^{5–21}

Vibrational spectroscopy is an interesting tool to investigate the above properties. Several studies have been made of Me_4NX salts in the solid state or in solution^{22–24} but vibrational information on the Et_4NX salts is very scarce. The previous infrared (IR) and Raman studies of Et_4NX salts are mainly concerned with the vibrational assignment and structure of polyatomic anions associated with specific disordering, Jahn–Teller effects or magnetic properties of the material.^{25–27} In the present work, special emphasis is put on the Et_4N^+ cation conformation in various situations. We consider first the Raman spectra of simple Et_4NX salts of known structure at room temperature, then those of Et_4N^+ aqueous or organic solutions and finally some preliminary results are given on Et_4NX salts with bulky anions as a function of temperature.

EXPERIMENTAL

Most Et_4NX salts studied in this work were purchased from Aldrich or Fluka. Their purity was 99% and they

were used as received. $\text{Et}_4\text{NFeCl}_4$ and $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{CdBr}_4$ were prepared by precipitation and recrystallization from methanolic solutions of FeCl_3 and Et_4NCl and of CdBr_2 and Et_4NBr , respectively. These salts and propylene carbonate (Aldrich, 99.7%) were kept and handled in a glove-box under a dry argon atmosphere to prevent water absorption. We also used an Et_4NOH aqueous solution (Aldrich, 35 wt%).

Raman spectra were recorded either from powders contained in a cell protected by a $100 \mu\text{m}$ thick glass window or from organic or aqueous solutions contained in a sealed glass tube. This tube can be introduced into a Dilor cryostat for temperature variations between 70 and -100°C in a stream of gaseous nitrogen. Two Raman spectrometers were used: a Dilor Z24 triple monochromator equipped with an argon ion laser (514.5 nm) for low-wavenumber studies and accurate recording of band shapes and a Labram IB (Dilor) spectrometer in its standard configuration (confocal microscope, He–Ne laser, CCD detector) for fast recording in the $200\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ range. The precision of the wavenumber measurements was $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$. The spectra were treated with the Grams/32 program (Galactic) for baseline corrections and band profile fitting when intensity measurements were necessary. This was in particular the case for the doublets occurring at around 670 or 900 cm^{-1} . These doublets are relatively well separated and their wavenumber and height could have been measured directly. However, for better accuracy, they were fitted by two components having a mixed Gaussian–Lorentzian character and we used the resulting integrated intensities.

RESULTS AND DISCUSSION

Spectroscopy of simple Et_4NX salts

According to the available structural data,^{5–18} many tetraethylammonium ions are found to adopt either an all-*trans* conformation (*tt.tt*), also called Greek cross, or

* Correspondence to: J. C. Lassègues, Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (UMR 5803), Université Bordeaux I, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France; e-mail: lasseg@morgane.lsmc.u-bordeaux.fr

Table 1. Structure and characteristic Raman wavenumbers (cm^{-1}) of the Et_4N^+ cation in various solid salts at room temperature

Salt	Cation conformation	$\delta(\text{CNC})$ $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\nu_s(\text{C}_4\text{N})$ $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	$\nu_a(\text{C}_4\text{N})$ rocking (CH_2) $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Other cation lines $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$
Et_4NCl	(<i>tt.tt</i>) ⁵	365, 423	681	795, 895, 914	1009, 1076, 1123, 1179, 1293
Et_4NBr	(<i>tt.tt</i>) ⁶	368, 422	679	788, 909	1004, 1068, 1114, 1174, 1264, 1302
Et_4NI	(<i>tg.tg</i>) ⁷	325, 392, 475, 561	664	795, 894	1003, 1077, 1120, 1184, 1308
Et_4N hydrogen phthalate ^a	(<i>tg.tg</i>) ⁸		662		
Et_4NBF_4	(<i>tg.tg</i>) ⁹	321, 392, 472, 558	664	796, 896	1003, 1124, 1187, 1309
$(\text{Et}_4\text{N})_2\text{CuCl}_4$	(<i>tg.tg</i>) ^{11,12}	390, 471, 559	665	798, 897	1008, 1034, 1072, 1122, 1149, 1185, 1301
Et_4NClO_4	(<i>tg.tg</i>) ^{13,14}	320, 392, 470, 558	664	798, 895, 913	1002, 1073, 1185, 1308
$\text{Et}_4\text{NFeCl}_4$	(<i>tg.tg</i>) ¹⁵	391, 469, 552	663	795, 893	1006, 1032, 1070, 1121, 1149, 1185, 1301
Et_4NSCN	(<i>tt.tt</i>)	358, 422, 522	675	790, 891, 907	1001, 1071, 1122, 1175, 1275, 1303
Et_4NNO_3	(<i>tt.tt</i>)	366, 424	677	794, 896, 907	1003, 1072, 1120, 1177, 1271, 1302
Et_4NPF_6	(<i>tg.tg</i>)	390, 556	662	791, 892	1003, 1033, 1072, 1121, 1186, 1309
$\text{Et}_4\text{NH}_2\text{SO}_4$	(<i>tg.tg</i>)	314, 393, 560	664	804, 892	1075, 1121, 1155, 1181, 1244, 1312
$\text{Et}_4\text{NCF}_3\text{SO}_3$	(<i>tg.tg</i>)	316, 390, 559	664	800, 892	1007, 1072, 1120, 1227, 1273, 1312

^a Compound with many anion lines close to or superimposed on the cation lines.

a *trans-gauche* arrangement for each Et–N–Et moiety (*tg.tg*), also called Nordic cross or swastika (Table 1). These conformations are represented in Fig. 1. Their point group symmetry is in principle D_{2d} for (*tt.tt*) and S_4 for (*tg.tg*), but the crystallographic results reveal frequent distortions to the tetrahedral symmetry of the central C_4N group in the solid state.

Our Raman study was mainly limited to powders at room temperature. For a first analysis, we selected the Et_4NBr and Et_4NI salts because their structure is well known,^{6,7} solid–solid phase transitions occur only above 400 K,¹⁹ they are prototypes of (*tt.tt*) and (*tg.tg*) ordered conformations, respectively, and there is no vibrational contribution of the monoatomic anions. As shown in Fig. 2, the two conformations have distinct Raman signatures. The lineshapes do not reveal any fine structure coming from site symmetry effects or factor group splittings as in Me_4NX .^{23,24} We limited the comparison to the 1200–300 cm^{-1} range for simplicity, but the stretching and bending vibrations of the methylene and methyl groups also present some differences. Et_4NBr exhibits a strong line at 422 cm^{-1} whereas this line is replaced by two main components at 392 and 475 cm^{-1} in Et_4NI . This can be interpreted by reference to the spectral changes previously observed and discussed for *n*-pentane:^{28,29} in the solid state, this molecule is characterized by a strong

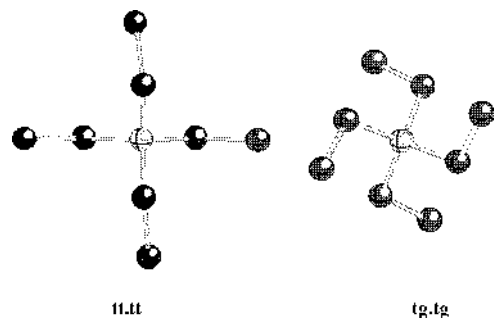


Figure 1. Projections of the Et_4N^+ cation conformations in solid Et_4NBr^6 (left) and Et_4NI^7 (right) along their pseudo C_4 axis. The (*tt.tt*) and (*tg.tg*) nomenclature is used to avoid any confusion with the (*tttt*) or (*tggtg*) nomenclature currently used for *n*-heptane in the literature.

Raman line at 401 cm^{-1} assigned to the $\delta(\text{CCC})$ deformation mode of A_1 symmetry of an all-*trans* (*tt*) conformation (C_{2v}). In liquid *n*-pentane, this line is accompanied by shoulders at 336 and 470 cm^{-1} of increasing relative intensity with increase in temperature. They are the signature of $\delta(\text{CCC})$ modes of (*tg*) conformations (C_1). It can therefore be concluded that the simple line observed for Et_4NBr in Fig. 2 characterizes a $\delta(\text{CNC})$ mode of the (*tt.tt*) conformation whereas the doublet of Et_4NI corresponds to $\delta(\text{CNC})$ modes of the (*tg.tg*) conformation.

In Me_4NX salts,²³ the symmetric stretching vibration of the C_4N group, $\nu_s(\text{C}_4\text{N})$, has been located at 752 cm^{-1} . Simple reduced mass effect considerations indicate that the corresponding $\nu_s(\text{C}_4\text{N})$ vibration in Et_4NBr and Et_4NI occurs at 679 and 664 cm^{-1} , respectively. This kind of vibration, absent from the Raman spectra of linear alkanes, is very characteristic of a quaternary C_4N group. Weaker Raman lines are observed at 788 and 909 cm^{-1} for Et_4NBr and at 795 and 894 cm^{-1} for Et_4NI . They are tentatively assigned to antisymmetric stretching vibrations of the C_4N group. Finally, between 1000 and 1200 cm^{-1} , the (*tt.tt*) and (*tg.tg*) conformations still have well-differentiated vibrational patterns. In this spectral range, several kinds of vibrations (νCC , rCH_3 , rCH_2 , wCH_2 , etc.) are expected.

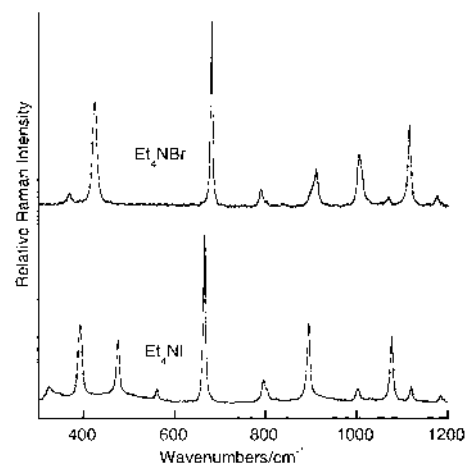


Figure 2. Raman spectra of Et_4NBr and Et_4NI at room temperature.

They are certainly coupled to different extents in the two conformers. Their detailed assignment is in progress using complementary infrared data and quantum chemical calculations. We have simply reported in Table 1 some characteristic wavenumbers of the two types of conformers.

The present degree of analysis of the Raman spectra based on a correlation between structural results and characteristic vibrations of the two conformers is sufficient, however, to predict conformational situations in tetraethylammonium salts of unknown structure. This is exemplified in the bottom of Table 1 for a series of Et_4NX derivatives with $\text{X} = \text{NO}_3, \text{SCN}, \text{PF}_6, \text{HSO}_4$ and CF_3SO_3 . For the first two salts the Raman spectra are characteristic of a (tt,tt) cation conformation and for the other three of a (tg,tg) conformation. It is remarkable that the position of the only $\nu_s(\text{C}_4\text{N})$ line is sufficient to distinguish the two forms since the (tt,tt) values fall in the $678 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ range and the (tg,tg) values in the $663 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ range (Fig. 3).

Spectroscopy of Et_4NX solutions

The dissociation of the $(\text{Et}_4\text{N}^+)_n\text{X}^{n-}$ salts in solution generates a single type of cation spectrum, independent of the nature of the anion and only very weakly dependent of the solvent (Table 2). Ionic association effects are too weak to be detected by Raman spectroscopy as checked by concentration effects in the whole solubility range in solvents such as water, propylene carbonate or methanol.

The $\nu_s(\text{C}_4\text{N})$ vibration now appears systematically as a doublet; the two components have roughly similar intensities and they are both polarized in agreement with the symmetric character of the $\nu_s(\text{C}_4\text{N})$ vibration. Their wavenumbers correspond to the position of the (tt,tt) and (tg,tg) conformers in the solid state (Table 2). The same observation applies to other vibrations with the additional information of the polarization effects in solution (Fig. 4). It can be concluded that a conformational equilibrium between the (tt,tt) and (tg,tg) forms of Et_4N^+ takes place in solution.

