

Université de Montréal

**Effet de l'organisation nanométrique
sur les propriétés de matériaux pour piles solides au lithium**

par

Maritza Volel

Département de Chimie

Faculté des Arts et des Sciences

Thèse présentée à la Faculté des Études Supérieures

en vue de l'obtention du grade de

Philosophiae Doctor (Ph.D.)

en Chimie

Novembre, 2004

© Maritza Volel, 2004



QD

3

U54

2005

V. 014

Direction des bibliothèques

AVIS

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal
Faculté des Études Supérieures

Cette thèse intitulée:

**Effet de l'organisation nanométrique
sur les propriétés de matériaux pour piles solides au lithium**

présentée par:

Maritza Volel

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes:

Prof. Christian Reber	Président rapporteur
Prof. Michel Armand	Directeur de recherche
Prof. Dominic Rochefort	Membre du jury
Prof. Daniel Bélanger	Examineur externe
Prof. Normand Mousseau	Représentant du doyen

Sommaire

Trouver les matériaux adéquats pour les piles rechargeables au lithium est un défi constant étant donné qu'il faut respecter des contraintes spécifiques (telles que la sécurité, une conductivité élevée et une gamme de température convenable) avant de passer aux applications.

Cette thèse vise à mettre en évidence la relation entre la structure et les propriétés de matériaux pour piles solides au lithium. Les matériaux analysés peuvent être regroupés en quatre principales catégories:

1-Électrolytes-Polymères

Nous avons étudié l'effet de solvants utilisés dans la préparation de films de poly(oxyéthylène) dopés avec différents sels de lithium sur la conductivité et la morphologie de ces films.

2-Cristaux Plastiques

Ces matériaux pourraient éventuellement remplacer les électrolytes-polymères classiques. Une caractérisation de la morphologie et des propriétés mécaniques de cristaux conducteurs de pyrazolium imides est présentée. La conductivité est examinée et corrélée au module d'Young, à la dureté et à la rugosité des matériaux avant et après leurs transitions de phase.

3-Matériaux d'électrode

La composition de surface du LiFePO_4 carboné, un matériau de cathode, a été investiguée. La question de la distribution des ions et de l'hybridation du carbone dans le matériau a été abordée. Par ailleurs, la réactivité de surface de cathodes de LiCoO_2 et d'anodes de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ a été étudiée après que ces électrodes aient été mises en contact avec un polymère liant et un sel fondu.

4-Matériaux hybrides

Nous introduisons de nouveaux matériaux qui sont constitués de poly(oxyéthylène) confiné dans des nanotubes d'oxyde de titane. Il s'agit d'un système modèle pour mieux comprendre l'interface polymère/électrode. L'effet du confinement sur la dynamique moléculaire est présenté.

Mots Clés

Batteries au lithium, électrolytes-polymères, cristaux plastiques, matériaux d'électrode, matériaux hybrides, nanotubes, conductivité, module d'Young, transitions de phase, confinement.

Summary

Finding suitable materials for rechargeable lithium batteries is a constant challenge because specific requirements (such as safety, high conductivity and a convenient temperature range) have to be met for applications.

This thesis aims to outline the structure-property relationship in materials for solid-state lithium batteries. The analyzed materials can be gathered into four categories:

1-Polymer Electrolytes

We studied the effect of the preparation solvents on the conductivity and morphology of films of poly(ethylene oxide) doped with a series of lithium salts.

2-Plastic Crystals

These materials could eventually replace the classical polymer electrolytes. A characterization of the morphology and mechanical behaviour of conducting crystals of pyrazolium imides is presented. Conductivity is examined and correlated to the materials' Young modulus, hardness and surface roughness before and after their phase transitions.

3-Electrode Materials

The surface composition of carbon coated LiFePO_4 , a cathode material, was investigated. Issues such as ion distributions and carbon hybridization are addressed. On the other hand, the surface reactivity of LiCoO_2 cathodes and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anodes was studied after these electrodes had come into contact with a polymer binder and a molten salt.

4-Hybrid Materials

We introduce novel materials consisting of poly(ethylene oxide) confined in titanium oxide nanotubes as a mimic of the polymer/electrode interface. The effect of confinement on molecular dynamics is presented.

Key Words

Lithium batteries, polymer electrolytes, plastic crystals, electrode materials, hybrid materials, nanotubes, conductivity, Young's modulus, phase transitions, confinement.