We varied the temperature for a more quantitative evaluation of the conformational equilibrium. A 2.43 M aqueous solution of Et_4NOH was selected and intensity measurements were made in the $600\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$ range

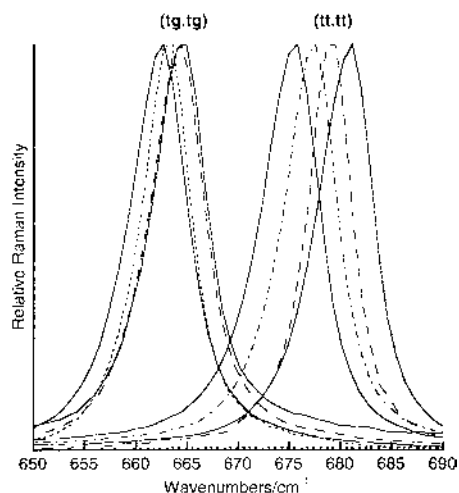


Figure 3. $\nu_s(\text{C}_4\text{N})$ Raman profiles for some Et_4NX salts. (tg,tg) family: from left to right, $\text{X} = \text{PF}_6, \text{I}, \text{HSO}_4, \text{BF}_4$. (tt,tt) family: from left to right, $\text{X} = \text{SCN}, \text{NO}_3, \text{Br}$ and Cl .

Table 2. Characteristic Raman wavenumbers (cm^{-1}) of the two conformers of Et_4N^+ in solution

Salt/solvent concentration	$\delta(\text{CNC})$ $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$		$\nu_s(\text{C}_4\text{N})$ $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$		$\nu_a(\text{C}_4\text{N})$ $r(\text{CH}_3)$ $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	
	(tt,tt)	(tg,tg)	(tt,tt)	(tg,tg)	(tt,tt)	(tg,tg)
Et_4NOH –water, 2.43 M	418	390, 468	675	664.5	906	896
Et_4NBF_4 –PC, 1.2 M	418	389, 468	674	664	903	895
Et_4NBr –water, 5 M	417	389, 467	674	663	904	894
Et_4NBF_4 –water, 1 M	419	391, 469	675	664	905	895

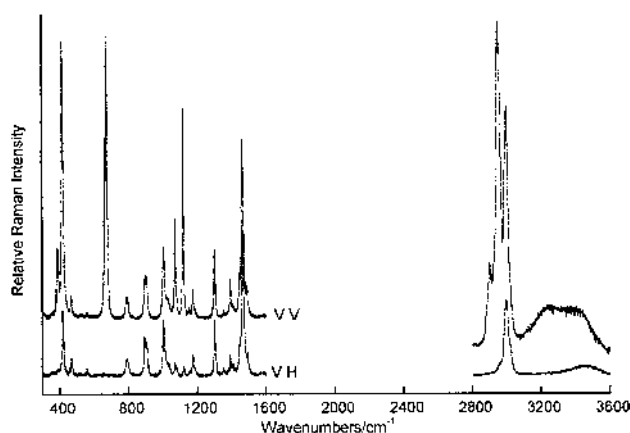


Figure 4. Raman spectra of an aqueous 2.43 M solution of Et_4NOH . VV indicates the configuration where the vertically polarized and scattered intensities are recorded. In the VH configuration the incident light is vertically polarized and the horizontal component of the scattered light is analysed. The depolarization ratio has its usual definition and varies between 0 and 0.75. Note that the $\nu_s(\text{C}_4\text{N})$ doublet at $673\text{--}662 \text{ cm}^{-1}$ is fully polarized whereas the $\nu_a(\text{C}_4\text{N})$ doublet at $893\text{--}905 \text{ cm}^{-1}$ is depolarized. The intensities above 2800 cm^{-1} have been divided by 2.5 for convenience.

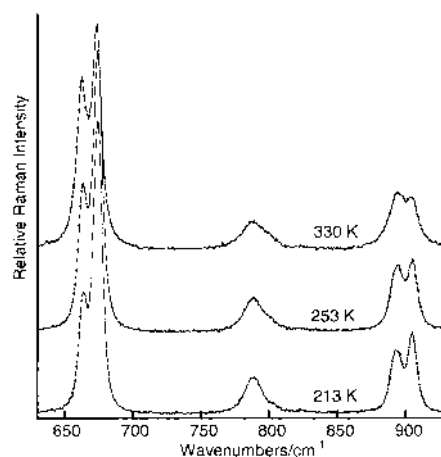


Figure 5. Temperature variation of the Raman spectrum of an aqueous 2.43 M Et_4NOH solution in the wavenumber range of the $\nu_s(\text{C}_4\text{N})$ and $\nu_a(\text{C}_4\text{N})$ vibrations.

between 213 and 330 K. Some spectra are reported in Fig. 5. They show the variation of relative intensity of the two doublets at about $670 [\nu_s(\text{C}_4\text{N})]$ and $900 \text{ cm}^{-1} [\nu_a(\text{C}_4\text{N})]$. The intensity ratio I_A/I_B of a given doublet is proportional to the equilibrium constant $K = [\text{A}]/[\text{B}]$,

where [A] and [B] represent, for example, the concentration of the (*tt*) and (*tg*) conformers, respectively. Its temperature dependence is given by the well-known equation

$$I_A/I_B = \alpha K = \alpha \exp(-\Delta H/k_B T) \quad (1)$$

where ΔH is the enthalpy for the $A \rightarrow B$ reaction, assimilated to the energy difference between the two conformers, k_B is the Boltzmann constant and α is a constant which depends on at least three factors:^{28–30} the respective Raman scattering cross-section of species A and B; the occupancy of states A and B related to the multiplicity of the (*tt*) and (*tg*) conformations, which are 3 and 6, respectively; and the temperature correction factor of the form $1 - \exp(-h\nu_i/k_B T)$, which is known to affect the Raman intensity of a line of wavenumber ν_i . As we are going to compare the intensities of two lines separated by a few cm^{-1} , this correction can be neglected.

By plotting $\ln(I_A/I_B)$ versus T^{-1} , one obtains in principle a straight line of slope $-\Delta H/k_B$ without having to determine all the factors involved in α . From the results reported in Fig. 6, ΔH is found to be $4.1 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ for the $\nu_s\text{C}_4\text{N}$ doublet at $674\text{--}663 \text{ cm}^{-1}$, a value in very good agreement with two (*tt*) \rightarrow (*tg*) transformations since an average value of $2.1 \pm 0.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ has been derived for *n*-pentane by several workers using different techniques.^{28–30} The ΔH value of $3.7 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ found for the second doublet at $893\text{--}905 \text{ cm}^{-1}$ is less accurate, mainly because the lineshape of the 905 cm^{-1} component due to the (*tt*) conformer is not symmetric. This asymmetry might well result from the contribution of more than one vibrational mode, as indicated by the presence of a splitting in several (*tt*) salts (Table 1). Rocking modes of the methyl groups [$r(\text{CH}_3)$] are expected in this wavenumber range. The situation is more favourable for the $\nu_s\text{C}_4\text{N}$ vibration. In the investigated temperature range, its two components keep a very similar symmetric shape and their full width at half-maximum remains within $8 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$. No other vibrational mode is expected in the $650\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$ wavenumber range.

Rotational isomerism is very similar in aqueous and organic solutions of Et_4NX . Raman spectra at room temperature of the widely used Et_4NBF_4 –propylene carbonate

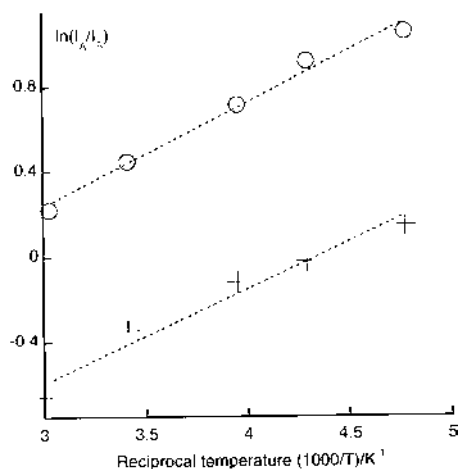


Figure 6. Arrhenius plot of the intensity ratio of the doublets at $673\text{--}662 \text{ cm}^{-1}$ (circles) and $905\text{--}893 \text{ cm}^{-1}$ (crosses) for a 2.43 M aqueous solution of Et_4NOH . The integrated intensity of each line was determined after fitting a linear baseline and two components of mixed Gaussian–Lorentzian profile.

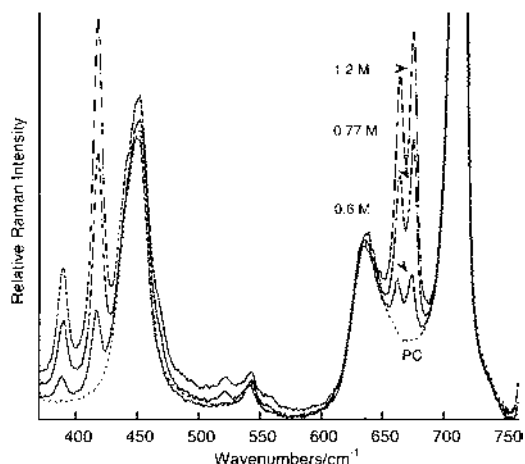


Figure 7. Raman spectra of Et_4NBF_4 solutions in PC at room temperature. The dotted line corresponds to pure PC and the solid lines to the indicated salt concentrations. The spectra have been scaled to the height of the PC line at 712 cm^{-1} .

(PC) electrolyte are reported in Fig. 7. A variation of the salt concentration up to its solubility limit of about 1.2 M confirms the presence of the two conformers and a linear variation of their line intensities versus concentration. As already pointed out, the equilibrium constant is weakly dependent on concentration. Furthermore, no ion-pairing effects can be detected by Raman spectroscopy from either the cation or anion lineshapes. A temperature variation leads again to ΔH values identical with the previous values within experimental error.

Static and dynamic disorder in tetraethylammonium salts

Although we have previously selected for convenience salts that adopt mainly the (*tt*) or the (*tg*) conformation at room temperature, structural data in the literature indicate a number of cases where the situation is more complex, either for a given salt as a function of the temperature, or even at room temperature for some specific anions. Conformational equilibria similar to those observed in solution are to be expected at high temperature.

A systematic analysis of a series of Et_4NX salts reveals cation site symmetries that are generally lower than the D_{2d} or S_4 symmetries of the cation itself. This is interpreted in terms of volume- or time-averaged symmetries (or both) of two or more cation conformations in orientational disorder.⁷ Furthermore, owing to the weak interactions between cation and anion, all tetraethylammonium salts exhibit solid–solid phase transitions associated with the onset of internal and external motions of the cation and/or anion. NMR studies on the halide series Et_4NX where $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ have evidenced successive methyl and ethyl reorientations followed by cation tumbling from low to high temperature.¹⁹ Phase transitions occur between 308 K for $X = \text{F}$ and 467 K for $X = \text{I}$. They trigger whole cation reorientations (tumbling) superimposed on the methyl and ethyl motions. The $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{MCl}_4$ series where M is a divalent metal presents one or two phase transitions in the $200\text{--}260 \text{ K}$ temperature range accompanied by the onset of different dynamic behaviours of the cation and anion.^{20,21}

When X is an even bulkier anion, the interactions with the cation become weaker and the possibilities of structural and conformational changes are increased. Such is the case of $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{CdBr}_4$ which contains three kinds of cations at room temperature: two (*tg.tg*) (one ordered, one disordered) and one (*tt.tt*).¹⁰ The Raman spectra in the $\nu_s(\text{C}_4\text{N})$ region confirm the presence of two components at 676 and 664 cm^{-1} , i.e. at the expected position for (*tt.tt*) and (*tg.tg*) conformers, respectively (Fig. 8). At low temperature, three components are resolved at 680, 673 and 665 cm^{-1} . It would be difficult to associate this triplet with one (*tt.tt*) and two (*tg.tg*) conformations. Indeed, the position of the intermediate line is out of the range of the $663 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ domain previously defined for (*tg.tg*) and much closer to the $678 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ domain of (*tt.tt*). On the other hand, no change in the crystal structure can be invoked between 298 and 90 K since phase transitions have been detected only at 311 and 39 K.¹⁰ A tentative explanation would be that the 664 cm^{-1} component comes from the two (*tg.tg*) conformations whereas the other two components result of a splitting of the $\nu_s(\text{C}_4\text{N})$ mode of an ordered (*tt.tt*) conformation. This splitting cannot come from site symmetry effects since the $\nu_s(\text{C}_4\text{N})$ mode is non-degenerate but it can arise from coupling of the (*tt.tt*) cations in the unit cell, i.e. from a factor group splitting resolved only at low temperature. Its observation supposes, however, that the C_4N group deviates from the tetrahedral symmetry in order to make the two components Raman active. Such an effect has already been pointed out for Me_4N^+ derivatives with, for example, a factor group splitting of 5 cm^{-1} for the $\nu_s(\text{C}_4\text{N})$ mode of Me_4NI .²³ Another argument in favour of this interpretation comes from the evolution of the anion spectrum itself. As shown in Fig. 9, the expected vibrations of the CdBr_4^{2-} tetrahedron are observed at 162 (ν_1), 49 (ν_2), 180 (ν_3), and 68 (ν_4) cm^{-1} at room temperature,³¹ but at 90 K, where $\nu_s(\text{C}_4\text{N})$ is found to be split, ν_3 and ν_4 also split into two components at 176–184 and 75–65 cm^{-1} , respectively. This is currently interpreted in terms of site effects and distortions from the tetrahedral symmetry.³¹ Therefore, at low temperature, both anions and cations experience ordering into distorted tetrahedral geometries certainly due to more pronounced packing effects. It is possible that the phase transition observed at 39 K is

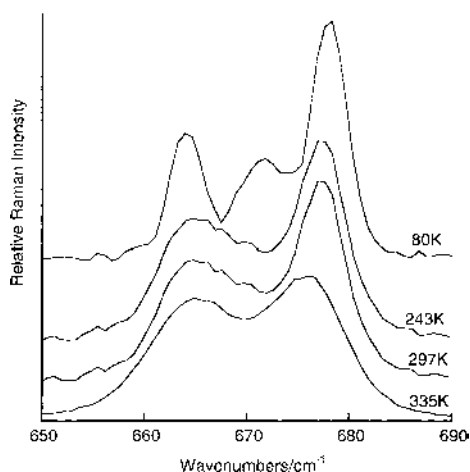


Figure 8. Evolution of the $\nu_s(\text{C}_4\text{N})$ profile of $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{CdBr}_4$ as a function of temperature. For a better comparison of the intensities, all the spectra have been normalized by bringing the ν_1 anion line at 163 cm^{-1} to the same height (see Fig. 9).

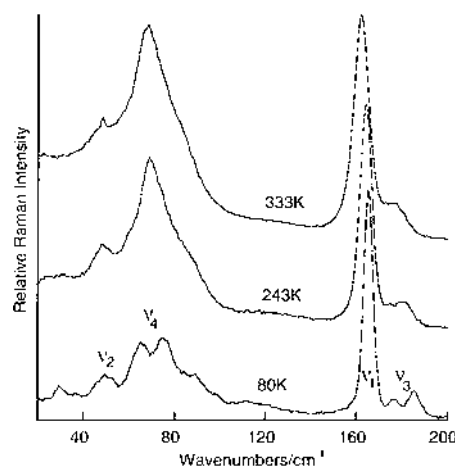


Figure 9. Vibrations of the CdBr_4^{2-} anion of $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{CdBr}_4$ as a function of temperature.

associated with a complete transformation into ordered (*tt.tt*) conformations.

The lowering of the temperature affects not only the shape but also the relative intensity of the (*tg.tg*) and (*tt.tt*) lines. In the temperature domain where two components can be fitted to the whole $\nu_s(\text{C}_4\text{N})$ profile, it is found that a reversible equilibrium takes place between the two forms as illustrated by the Arrhenius plot in Fig. 10. From the slope of this plot one might conclude that (*tt.tt*) is more stable than (*tg.tg*) by 1.3 kJ mol^{-1} , but in the solid state all the cations are not involved in the conformational equilibrium, as in solution. Let us recall that according to the structural results¹⁰ the room temperature structure is tetragonal ($P\bar{4}2_1m$) and the unit cell contains eight cations ($Z = 4$) divided into four (*tt.tt*), two ordered (*tg.tg*) and two disordered (*tg.tg*) conformations. One can infer, for example, that a (*tg.tg*) \rightarrow (*tt.tt*) transformation occurs only for the disordered (*tg.tg*) forms on cooling. The 1.3 kJ mol^{-1} energy difference would then be just indicative of the tendency for these cations to adopt an all-*trans* conformation when the distances with the neighbouring anions decrease. It is nevertheless tempting to consider that if only 25% of the cations are involved, a multiplication by four of the apparent ΔH value leads to the expected order of magnitude for the real ΔH .

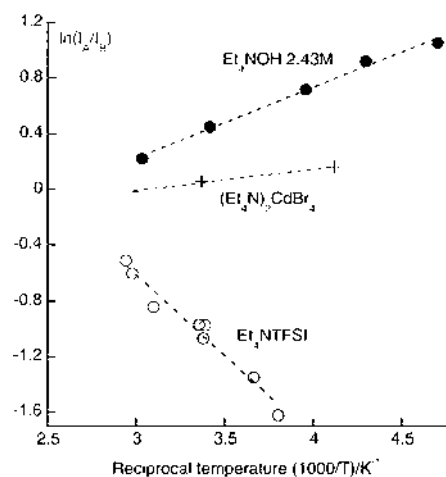


Figure 10. Arrhenius plots of the intensity ratio of the lines at 674–664 cm^{-1} for Et_4NTFSI , at 676–664 cm^{-1} for $(\text{Et}_4\text{N})\text{CdBr}_4$ and at 673–662 cm^{-1} for Et_4NOH , 2.43 M in water.

Another example of conformational disorder is provided by Et_4NTFSI , where TFSI is the usual abbreviation of bis(trifluoromethanesulfone) imide and corresponds to the formula $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$. This anion is known to have its negative charge strongly delocalized between the nitrogen and four oxygen atoms and to adopt two conformations of fairly close energy.³² The Raman spectra in Fig. 11 indicate that very complex changes occur in the $\nu_s(\text{C}_4\text{N})$ profile as a function of temperature. Between 340 and 260 K, two components assigned to (tt,tt) and (tg,tg) conformers are observed at about 674 and 664 cm^{-1} , respectively. Their relative intensity varies reversibly with the temperature. However, below 260 K an abrupt profile change occurs: the previous doublet is replaced by a single line at 677 cm^{-1} . At even lower temperature, this line splits into two components at 680 and 674 cm^{-1} . Other lines associated with the single (tg,tg) conformer, for example at 466 cm^{-1} , have completely disappeared below 260 K. This low-temperature behaviour is very similar to that described previously for $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{CdBr}_4$, except that a complete transformation into the (tt,tt) conformational state takes place below 260 K. A phase transition certainly occurs around this temperature and the structural change is such that the cation conformation switches suddenly to (tt,tt) characterized either by the single line at 677 cm^{-1} or by its transformation into the 680–674 cm^{-1} doublet by factor group splitting.

Another very peculiar phenomenon was observed during this spectroscopic study: fast cooling freezes the profiles, and therefore the conformations, observed at around room temperature as if the salt was kept in a glassy state without undergoing any phase transition. The latter effect was observed either by slow cooling or after a cooling–heating cycle. The flexibility of the anion might contribute to the considerable hysteresis observed in the structural transformation of Et_4NTFSI . It must be pointed out, however, that such hysteresis effects have already been described for other derivatives such as $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{ZnCl}_4$ ²⁰ and $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{FeCl}_4$ ²¹ for first-order phase transitions occurring in the 200–250 K temperature range.

Above 260 K, the two families of conformers seem to be in thermodynamic equilibrium, but unfortunately it is not possible to describe these families: the crystal

structure is not known and Raman spectroscopy cannot distinguish ordered and disordered forms. The temperature was varied between 263 and 340 K to determine the apparent energy difference between the two families. This new result, added in Fig. 10 to those obtained for the Et_4N^+ conformational equilibrium in solution and for $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{CdBr}_4$, evidences surprising effects. In Et_4NTFSI , the (tt,tt) family is now less stable than the (tg,tg) family by about 9.7 kJ mol^{-1} even if the low-temperature phase below 260 K involves only the all-*trans* form. Obviously the spatial arrangement of the surrounding anions has a decisive influence on the cation conformational state. Further, the three Arrhenius plots in Fig. 10 converge towards a virtual common temperature of about 400 K where the intensity ratio of the (tt,tt) and (tg,tg) lines is close to unity. At this temperature, Et_4NTFSI would be in a molten state since its melting occurs at 381–383 K. Although the scattering cross-sections are not known, one can infer that the concentration of the (tt,tt) and (tg,tg) conformers remains of the same order of magnitude. Whatever the exact value of this concentration ratio is, it seems that at 400 K thermal effects are sufficient to cancel the specificity of the surrounding anions and lead to a unique conformational equilibrium state for the cation.

Structural and thermal data are needed to assess our interpretation of the Raman spectra of $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{CdBr}_4$ and Et_4NTFSI , but there is no doubt that IR and Raman studies on single crystals would still improve the contribution of these spectroscopic techniques to the understanding of the properties of the tetraethylammonium salts.

CONCLUSION

Conformational isomerism has been evidenced for the Et_4N^+ cation in aqueous and organic solutions between an all-*trans* form (tt,tt) and a *trans-gauche* form (tg,tg) . The former is more stable by about 4.1 kJ mol^{-1} , in good agreement with the value expected for two *trans-gauche* rotations. Raman spectroscopy proves to be a very direct and easy way of predicting the structure of the cation in any tetraethylammonium salt and the existence of conformational equilibria in the solid. The only $\nu_s(\text{C}_4\text{N})$ profile gives a good indication of the cation conformational state. In most investigated salts at room temperature, the cation is stabilized in one of the two (tt,tt) or (tg,tg) conformations depending on the nature of the anion. However, much more complex situations occur with bulky anions and as a function of temperature, especially when phase transitions induce strong changes in the crystal structure. At low temperature, the usual conformation for the cation seems to be the (tt,tt) form. At high temperature, the influence of the anion becomes a second-order effect and the cation experiences a conformational equilibrium similar to that found in solution. A more intriguing situation occurs at intermediate temperatures where packing effects are specific and induce a conformational equilibrium in which either the (tt,tt) or (tg,tg) conformations can be favoured, depending on the nature of the anion.

The results obtained on the Et_4N^+ cation fall in the more general topic of conformational effects in tetrahedral molecules or ions of the $\text{M}(\text{CH}_2\text{X})_4$ type. Extensive conformational control provided by quaternary centers in such molecules has recently been discussed in great detail.³³

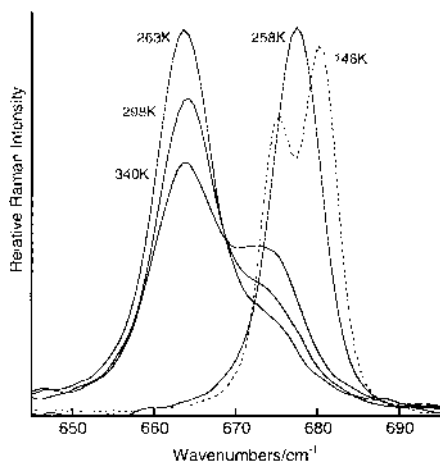


Figure 11. Evolution of the $\nu_s(\text{C}_4\text{N})$ profile of Et_4NTFSI as a function of temperature. For a better comparison of the intensities, all the spectra have been normalized by bringing the $\delta_s(\text{CF}_3)$ line of TFSI^- at 758 cm^{-1} (not shown) to the same integrated intensity.

With the difference of linear alkane chains that can experience many conformational states of similar energy, tetrahedral molecules or ions adopt a very reduced number of conformations because of steric effects. Thus, the $C(C_2H_5)_4$ molecule exhibits a conformational equilibrium in the gaseous state between the D_{2d} (*tt.tt*) and S_4 (*tg.tg*) forms, as recently shown by electron diffraction studies and *ab initio*

calculations.³⁴ The D_{2d} conformer is more stable than the S_4 conformer by 3.3 kJ mol⁻¹. In a forthcoming paper (C. Naudin, L. Ducasse, G. Grondin and J. C. Lassègues, to be published), we will present the Raman and IR results obtained on liquid and solid $C(C_2H_5)_4$ showing that this molecule behaves very similarly to the isoelectronic Et_4N^+ cation in the condensed phase.