Table des Matières

Sommaire.....	iii
Summary.....	iv
Table des matières.....	v
Liste des tableaux.....	ix
Liste des figures.....	x
Liste des abréviations.....	xiv
Remerciements.....	xxv
Dédicace.....	xxvii
Chapitre 1	1
Les piles rechargeables à base de lithium	1
1.1-Présentation et Problématiques	2
1.1.1 Introduction	2
1.1.2 Références	6
1.2-Objectifs de cette étude	8
1.2.1 Structure de la thèse	8
1.2.2 Méthodes Expérimentales	10
1.2.3 Références	31
Chapitre 2	32
Electrolytes-polymères: structure et effet de solvant dans des complexes	
PEO: sels de lithium	32
2.1-Influence of Sample History on the Morphology and Transport Properties of PEO-Lithium Salt Complexes	33

2.1.1 Abstract	33
2.1.2 Introduction	34
2.1.3 Experimental Section	35
2.1.4 Results and Discussion	39
2.1.5 Conclusions	53
2.1.6 Acknowledgment	54
2.1.7 References and Notes	54
Chapitre 3	56
Cristaux Plastiques: une alternative aux polymères?	56
3.1-Morphology and Nanomechanics of Conducting Plastic Crystals	57
3.1.1 Abstract	57
3.1.2 Key Words	57
3.1.3 Introduction	58
3.1.4 Results and Discussion	59
3.1.5 Conclusions	69
3.1.6 Experimental Section	70
3.1.7 Acknowledgements	74
3.1.8 References	74
3.1.9 Supporting Information	77
3.2-Propriétés de transport mesurées par PFGSE-NMR	79
3.2.1 Introduction	79
3.2.2 Partie Expérimentale	80
3.2.3 Résultats et Discussion	81
3.2.4 Conclusion	86

3.2.5 Références	87
Chapitre 4	88
Caractérisation de matériaux d'électrode	88
4.1-Étude de la composition du LiFePO_4 recouvert de carbone	89
4.1.1 Introduction	89
4.1.2 Section expérimentale	89
4.1.3 Résultats et Discussion	91
4.1.4 Conclusion	104
4.1.5 Références	106
4.2-Étude de la réactivité de surface de cathodes, et d'anodes au contact d'un liquide ionique	108
4.2.1 Introduction	108
4.2.2 Section expérimentale	109
4.2.3 Résultats et Discussion	111
4.2.4 Conclusion	133
4.2.5 Références	134
Chapitre 5	137
Matériaux hybrides: Confinement du poly(oxyéthylène) dans des nanotubes d'oxyde de titane	137
5.1-Threading Polymer into Nanotubes: Evidence of Poly(ethylene oxide) Inclusion in Titanium Oxide	138
5.1.1 Abstract	139
5.1.2 Introduction	139

5.1.3 Experimental Section	140
5.1.4 Results and Discussion	144
5.1.5 Conclusion	155
5.1.6 Acknowledgement	156
5.1.7 References	156
Chapitre 6	159
Conclusions Générales et Perspectives	159
6.1-Conclusions Générales	160
6.2-Perspectives	164
6.3-Références	166
Annexe	167
Annexe 1: Table d'énergies de liaison de référence (XPS)	

Liste des Tableaux

Table 2.1: Conductivity (measured and extracted from NMR data during cooling cycles) and Transport Numbers for the PEO:LiTFSI 20:1 complex cast from acetonitrile (AN) and methyl formate (MF).....	51
Table 3.1: Phase transitions of the compounds as measured by DSC. T_{pc} : Temperature of plastic crystalline transitions and T_m : melting point.....	59
Table 3.2: Young's modulus (E), hardness (H) and roughness (RMS) of the compounds as measured by AFM.	60
Tableau 3.3: Nombres de transport apparents du cation (t^+) et de l'anion (t^-) pour chaque pyrazolium imide.....	81
Tableau 3.4: Conductivités $\sigma_{mesuré}$ et σ_{NMR} et leur rapport $r = \sigma_{mesuré} / \sigma_{NMR}$ pour certains pyrazolium imide.....	83
Tableau 4.1: Principaux ions d'intérêt détectés (en mode positif) dans les spectres de masse de la surface intérieure d'une bille de $LiFePO_4$ coupée en deux.....	93
Tableau 4.2: Principaux ions d'intérêt détectés (en mode négatif) dans les spectres de masse de la surface extérieure d'une bille de $LiFePO_4$	94
Tableau 4.3: Principaux ions d'intérêt détectés (en mode négatif) dans les spectres de masse de la surface intérieure d'une bille de $LiFePO_4$ coupée en deux.....	94