REFERENCES

1. Ue M, Ida K, Mori S. *J. Electrochem. Soc.* 1994; **141**: 2989.
2. Ue M, Takeda M, Takehara M, Mori S. *J. Electrochem. Soc.* 1997; **144**: 2684.
3. Franks F (ed.). *Water. A Comprehensive Treatise*, vol. 3. Plenum Press: New York, 1973.
4. Kanno H, Ohnishi A, Tomikawa K, Yoshimura Y. *J. Raman Spectrosc.* 1999; **30**: 705.
5. Staples RJ. *Z. Kristallogr.* 1999; **NCS 214**: 231.
6. Ralle M, Bryan JC, Habenschuss A, Wunderlich B. *Acta Crystallogr., Sect. C* 1997; **53**: 488.
7. Vincent BV, Knop O, Linden A, Cameron TS, Robertson KN. *Can. J. Chem.* 1988; **66**: 3060.
8. Jessen SM, Küppers H. *J. Mol. Struct.* 1991; **263**: 247.
9. Giuseppetti G, Tadini C, Ferloni P, Zabinska G, Torre S. *Z. Kristallogr.* 1994; **209**: 509.
10. Geselle M, Fuess H. *Acta Crystallogr., Sect. C* 1994; **50**: 1582.
11. Kawata T, Aoyama T, Ohba S. *Acta Crystallogr., Sect. C* 1993; **49**: 137.
12. Mahoui A, Lapasset J, Moret J, Lopez M, Saint Grégoire P. *Ferroelectrics* 1996; **175**: 79.
13. Ibers JA. *Z. Kristallogr.* 1993; **208**: 316.
14. Kivikoski J, Howard JAK, Kelly P, Parker D. *Acta Crystallogr., Sect. C* 1995; **51**: 535.
15. Evans DJ, Hill A, Hughes DL, Leigh GJ. *Acta Crystallogr., Sect. C* 1990; **46**: 1818.
16. Mahoui A, Lapasset J, Moret J, Saint Grégoire P. *Acta Crystallogr., Sect. C* 1996; **52**: 2671.
17. Zaleski J. *Ferroelectrics* 1997; **192**: 71.
18. Kosturek B, Zaleski J. *Ferroelectrics* 1997; **192**: 101.
19. Szafrńska TB, Pajak Z. *J. Mol. Struct.* 1983; **99**: 147.
20. Wolthuis AJ, Huiskamp WJ, De Jongh LJ, Carlin RL. *Physica B* 1986; **142**: 301.
21. Puértolas JA, Navarro R, Palacio F, Gonzalez D, Carlin RL, van Duynveldt AJ. *J. Magn. Magn. Mater.* 1983; **31–34**: 1067.
22. Kabisch G, Klose M. *J. Raman Spectrosc.* 1978; **7**: 311.
23. Kabisch G. *J. Raman Spectrosc.* 1980; **9**: 279.
24. Mylrajan M, Srinivasan TKK. *J. Raman Spectrosc.* 1991; **22**: 53.
25. Dunsmuir JTR, Lane AP. *J. Chem. Soc. A* 1971; 2781.
26. Trendafilova N, St. Nikolov G, Kellner R, Mikosch H, Bauer G, Bogatchev G. *Chem. Phys.* 1990; **147**: 377.
27. Scrocco M. *Spectrochim. Acta, Part A* 1997; **33**: 357.
28. Maissara M, Cornut JC, Devaure J, Lascombe J. *Spectrosc. Int. J.* 1983; **2**: 104.
29. Kanesaka I, Snyder RG, Strauss HL. *J. Chem. Phys.* 1986; **84**: 395.
30. Meier RJ, Koglin E. *Vib. Spectrosc.* 1999; **20**: 151.
31. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A* John Wiley & Sons: New York, 1997; 194.
32. Rey I, Johansson P, Lindgren J, Lassègues JC, Grondin J, Servant L. *J. Phys. Chem. A* 1998; **102**: 3249.
33. Alder RW, Allen PR, Anderson K, Butts CP, Khosravi E, Martin A, Maunder CM, Orpen AG, St. Pourçain CB. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1998; 2083.
34. Alder RW, Allen PR, Hnyk D, Rankin DWH, Robertson HE, Smart BA, Gillespie RJ, Bytheway I. *J. Org. Chem.* 1999; **64**: 4226.

ANNEXE 4

Spectroscopic study of poly(ethylene oxide)₆:LiX complexes (X = PF₆, AsF₆, SbF₆, ClO₄)

L. Ducasse, M. Dussauze, J. Grondin, J.-C. Lassègues*, C. Naudin, L. Servant

Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire, UMR 5803 CNRS, Université Bordeaux I, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence, France, Tel 33 5 56 84 63 55, Fax 33 5 56 84 84 02, e-mail : jc.lassegues@lpcm.u-bordeaux1.fr

The Infrared and Raman spectra of the poly(ethylene oxide) chains in the complexes P(EO)₆:LiX (X = PF₆, AsF₆, SbF₆, ClO₄) are very similar although the conformational sequences of these chains are known to be different in the first three complexes. It seems that the leading factors in determining the common vibrational signature are the isostructural character of these complexes and their similar coordination of the lithium ion by two oxygens of one chain and three oxygens of a second chain. The P(EO)₆:LiClO₄ complex is confirmed to adopt a similar structure as the former three at room temperature even if its degree of crystallinity is lower. In its molten state, an equilibrium between free ions and contact ion-pairs is clearly evidenced by Raman spectroscopy. In the complexes P(EO)₃:LiX complexes at 25°C, PEO exhibits also a unique and specific spectral signature which seems to be characteristic of the P(EO)₃:LiSO₃CF₃ type of structure, with the lithium ion coordinated by three oxygens of a PEO chain and two anions.

1. Introduction

Solvent free polymer electrolytes obtained by dissociation of a lithium salt LiX in a solvating polymer such as poly(ethylene oxide) (PEO) remain interesting systems for the understanding of the lithium conduction mechanism and for applications in lithium batteries. Structural studies of crystalline P(EO)₆:LiX complexes (X = PF₆, AsF₆, SbF₆) have evidenced a very original coordination of the lithium by pairs of PEO chains forming a cylindrical tunnel. The anions are located outside these tunnels and do not coordinate the cations.¹⁻⁴ These systems open the possibility of one-dimensional lithium conduction with a transport number of one in the crystalline state and question the idea of conductivity being confined to amorphous polymer electrolytes above their T_g. In addition, structural studies of P(EO)_{7.5}:LiX complexes (X = ClO₄, N(SO₂CF₃)₂) indicate that considerable degree of extended-range order subsists in the melted state with Li⁺ being locally coordinated in a similar manner as in the P(EO)₆:LiX complexes.^{5,6}

Based on these new structural results, a spectroscopic study of the P(EO)₆:LiAsF₆ complex has previously been reported⁷ and the authors draw the following conclusions: (i) the AsF₆⁻ anions are "spectroscopically free"; (ii) the infrared (IR) and Raman PEO frequencies do not coincide as a result of the presence of centers of symmetry between the two vibrationally coupled PEO chains solvating the Li⁺ ions (iii) the PEO bands have a higher multiplicity in the complexed than in the uncomplexed state because lithium induces complicated conformational sequences of the polymer backbone (iv) the multiplicity of bands in the region from 800 to 900 cm⁻¹ (coupled CH₂ rocking and C-O stretching motions) can hardly be correlated to the torsional angle sequences of PEO in the unit cell.

In order to confirm and extend these observations, we have recorded the IR and Raman spectra of the complexes P(EO)₆:LiAsF₆, P(EO)₆:LiSbF₆, P(EO)₆:LiPF₆ and P(EO)₆:LiClO₄ hereafter abbreviated as As, Sb, P and Cl, respectively. The structure of the latter is not known but there are indications in the literature that it is isostructural with the former three.⁸ As this Cl complex melts at about 65°C without decomposition, we have also investigated the formation of ionic associations on melting for comparison with the recent structural determinations.^{5,6} Finally, complementary spectroscopic information has been added on the same systems having the EO/Li = 3 stoichiometry.

2. Experimental

The lithium salts LiAsF₆ (98%), LiSbF₆ (99%), LiPF₆ (99.99%), LiClO₄ (99.99%) and the polymer (PEO, average M_v 900,000) are purchased from Aldrich. They are used without further purification but handled and stored in a argon-filled glove box (1 ppm H₂O and O₂). PEO and salt mixtures of required stoichiometry are dissolved in dry acetonitrile under stirring. Films of the complexes are then prepared by evaporation of acetonitrile under a stream of dry air (5 ppm H₂O) from a solution layer spread either on poly(tetrafluoro ethylene) or on a silicon wafer. In the first case, free-standing films of typical thicknesses 100 to 300 μm have been obtained. Once most of the solvent has been removed, they are heated at 50°C under vacuum during one day. They are then transferred into a Linkam TMSG600 stage flushed with argon and equipped with a glass window for Raman measurements. In the second case, films of a few μm thicknesses deposited on a silicon window are placed in a chamber equipped with external cesium iodide windows for infrared transmission measurements. This chamber can also be evacuated and the temperature of the sample holder can be regulated between room temperature and 100°C for *in situ* drying.

The IR spectra are recorded using a Nicolet 740 spectrometer (4000-400 cm⁻¹) with a spectral resolution of 4 cm⁻¹. For the Raman measurements, we have used the previously described Labram 1B spectrometer (Dilor-Jobin Yvon-Spex) equipped with a confocal microscope Olympus BH2, a 1800 lines/mm grating (spectral resolution ~ 4.5 cm⁻¹), a CCD detector and either a He/Ne (632.9 nm) or an argon (514.5 nm) exciting laser.⁹ The laser power is generally of 5 mW. The polymer films have been investigated at a depth of about 10 μm using a 50x objective of 0.55 numerical aperture and 8.1 mm working distance. With a confocal pin-hole of 250 μm diameter, the analysed surface at λ₀ = 514.5 nm corresponds to a spot of about 3.6 μm diameter (~10 μm²) and to an axial resolution of 5 μm.¹⁰ The polarized incident beam impinges on the sample along the Z direction and the grating of the spectrometer privileges the same polarisation of the back-scattered Raman light (along Z'). This standard geometry is then close to Z(VV)Z' in the usual

notations, but the true $Z(VV)Z'$, $Z(HH)Z'$, $Z(VH)Z'$ or $Z(HV)Z'$ geometries can be achieved as explained in ref. 11.

The Raman spectra of molten $P(EO)_6$, $LiClO_4$ could be studied up to 110°C in the Linkam stage, but the As, Sb and P derivatives start to decompose before melting and their fluorescence prevents Raman spectra of acceptable quality to be obtained with the available incident wavelengths.

3. Results

3.1. Comparison of the vibrational spectra of the four complexes at 25°C

The IR and Raman spectra of pure PEO and of the complexes are compared in Figs 1 and 2 in the $1550\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ region.

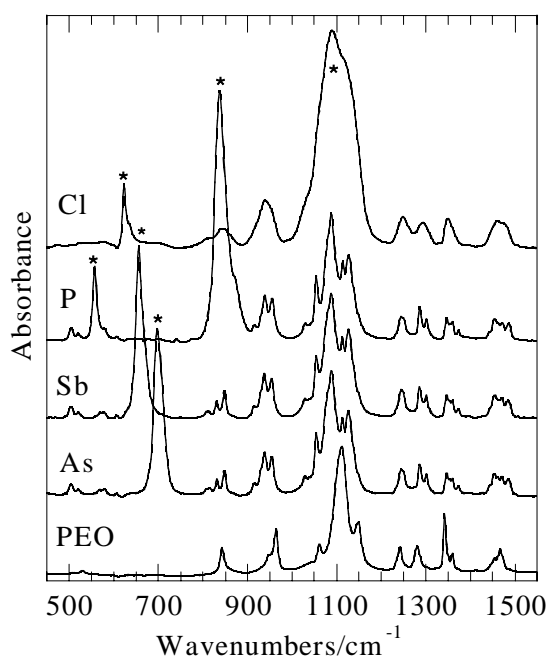


Fig. 1 Infrared spectra of pure PEO and of the four EO/Li = 6 complexes at 25°C . The asterisks indicate the anion contributions.