Liste des Figures

Figure 1.1: Représentation simplifiée d'une pile rechargeable à base de lithium.....	3
Figure 1.2: Représentation simplifiée des principales composantes d'un AFM.....	10
Figure 1.3: Image d'une sonde AFM obtenue par microscopie électronique à balayage.....	11
Figure 1.4: Spectre électromagnétique selon les échelles de longueur d'onde (λ) et d'énergie (E).....	15
Figure 1.5: Échantillon dans un champ magnétique statique (H_0) et soumis à un champ magnétique périodique (H_1). Précession du moment magnétique total (M) autour de H_0	19
Figure 1.6: Séquence d'écho de spin: (a) $t=0$, (b) $0 < t < \tau$, (c) $t=\tau$, (d) $t=2\tau$, (e) récapitulatif des opérations en fonction du temps.....	23
Figure 1.7: Séquence de gradient de champ pulsé avec écho de spin.....	25
Figure 1.8: Représentation vectorielle de la relation entre le courant et la tension dans un circuit RC en série.....	27
Figure 1.9: (a) Représentation vectorielle de l'impédance dans le plan complexe. (b) Diagramme de Nyquist de l'impédance dans un domaine de fréquences.....	28
Figure 2.1: $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$ AFM images of a PEO film grown from acetonitrile [(a) topography and (b) phase image] and methyl formate [(c) topography and (d) phase image].....	39
Figure 2.2: $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ AFM images of a PEO:LiTFSI 20:1 film grown from acetonitrile [(a) topography and (b) phase image] and methyl formate [(c) topography and (d) phase image].....	41
Figure 2.3: $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$ AFM images of a PEO:LiClO ₄ 20:1 film grown from acetonitrile [(a) topography and (b) phase image] and methyl formate [(c) topography and (d) phase image].....	42
Figure 2.4: $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ AFM images of a PEO:LiBF ₄ 20:1 film grown from acetonitrile [(a) topography and (b) phase image] and methyl formate [(c) topography and (d) phase image].....	43
Figure 2.5: DSC heating scans (after quenching) of (a) pristine PEO and 20:1 (b) PEO:LiTFSI, (c) PEO:LiClO ₄ and (d) PEO:LiBF ₄ , films grown from both solvents.....	45
Figure 2.6: ATR-FTIR spectra of (a) pristine PEO and 20:1 (b) PEO:LiTFSI, (c) PEO:LiClO ₄ , and (d) PEO:LiBF ₄ , films grown from both solvents.....	46
Figure 2.7: Conductivity during cooling and heating cycles for 20:1 complexes of: PEO:LiTFSI [(a) and (b)], PEO:LiClO ₄ [(c) and (d)], and PEO:LiBF ₄ [(e) and (f)], cast from the two solvents.....	48