Table 1 Wavenumbers (cm^{-1}) of the Raman-active (R) and infrared-active (IR) vibrations of the anions in the indicated $P(EO)_6LiX$ complexes at 25°C . In the perchlorate derivative, an additional Raman line coming from the $2\nu_2$ overtone in Fermi resonance with ν_1 is observed at 911 cm^{-1} .

Complex	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5
$P(EO)_6LiAsF_6$ (O_h)	678.5 (R)	569 (R)	698 (IR)	398 (IR)	368 (R)
$P(EO)_6LiSbF_6$ (O_h)	645 (R)	567 (R)	656 (IR)	-	279 (R)
$P(EO)_6LiPF_6$ (O_h)	741 (R)	567 (R)	838 (IR)	558 (IR)	470 (R)
$P(EO)_6LiClO_4$ (T_d)	932 (R)	457 (R)	1090 (IR, R)	624 (IR, R)	

Our data for As are consistent with those of Rhodes and Frech,⁷ apart some minor differences that will be commented below, and we agree with their comments (i) to (iii) for the four investigated

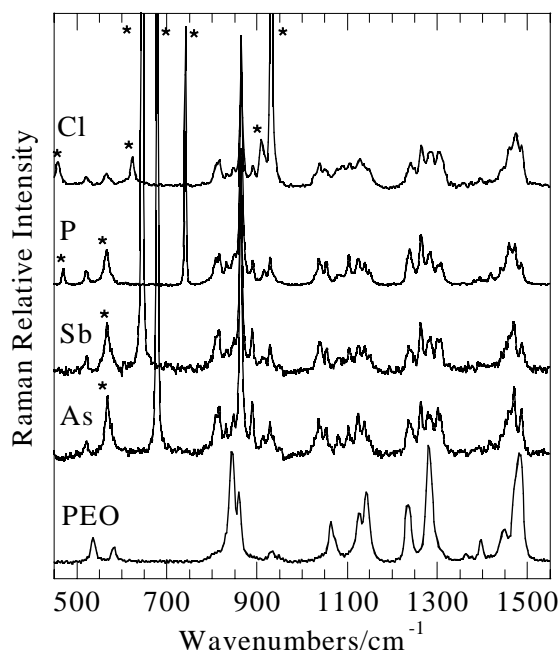


Fig. 2 Raman spectra of pure PEO and of the four EO/Li = 6 complexes at 25°C . The asterisks indicate the anion contributions.

complexes. In particular, the anion vibrational frequencies reported in Table 1 are those of “spectroscopically free” species. However, the absence of a clear frequency/conformation correlation (iv) remains very intriguing. Indeed, complexes As, Sb, and P have been shown to have the same structure but different conformational sequences for one PEO chain in the unit cell, namely: tct-gg't-gcg'-tct-tgt-g'cg for As,¹ tg'g'-tct-tcc-tgt-tcg'-gg'g' for Sb and tct-g'g't-tg'c-tgt-tg'g'-gg'c for P,⁴ where t, g, g' and c stand for trans, gauche, gauche minus and cis, respectively and the hyphens give the oxygen positions. Some PEO vibrations, and in particular those situated in the $800\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ spectral range, are very sensitive to conformational state as shown by previous studies of PEO in the molten state and in aqueous solution.^{12,13} One would then expect that the different weighting of the t, g, g' and c forms in the three complexes are reflected in the IR and Raman spectra. However, if the spectra reported in Figs 1 and 2 differ by the anion contributions, they exhibit very similar vibrational patterns for complexed PEO. This is better seen in the expanded view of Fig.3 where the IR and Raman spectra in the region of the CH_2 twisting vibrations (twCH_2) are compared. Pure PEO forms a 7:2 helix (factor group $D_{4\pi/7}$ isomorphous to the D_7 point group) and the twCH_2 bands observed in Fig.3 are assigned in IR to A_2 (1241 cm^{-1}) and E_1 (1234 and 1281 cm^{-1}) modes and in Raman to A_1 (1240 cm^{-1}) and E_1 (1232 and 1282 cm^{-1}) modes.¹⁴ The unit cell of the As, Sb, and P complexes ($P_{2/1a}$, $Z = 4$, isomorphous with C_{2h}) contains two tunnels that are each formed by two lithium complexed by two $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6$ interlocked chain segments. These two tunnels separated by the anions can be supposed to vibrate independently but a given non-degenerate vibration of PEO inside one tunnel, for example the twisting of the methylene groups (twCH_2), can still give rise to 12 Raman-active vibrations ($6A_g + 6B_g$) and 12 IR-active vibrations ($6A_u + 6B_u$) as there are 24 CH_2 groups in general position. A further degree of approximation would be to consider that the couples of CH_2 groups contained in each $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ unit vibrate rather

independently from each other at frequencies that are characteristic of the dihedral angles of the considered unit.^{12,13}

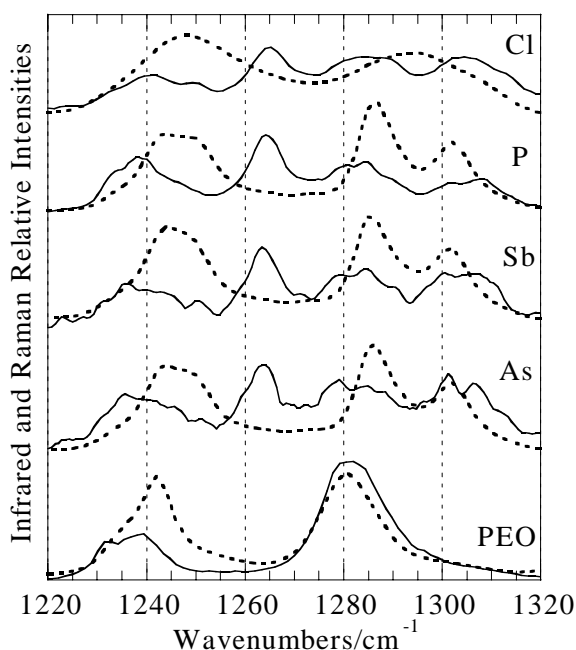


Fig. 3 Raman (solid line) and IR (dotted line) spectra of pure PEO and of the four EO/Li = 6 complexes in the twCH₂ region.

Then, a maximum of 6 weakly splitted components might be observed in each spectroscopy. The splitting would depend on the local geometry of the O-CH₂-CH₂-O unit. The Raman spectra of Fig.3 indicate the presence of at least four main families centered at 1238, 1264, 1284 and 1304 cm⁻¹. Each family is split into at least two lines. The IR spectra are less well resolved and exhibit three main components at 1246, 1286 and 1302 cm⁻¹. A similar behaviour is observed in the regions of the CH₂ bending, wagging and rocking modes in such a way that, as previously noted by Rhodes and Frech,⁷ complexed PEO exhibits in these systems a very high multiplicity of bands. It is at present impossible to associate the observed bands with the various O-CH₂-CH₂-O units present in the conformational sequences. Indeed, the previous frequency/conformation correlations involve trans and gauche forms but not cis forms,^{12,13} while the considered O-CH₂-CH₂-O sequences present cis and gauche forms but not trans ones.^{4,7} Furthermore, whatever the spectral signature of the different forms is, their weighting in the three complexes is not reflected in the spectra. A further illustration is provided by the so-called disordered longitudinal acoustic mode (D-LAM) that is in principle an excellent probe of conformational changes in polymers. Several such modes in the 200-400 cm⁻¹ range have recently been associated to different conformational sequences of PEO in the molten state or in aqueous solution, although they again do not include cis forms.¹³ In molten PEO, the D-LAM is a rather broad and asymmetric band centered at about 260 cm⁻¹. In solid PEO, this broad band splits into three components at 230, 279 and 364 cm⁻¹ (Fig.4). In the P, As and Sb complexes, a main D-LAM component is observed at 326 cm⁻¹ with slightly different profiles in the three complexes but a very similar full-width at half-maximum (FWHM ~ 30 cm⁻¹). Additional bands appear in the three complexes at 267 and 427 cm⁻¹.

So, it can be concluded that the P, As and Sb complexes have a common spectral signature. Only very small frequency and intensity differences are observed between their Raman spectra

and we will see below that these differences arise essentially from orientation effects of crystallized zones in the films.

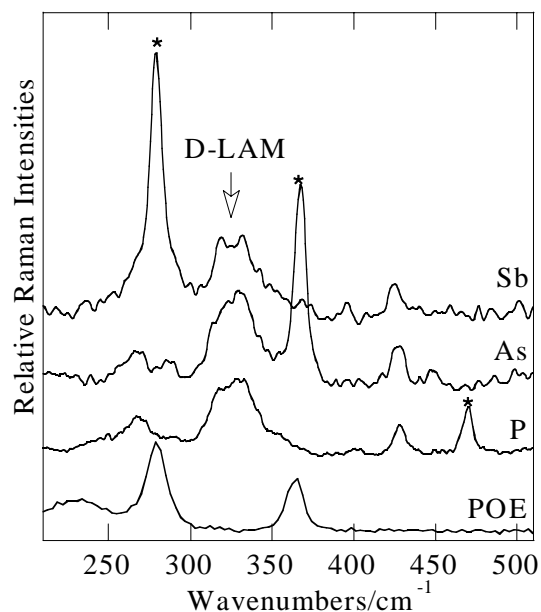


Fig. 4 Raman spectra of pure PEO and of the three indicated EO/Li = 6 complexes in the region of the D-LAM modes. The asterisks indicate the contributions of the ν_5 mode of the various anions.

If we consider now the Cl complex, it can be seen in Figs 1 and 3 that its IR spectrum looks like the envelop of the structures observed for As, Sb, and P. The Raman spectrum of Cl (Fig. 2) is better resolved than the IR one as we could select crystalline zones in the sample; hence the Raman spectra of Cl resemble more those of As, Sb, and P. These spectroscopic similarities provide a confirmation of Cl being isostructural with the other three complexes.

To help the understanding of the above spectra, we have recorded the IR and Raman spectra of P(EO)₃LiClO₄ and the IR spectra of P(EO)₃LiAsF₆, P(EO)₃LiSbF₆, and P(EO)₃LiPF₆. The Raman spectra of the latter three derivatives are not reported because they are affected by strong levels of fluorescence. The EO/Li = 3 stoichiometry corresponds to definite compounds melting at about 160°C for the LiClO₄ derivative and 220°C for the other three.^{8,15} These complexes are certainly isostructural with other definite compounds of EO/Li = 3 stoichiometry such as P(EO)₃LiSO₃CF₃ or P(EO)₃Li[N(SO₂CF₃)₂] where the lithium ions are known to be coordinated by 3 oxygens of a PEO chain and by two oxygens of two different anions.^{16,17} The partial complexation of the lithium by only one PEO chain implies also a conformational state that is quite distinct from the conformations of the two solvating PEO chains in the EO/Li = 6 complexes. If the analogy with the P(EO)₃LiSO₃CF₃ complex is pursued, the PEO chain would adopt a helical structure with a conformational sequence of the t-gt-tg'-t-gt-tg'-t-gt type in the unit cell, excluding any cis and trans conformation for the O-CH₂-CH₂-O moieties. A spectroscopic study of P(EO)₃LiSO₃CF₃ has already been published.¹⁸ Special emphasis has been put on the anion vibrations but some vibrations of complexed PEO are also reported and they can be compared with the results presented in Fig.5. We have selected the Raman spectra of P(EO)₆LiClO₄ (Fig.5a) and of P(EO)₃LiClO₄ (Fig.5d) in order to show that the ν_1 line of the anion is displaced from 932 to 950 cm⁻¹. This will be commented below in terms of ion-pairing effects. In Raman, the region of the ring-breathing mode, dominated by a line at 864 cm⁻¹ at EO/Li = 6 (Fig.5a), is transformed for EO/Li = 3 into a doublet at 874 and

864 cm^{-1} , accompanied by a weaker band at 833 cm^{-1} (Fig.5d). This latter spectrum is very similar to the $\text{P}(\text{EO})_3\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ one.¹⁸ The IR spectra of the As and Sb derivatives are practically identical at $\text{EO}/\text{Li} = 6$ and very similar to the As IR spectrum reported by Rhodes and Frech.⁷ At $\text{EO}/\text{Li} = 3$, they become nearly identical to the IR spectrum of $\text{P}(\text{EO})_3\text{LiSO}_3\text{CF}_3$.¹⁸ So, there are good evidences that all the considered $\text{EO}/\text{Li} = 3$ compounds are isostructural. Their spectral signatures are quite distinct from those of the $\text{EO}/\text{Li} = 6$ compounds as expected from a drastic change of the PEO conformational sequences.

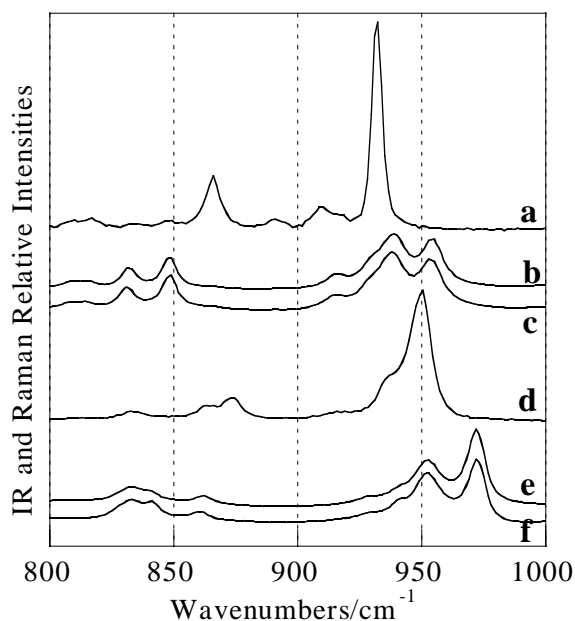


Fig. 5 Comparison of the Raman spectrum of $\text{P}(\text{EO})_6\text{LiClO}_4$ (a) and of the IR spectra of $\text{P}(\text{EO})_6\text{LiAsF}_6$ (b) and $\text{P}(\text{EO})_6\text{LiSbF}_6$ (c) with the Raman spectrum of $\text{P}(\text{EO})_3\text{LiClO}_4$ (d) and the IR spectra of $\text{P}(\text{EO})_3\text{LiAsF}_6$ (e) and $\text{P}(\text{EO})_3\text{LiSbF}_6$ (f) in the region of the ring-breathing modes and of the ν_1 vibrations of the perchlorate anion.

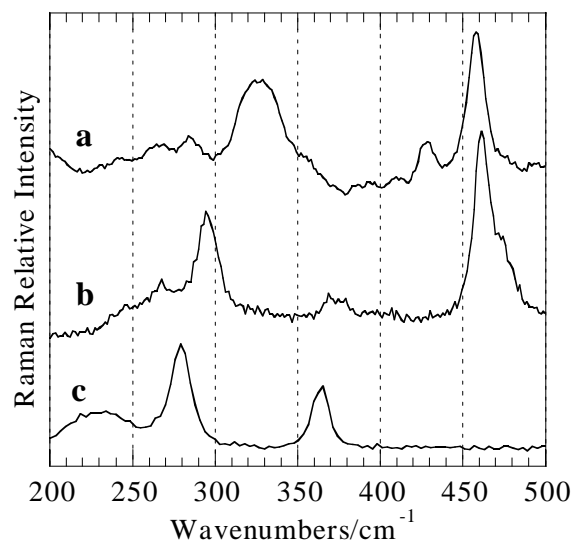


Fig. 6 Raman spectra of the $\text{P}(\text{EO})_6\text{LiClO}_4$ (a) and $\text{P}(\text{EO})_3\text{LiClO}_4$ complexes (b) in the region of the D-LAM modes and of the ν_2 vibrations of the anion. The Raman spectrum of pure PEO (c) is reported for comparison.

This can be further illustrated in other spectral ranges. For example, the main D-LAM component of the $\text{EO}/\text{Li} = 6$ complexes at 326 cm^{-1} is shifted to 295 cm^{-1} in the $\text{P}(\text{EO})_3\text{LiClO}_4$ complex and the ν_2 mode of the anion becomes broader and complex (Fig.6). It is very interesting to note that the D-LAM components of the $\text{P}(\text{EO})_3\text{LiClO}_4$ complex (Fig.6b) are rather close in frequency and intensity to those of pure PEO (Fig.6c), as expected from the not too different helical conformation adopted by PEO in the two systems. Several other features of the $\text{P}(\text{EO})_6\text{LiClO}_4$ complex such as the ($r\text{CH}_2 + \nu\text{COC}$) component at 1037 cm^{-1} or the twCH_2 one at 1307 cm^{-1} (not shown) completely disappear in the $\text{P}(\text{EO})_3\text{LiClO}_4$ complex. They might be indicative of the cis form contributions. Some characteristic frequencies and general assignments of the above discussed complexes are reported in Table 2.

Table 2 Observed Raman and IR bands (cm^{-1}) of PEO in the $\text{EO}/\text{Li} = 6$ and 3 complexes. The IR data are averages from the spectra of all the available As, Sb, P and Cl derivatives in order to avoid spectral regions where the anion bands reported in Table 1 mask the PEO signals. The $\text{P}(\text{EO})_3\text{LiX}$ Raman data are from the only Cl derivative. Weak shoulders are indicated by an asterisk. The main families of vibrations are just mentioned as a detailed assignment is still not possible.

$\text{P}(\text{EO})_6$, LiX Raman	$\text{P}(\text{EO})_6$,LiX IR	$\text{P}(\text{EO})_3$, LiX Raman	$\text{P}(\text{EO})_3$,LiX IR	
267, 326, 427		267, 295, 373		D-LAM modes
522	504, 521, 579, 606	538, 557, 579	529, 561, 580	OCC and COC def.
808, 816, 831, 848, 864, 889, 916, 929, 1028*, 1037, 1043, 1054, 1081*, 1103, 1113*, 1124, 1138, 1149	812, 831, 848, 915, 931*, 939, 954, 1029, 1055, 1075*, 1089, 1114, 1127	833, 864, 874, 1059, 1085, 1120, 1131, 1144	833, 840, 861 930*, 942*, 952, 972, 1056*, 1073*, 1090, 1110, 1136	Coupled modes of CH_2 rock., CO stretch. and CC stretch.
1238, 1246, 1279, 1284.5, 1290*, 1301, 1307	1249, 1244, 1286, 1302	1160*, 1247, 1269, 1286	1231*, 1245, 1265, 1282, 1290	CH_2 twist.
1417	1347, 1353*, 1360, 1374	1419	1343, 1356, 1370, 1387, 1394	CH_2 wag.
1441, 1451*, 1459, 1464, 1471, 1486	1443*, 1454, 1471, 1486	1456*, 1473, 1483	1458, 1465, 1477	CH_2 bend.
2889, 2935, 2968, 2994	2886, 2930, 2993	2850*, 2870, 2937, 2952	2890, 2919*, 2930, 2968*	CH_2 stretch.

3.2. Crystallinity of the P(EO)₆LiX complexes

The crystallinity and morphology of the polymer electrolyte films are known to depend on many parameters such as salt concentration, molecular weight of the polymer, nature of the solvent, thermal history, sampling technique, etc.¹⁵. In many cases, crystallization develops according to spherulites separated by amorphous zones. For the P(EO)₆LiClO₄ composition, small size spherulites (~50 μm in diameter) melting above 120°C and having a high salt content (EO/Li = 3 ?) are claimed to be accompanied by larger spherulites of the nominal concentration EO/Li = 6 melting between 45 and 60°C and by PEO.^{15,19} The P, As and Sb complexes have a higher melting temperature of about 130°C and appear to be better crystallized than Cl. However, the influence of the preparation conditions remains crucial. Let us for example compare more precisely the results obtained by Rhodes and Frech⁷ on the As compound prepared by grinding together the salt and polymer at liquid N₂ temperature and then heating and annealing in a sealed capillary tube, with those obtained here from the above described films. Rhodes and Frech observe a broad and structured IR absorption at 702 cm⁻¹ (their Fig.1) and they invoke factor group splitting effects on the ν₃ mode of AsF₆⁻. Our results in the same spectral range (Fig.7) indicate a nearly twice narrower IR band (FWHM ~ 24 cm⁻¹ instead of ~ 45 cm⁻¹) centered at 698 cm⁻¹. This band is asymmetric and can be decomposed in two main components at 702.5 cm⁻¹ and 694.6 cm⁻¹ of respective FWHM 24.8 and 13.3 cm⁻¹, accompanied by a weak shoulder probably due to ν₁ at 677 cm⁻¹. This difference in the ν₃ IR profile between the two experiments does not contradict the factor group splitting argument but we believe that it also indicates that our sample is more ordered (or crystallized). It is still possible that the KBr pellets used by Rhodes and Frech to record their IR spectra induce some interaction or exchange with the lithium salt. Their ν₁ Raman profile recorded from a sealed glass tube is indeed much more similar to ours (Fig.7) although their maximum is situated at 684 cm⁻¹ against 678.5 cm⁻¹ here.

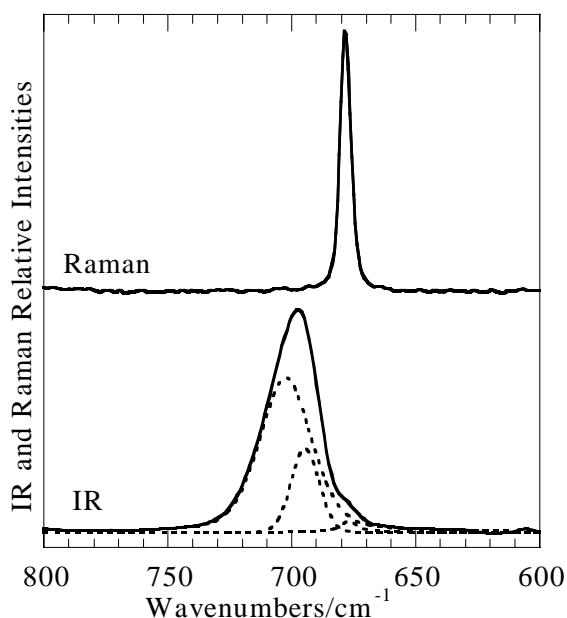


Fig. 7 IR and Raman spectra of As at 25°C in the region of the ν₃ and ν₁ vibrations of the anion, respectively. The IR profile is reproduced with two main components at 702.5 and 694.6 cm⁻¹ and a very weak component at 675 cm⁻¹ (broken lines).

In our experimental protocol, the IR spectra are recorded from a film of a few μm thickness deposited on an inert silicon substrate. The investigated surface is 2 cm² and one can infer that orientation effects coming from a large number of spherulites are averaged out. We have indeed checked that these films do not present any dichroism. On the other hand, the Raman spectra are recorded from volumes of a few tens μm³ that are smaller than a typical spherulite size. We have observed that the Raman spectra recorded on many different points of the As, Sb and P films do not reveal any significant variation of salt concentration by normalizing for example the integrated area of the ν₁ anion line to the integrated area of the PEO bands in the 1550-1400 cm⁻¹ region (δCH₂). In all cases, the ν₁ line keeps roughly the same frequency, shape and intensity. It is neither possible to identify amorphous zones from line broadenings. However, small variations of the relative intensity of complexed PEO bands can be evidenced. They are better seen in an experiment where a given point of the sample is analysed but the sample is rotated around this point by 360°. The ν₁ anion line intensity is found again to be practically unchanged, as expected from the isotropic character of the AsF₆ octahedron, but the relative intensity of the PEO multiplets is strongly affected. Two typical spectra obtained before and after a rotation of 90° are reported in Fig. 8.

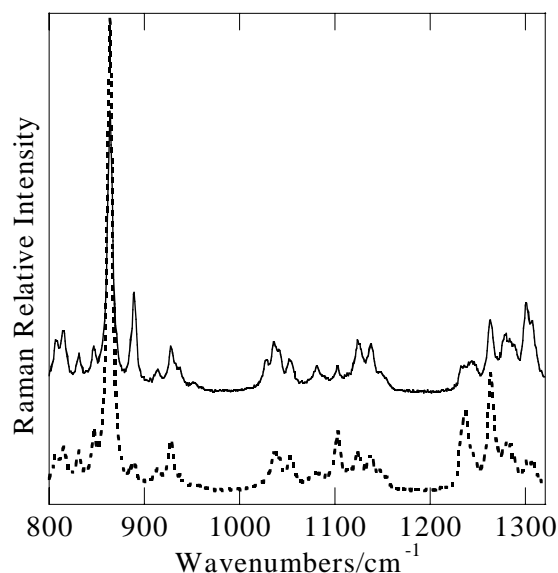


Fig. 8 Raman spectra of As at 25°C obtained in the VV polarization before (solid line) and after (dotted line) rotation of the sample by 90°.

When plotted as a function of the rotation angle θ, the integrated intensity of, for example, the 864 and 889 cm⁻¹ bands, is found to be periodic but out-of-phase (Fig.9). Some other PEO bands exhibit different periodicities. Unfortunately, the orientation of the crystal from one point to another is unknown and cannot be determined from this experiment which is simply intended to show that the films present a rather constant state of crystallinity.

3.3. Ion-pairing effects in the melted state

The Raman mapping of the as-prepared Cl films has shown the presence of amorphous and crystalline zones of some tens μm size. They can be distinguished by the fact that some structured vibrational patterns, such as for example the tw(CH₂) region around 1300 cm⁻¹, become broad envelopes in the amorphous

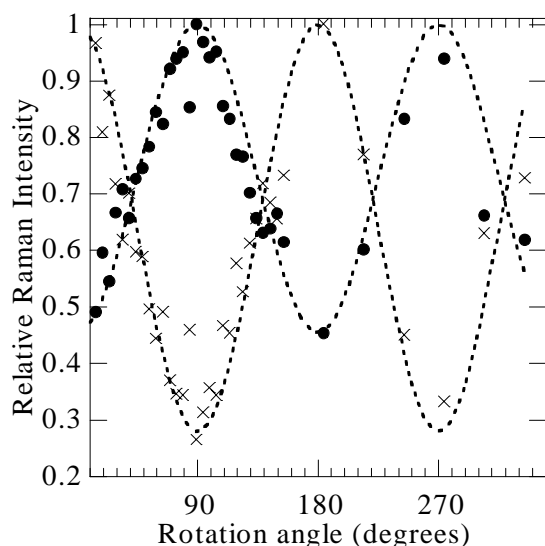


Fig. 9 Intensity variation of the Raman lines at 864 (black circles) and 889 cm^{-1} (crosses) as a function of the sample rotation angle θ . The maximum of intensity reached by each line has been normalized to 1 for a more convenient comparison and a $\cos^2\theta$ or $\sin^2\theta$ type of function has been drawn to show that the maxima and minima are separated by 90° .

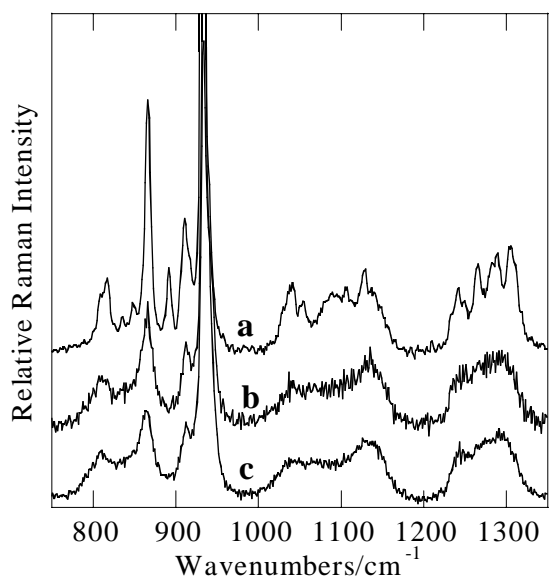


Fig. 10 Comparison of the Raman spectra of $\text{P(EO)}_6\text{LiClO}_4$ in a crystallized (a) or amorphous zone (b) at 25°C and in the melted state at 70°C (c).

state (Fig.10b). However, there is no trace of vibrational features coming from the $\text{P(EO)}_3\text{LiClO}_4$ complex that would indicate zones of higher salt concentration. There is neither any evidence of bands coming from pure PEO. After melting, the sample becomes homogeneous and all the spectra resemble those of the amorphous solid state (Fig.10c). The characteristic “breathing mode” at 864 cm^{-1} is broadened but unshifted. The ClO_4^- ν_1 line becomes systematically asymmetric on melting (Fig.11) with two main components at 932 cm^{-1} and 939 cm^{-1} . The description of these spectroscopic features in terms of “free”, “solvent

separated or solvent-shared ion-pairs, “contact ion-pairs”, etc..., has been debated since a long time in the literature.^{20,21} We adopt the view that the 932 cm^{-1} main peak is due to “spectroscopically free” anions²¹ because Raman spectroscopy is not able to distinguish completely free anions from solvent-separated ion-pairs. This is clearly the case for the As, Sb and P structures which are prototypes of a solvent-separated ion-pair situation with lithium-fluorine distances as small as 4.5 \AA . Still the characteristic anion frequencies reported in Table 1 are very close to those measured in very diluted solutions of these anions and they all enter in the category of the “spectroscopically free” species. As far as the crystalline Cl complex has a similar structure as the As, Sb and P complexes, solvent-separated ion-pairs are also involved and they produce the single line at 932 cm^{-1} . The appearance of the 939 cm^{-1} shoulder in the amorphous or molten states is then indicative of local defects in the Cl structure leading to “contact ion-pairs”, i.e. to at least one direct coordination of Li^+ by one perchlorate oxygen, the remaining Li^+ coordination being ensured by PEO oxygen atoms. One can infer that the ClO_4 symmetry is lowered to C_{3v} in the contact ion-pair. We have already pointed out that in the $\text{P(EO)}_3\text{LiClO}_4$ complex each anion is likely to interact with two lithium in the so-called “dimerized” state $\text{Li}_2(\text{ClO}_4)_2$ characterized in various solvents by a ν_1 line at 948 cm^{-1} .²¹ We have seen that the Raman spectrum of $\text{P(EO)}_3\text{LiClO}_4$ is effectively dominated by a new band at 950 cm^{-1} (Fig.5), a feature which is absent in molten Cl (Fig.11). In this dimerized state, the anion is supposed to adopt the still lower C_{2v} symmetry.

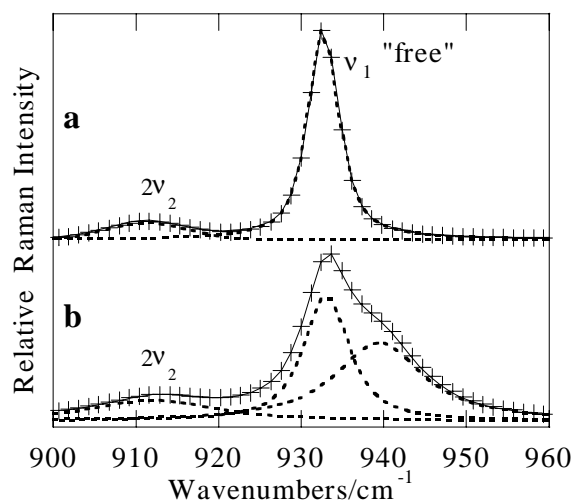


Fig. 11 Expanded view of Fig.10 with lorentzian profiles (dotted lines) fitted to the $2\nu_2$ component of ClO_4^- at 911 cm^{-1} , the “free” ν_1 component at 932 cm^{-1} and the ν_1 “ion-pair” component at 939 cm^{-1} . The sum of these components (+) is compared to the experimental profile (solid line) at 25°C (a) and at 70°C (b).

4. Discussion

The experimental results clearly show that the IR and Raman spectra of PEO are strongly modified from the pure polymer to the $\text{P(EO)}_6\text{LiX}$ and $\text{P(EO)}_3\text{LiX}$ definite compounds, as expected from a drastic change of the chain conformation. Nevertheless, the similarity of the P, As and Sb spectra for $\text{EO/Li} = 6$ remains intriguing as these isostructural compounds are known to differ by the conformational sequences of PEO. Let us recall however that the nomenclature reported above to

describe the three conformational sequences of As, Sb, and P is a convenient but rather crude one since t (trans) is associated with torsion angles of $180 \pm 45^\circ$, c (cis) with torsion angles of $0 \pm 45^\circ$ and g (gauche) and g' (gauche minus) cover the remaining angular range.^{1,4} A careful examination of the local structure around the cation, i. e. of the exact values of the dihedral angles, reveals more geometrical similarities between the three complexes than suggested by the simple tgg'c nomenclature. Thus, we have compared the coordination site around a given lithium in a projection along the a axis (Fig.12). In the left column of Fig.12, where only the carbon and oxygen atoms are represented, the cation is seen to be coordinated in a rather similar way by three oxygens of one PEO chain and two oxygens of the second PEO chain with Li-O distances in the range of 2.14-2.19 Å. The three-coordinating oxygen atoms are nearly coplanar and involve a common tgt-t sequence. The two-coordinating oxygen atoms are situated above and below the mean plane. Note that the coordination sphere includes every independent atom in the unit cell which contains 6 repeat units of a given chain.^{1,4}

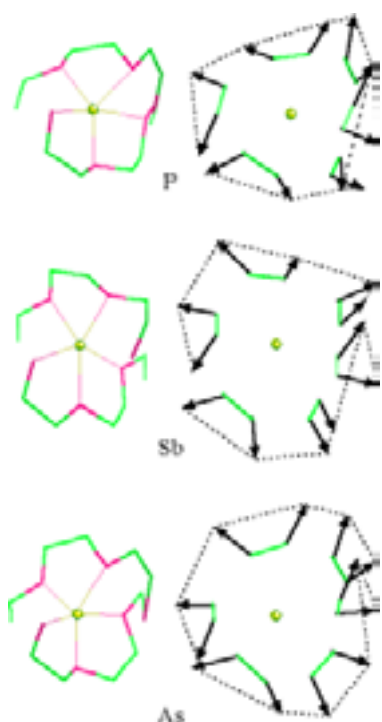


Fig. 12 Projection of the P, As and Sb structures along the a axis. In the left column, only the oxygen and carbon atoms surrounding the lithium are represented. In the right columns, only the carbon atoms are reported and arrows indicate the bisector of the methylene groups.

In the right column of Fig.12, each CH₂ group is represented by a vector originating at the carbon atom and ending at half the H-H distance. This vector also represents the projection of the transition moments of, for example, the ν_{twCH_2} , δ_{CH_2} or ν_{sCH_2} vibrations. In this projection, it is easy to identify the six O-CH₂-CH₂-O units which correspond to the six possible twCH₂ components previously discussed. We have seen that at least four families can be distinguished in the Raman spectra (Fig.3). It is noteworthy that the three complexes as represented in Fig.12 exhibit more similarities than expected from a simple consideration of their conformational sequences. This is mainly

due to the constraints imposed to the chains by the lithium complexation; as far as we know, cis forms for the O-CH₂-CH₂-O unit have never been evidenced before. In addition, the strong vibrational coupling between the two chains contributes to an averaging of the conformational differences.

Since the frequency/conformation correlations established in the literature for polyethers cannot be exploited, some particular vibrational features of the EO/Li = 6 complexes might be identified by comparison with other definite compounds presenting different structures. The comparison between the P(EO)₆,LiClO₄ and P(EO)₃,LiClO₄ complexes indicates that some Raman lines of the former disappear in the latter and have neither been observed in any other PEO complex (Table 2). They might be characteristic of the very specific cis forms involved in the EO/Li = 6 complexes.

Preliminary results indicate that the As, Sb and P films are relatively well crystallized but further work using IR and Raman polarizations on oriented samples is needed for a detailed assignment. Recent literature results indicate that films of these complexes can be stretched to produce a privileged orientation of the chains.²²

The as-prepared Cl films present amorphous and crystalline zones that can easily be differentiated using confocal Raman microscopy. For example, the profile of the ν_1 perchlorate line presents a shoulder coming from contact ion-pairs at 939 cm⁻¹ in both the amorphous and molten states. This conclusion is at variance with a recent structural study of molten P(EO)_{7.5},LiClO₄ at 100°C in which Li⁺ is found to be locally coordinated by 4~5 ether oxygens with no significant ion-pairing.⁶ We have also investigated this composition to be sure that the ion-pairing effects observed in Raman for EO/Li = 6 are still present at EO/Li = 7.5. The results are quite similar to those presented in Fig.11: an equilibrium is observed between spectroscopically free anions (932 cm⁻¹) and contact ion-pairs (939 cm⁻¹). At 100°C, the integrated area of the first band is 43 % of the total for EO/Li = 6 and 65 % at EO/Li = 7.5. If the scattering cross-section of the two vibrations is not too different, these percentages are directly related to the amount of free anions present in the molten state as a function of the concentration.

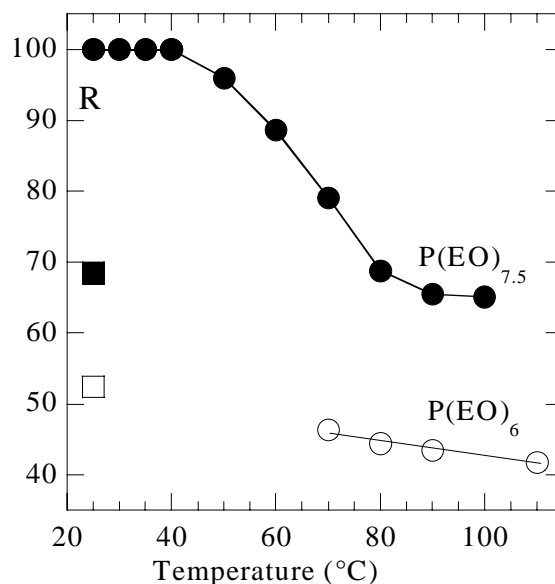


Fig. 13 Fraction R of the total ν_1 integrated intensity contained in the "free" component at 932 cm⁻¹ for the compositions P(EO)_{7.5},LiClO₄ (black circles) and P(EO)₆,LiClO₄ (open circles) as a function of the temperature. The values taken by R after the samples have returned to 25°C for one day are given by black squares and open squares, respectively. After one week, R goes back to nearly 100%.

Data at other temperatures are reported in Fig.13 and it can be pointed out that when the melted samples return to room temperature, they remain in a supercooled liquid state during at least one day. After a few days, they solidify and reach a better degree of crystallinity than initially as indicated by the observation of a predominant 932 cm^{-1} line of the free anions.

5. Conclusion

The recent structural data obtained on $\text{P(EO)}_n\text{LiX}$ complexes are extremely valuable for more detailed spectroscopic studies. A first striking result is the strong similarity of the vibrational spectra of the $\text{P(EO)}_6\text{LiXF}_6$ complexes ($X = \text{As, Sb, P}$) at room temperature. Further work is necessary to fully understand this unexpected observation and to propose a detailed vibrational assignment but it is already clear that unusual torsional angle sequences involving cis forms cannot be explained by the frequency/conformation correlations proposed in the literature for polyether chains.

It has then been confirmed that the $\text{P(EO)}_6\text{LiClO}_4$ complex is isostructural with the As, Sb and P ones and that the $\text{P(EO)}_3\text{LiX}$ definite compounds, including the $X = \text{ClO}_4$ derivative, exhibit spectral features very similar to those of the $\text{P(EO)}_3\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ complex of known structure. This is an interesting basis for the vibrational assignment of all these complexes. The structural results provide not only dihedral angles for the PEO conformational sequences but also accurate lithium-anion distances that are very helpful in clarifying the spectroscopic nomenclature of free ions, solvent separated ion-pairs, contact ion-pairs, etc.. The Raman spectra of the perchlorate anion become then interesting probes of the local lithium coordination and degree of crystallinity of the sample. The advantages of using Raman spectroscopy to investigate local order and ion-pairing effects have been illustrated on molten $\text{P(EO)}_n\text{LiClO}_4$ complexes with $n = 6$ and 7.5 but more quantitative data might rather easily be obtained to characterize the thermodynamic equilibria occurring in the molten state.

Acknowledgments

The authors are grateful to Professor P. G. Bruce for sending them the $\text{P(EO)}_6\text{LiAsF}_6$ structural data and to J.-L. Bruneel for his experimental support. They also indebted to the CNRS (Chemistry Department), to Conseil Régional d'Aquitaine and to European FEDER funds for their financial support of the Raman and infrared equipments.

References

- 1 G. S. MacGlashan, Y. G. Andreev and P. G. Bruce, *Nature*, 1999, **398**, 792-794.
- 2 Y. G. Andreev and P. G. Bruce, *Electrochim. Acta*, 2000, **45**, 1417-1423.
- 3 Z. Gadjourova, Y. G. Andreev, D. T. Tunstall and P. G. Bruce, *Nature*, 2001, **412**, 520-523.
- 4 Z. Gadjourova, D. Martín y Marero, K. H. Andersen, Y. G. Andreev and P. G. Bruce, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 1282-1285.
- 5 G. Mao, M.-L. Saboungi, D. L. Price; M. B. Armand and W. S. Howells, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **84**, 5536-5539.
- 6 G. Mao, M.-L. Saboungi, D. L. Price, Y. S. Badyal and H. E. Fischer, *Europhys. Lett.*, 2001, **54**, 347-353.
- 7 C. P. Rhodes and R. Frech, *Macromolecules*, 2001, **34**, 1365-1368.
- 8 C. D. Robitaille and D. Fauteux, *J. Electrochem. Soc.*, 1986, **133**, 315-325.
- 9 I. Rey, P. Johansson, J. C. Lassègues, J. Grondin and L. Servant, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 3249-3258.

- 10 J. L. Bruneel, J. C. Lassègues and C. Sourisseau, *J. Raman Spectrosc.*, 2002, **33**, 815-828.
- 11 F. Lagugné Labarthe, T. Buffeteau and C. Sourisseau, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 5754-5765.
- 12 H. Matsuura and K. Fukuhara, *J. Polym. Sci., Part B*, 1986, **24**, 1383-1400.
- 13 X. Yang, Z. Su, D. Wu, S. L. Hsu and H. D. Stidham, *Macromolecules*, 1997, **30**, 3796-3802.
- 14 H. W. Siesler and K. Holland-Moritz in *Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers, Practical Spectroscopy Series Vol. 4*, ed E. G. Brame Jr, Marcel Dekker, New York, 1980.
- 15 F. M. Gray, *Solid Polymer Electrolytes*, VCH Publishers, Cambridge, 1991, pp 55-58.
- 16 P. Lightfoot, M. A. Mehta and P. G. Bruce, *Science*, 1993, **262**, 883-885.
- 17 Y. G. Andreev, P. Lightfoot and P. G. Bruce, *Chem. Commun.*, 1996, 2169-2170.
- 18 R. Frech and C. P. Rhodes, *Solid State Ionics*, 2002, **147**, 259-264.
- 19 R. J. Neat, A. Hooper, M. D. Glasse and R. Linford, in *Proceedings of the 6th Risø International Symposium on Metallurgy and Materials Science* (F. W. Poulsen, N. Hessel Andersen, K. Clausen, S. Skaarup and O. T. Sørensen Eds), Risø National Lab., Roskilde, 1994.
- 20 A. G. Miller and J. W. Macklin, *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**, 1193-1201.
- 21 M. Chabanel, D. Legoff and K. Touaj, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1996, **92**, 4199-4205.
- 22 H. Kataoka, Y. Saito, M. Tabuchi and T. Sakai, *Macromolecules*, 2002, **35**, 6239-624

Annexe 5

Articles :

- Annexes 3 et 4
- *Confocal Raman microscopy study of the $Li_xV_2O_5$ cathodes.* C. Naudin, C. Edwards, J. Grondin, L. Servant et J.C. Lassègues, Journal de Physique IV, soumis.

Communication orale :

- Journées de spectroscopie Raman, Montpellier, France. 6-7 Décembre 2001
Confocal Raman microscopy study of the $Li_xV_2O_5$ cathodes. C. Naudin, C. Edwards, J. Grondin, L. Servant et J.C. Lassègues.

Communications par affiche :

- 10th International Meeting on Lithium Batteries, Côme, Italie. 28 Mai-2 Juin 2000.
In-situ Raman study of a Lithium-polymer battery. C. Naudin, J.L. Bruneel, M. Deschamps, C. Edwards, J. Grondin, S. Lascaud, J.C. Lassègues et L. Servant.
- Colloque Gaston Planté, Paris, France. 30-31 Octobre 2000.
Etude in-situ du fonctionnement d'un accumulateur lithium-polymère par microspectrométrie Raman confocale. C. Naudin, C. Edwards, J.C. Lassègues, L. Servant et S. Lascaud.
- 1st Lithium Batteries Discussions, Arcachon, France. 28 Mai-1^{er} Juin 2001.
Confocal Raman microscopy study of the $Li_xV_2O_5$ cathode. C. Edwards, C. Naudin, J. Grondin, L. Servant et J.C. Lassègues.
IR and Raman spectroscopic studies of lithium surface. C. Naudin, C. Edwards, J.L. Bruneel, J. Grondin, L. Servant et J.C. Lassègues.
- Journées de spectroscopie Raman, Montpellier, France. 6-7 Décembre 2001.
Etude d'électrolytes polymères à conduction Li^+ . L. Ducasse, J. Grondin, J.C. Lassègues, C. Naudin et L. Servant.

Etude par spectroscopies Infrarouge et Raman des composants d'un accumulateur Lithium-métal polymère

L'objet de ce travail est de caractériser les différents constituants d'un accumulateur modèle [Li / POE_nLiTFSI / V₂O₅] et d'analyser quelques aspects de son comportement en cours de fonctionnement. Des expériences de spectroélectrochimie utilisant la Microspectrométrie Raman Confocale (MRC) ont permis de mesurer la diffusion du sel dans l'électrolyte polymère [poly(oxyde d'éthylène) – LiTFSI] et de mettre en évidence les gradients de concentration en sel qui s'établissent lors de la décharge de l'accumulateur. Le même type d'approche spectroélectrochimique a permis de suivre les transitions de phases consécutives de Li_xV₂O₅ au cours de l'intercalation du lithium lors de la première décharge. Enfin, la nature de la couche de passivation présente sur les feuilles de lithium industrielles et son évolution au contact de l'électrolyte ont été caractérisées par MRC et modulation de polarisation en infrarouge (PM-IRRAS).

Study by Infrared and Raman Spectroscopies of the Components of a Lithium-Polymer Battery

The aim of this work is to characterize the separate components of a model battery [Li / POE_nLiTFSI / V₂O₅] and to analyze some aspects of its behaviour during charge-discharge cycles. Spectroelectrochemical experiments using Confocal Raman Microspectroscopy (CRM) have allowed the salt diffusion induced by a concentration gradient in the polymer electrolyte [poly(ethyleneoxyde)-LiTFSI] to be measured and the salt concentration gradients formed during the first discharge of the battery to be evidenced. The consecutive phase transitions taking place in Li_xV₂O₅ during the discharge have also been probed by CRM. Finally, the chemical nature of the passivation layer on the lithium foils used as negative electrode and its evolution after interfacing the electrolyte have been investigated by CRM and Infrared (PM-IRRAS) spectroscopies.

MOTS CLES

Spectroscopie infrarouge (PM-IRRAS)

Microspectrométrie Raman Confocale

Spectroélectrochimie

Accumulateurs au Lithium

Electrolyte Polymère

Transport Ionique

Electrode positive Li_xV₂O₅

Réactivité du Lithium