Figure 2.8: ^7Li diffusion coefficients (7D), as measured by PFGSE-NMR, for films of: 20:1 (a) PEO:LiTFSI, (b) PEO:LiClO ₄ , and (c) PEO:LiBF ₄ , grown from both solvents.	49
Figure 2.9: ^{19}F (a) diffusion coefficient and (b) free induction decay, with a time constant (T_2), as measured by PFGSE-NMR, for films of 20:1 PEO:LiTFSI grown from both solvents.....	50
Figure 2.10: ^1H free induction decay, with a time constant (T_2), as measured by PFGSE-NMR, for films of (a) pristine PEO and 20:1 (b) PEO:LiTFSI, (c) PEO:LiClO ₄ and (d) PEO:LiBF ₄ , grown from both solvents.....	52
Scheme 3.1: N,N'-cyclized pyrazolium trifluoromethanesulfonimide salts.....	60
Figure 3.1: (a) Young's modulus, (b) hardness and (c) roughness of the compounds at room temperature.....	61
Figure 3.2: $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ topographic AFM images of Pyr6 before [(a), (d), (g)] and after [(b), (e), (h)] indentation [(c), (f), (i)] at: $T = -40.34^\circ\text{C}$ [(a), (b), (c)]; $T = -20.64^\circ\text{C}$ [(d), (e), (f)]; $T = 27.55^\circ\text{C}$ [(g), (h), (i)].....	62
Figure 3.2 (continued): $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ topographic AFM images of Pyr6: before [(j), (m)] and after [(k), (n)] indentation [(l), (o)] at: $T = 63.10^\circ\text{C}$ [(j), (k), (l)]; $T = 72.08^\circ\text{C}$ [(m), (n), (o)].....	63
Figure 3.3: $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ topographic AFM images of Pyr5 before [(a), (d)] and after [(b), (c)] indentation [(e), (f)] at: $T = 27.91^\circ\text{C}$ [(a), (b), (c)]; $T = 53.70^\circ\text{C}$ [(d), (e), (f)].....	64
Figure 3.4: $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ topographic AFM images of Pyr6m before [(a), (d)] and after [(b), (e)] indentation [(c), (f)] at: $T = -36.80^\circ\text{C}$ [(a), (b), (c)]; $T = 26.25^\circ\text{C}$ [(d), (e), (f)].....	65
Figure 3.5: $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ [except (b): $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$] topographic AFM images of Pyr5m before [(a), (d)] and after [(b), (e)] indentation [(c), (f)] at: $T = -14.07^\circ\text{C}$ [(a), (b), (c)]; $T = 27.03^\circ\text{C}$ [(d), (e), (f)].	66
Figure 3.6: $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ topographic AFM images of Pyr7 before [(a), (d)] and after [(b), (e)] indentation [(c), (f)] at: $T = 27.81^\circ\text{C}$ [(a), (b), (c)]; $T = 49.04^\circ\text{C}$ [(d), (e), (f)].....	67
Figure 3.7: Line plot representation of a surface around an average centreline height.....	72
Figure 3.8: DSC heating scans of the pyrazolium imides.....	77
Figure 3.9: Conductivity data of the pyrazolium imides.....	78
Figure 3.10: Coefficients de diffusion (^1H et ^{19}F) mesurés par PFGSE-NMR: (a) Pyr5, (b) Pyr5m, (c) Pyr6, (d) Pyr6m, (e) Pyr7 (f) superposition des coefficients de diffusion (^1H) de tous les pyrazolium imides.....	82

Figure 4.1: Images (a) par microscopie optique et (b) ionique de la surface extérieure d'une bille de LiFePO_4	92
Figure 4.2: Images ioniques et comptage d'ions individuels (détection positive) de la surface extérieure d'une bille de LiFePO_4	93
Figure 4.3: Analyse XPS de la surface extérieure d'une bille de LiFePO_4 : (a) Spectre global; (b) Identification des espèces pertinentes et leurs proportions.....	96
Figure 4.4: Analyse XPS de la surface extérieure d'une bille de LiFePO_4 : (a) Déconvolution du signal C 1s du carbone; (b) Identification des espèces et leurs proportions.....	97
Figure 4.5: Analyse XPS de la surface extérieure d'une bille de LiFePO_4 : (a) Déconvolution du signal O 1s de l'oxygène; (b) Identification des espèces et leurs proportions.....	98
Figure 4.6: Analyse XPS de la surface extérieure d'une bille de LiFePO_4 : (a) Déconvolution du signal P 2p du phosphore; (b) Identification des espèces et leurs proportions.....	99
Figure 4.7: Analyse XPS de la surface extérieure d'une bille de LiFePO_4 : (a) Déconvolution du signal Fe 2p du fer; (b) Identification des espèces pertinentes et leurs proportions.....	100
Figure 4.8: Analyse XPS de la surface extérieure d'une bille de LiFePO_4 : (a) Déconvolution du signal Li 1s du lithium; (b) Identification des espèces et leurs proportions.....	101
Figure 4.9: Spectres Raman de la surface extérieure d'une bille de LiFePO_4 : (a) échantillon 1 (b) échantillon 2.....	102
Figure 4.10: Analyse XPS des électrodes. Spectres de survol et pourcentages atomiques relatifs des espèces: (a) cathode complète de LiCoO_2 (b) anode complète de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (c) cathode de LiCoO_2 sur grille de platine (d) anode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sur grille de platine (e) LiCoO_2 natif (f) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ natif	111
Figure 4.11: Analyse XPS des cathodes de LiCoO_2 . Identification et proportions des espèces à base de cobalt.....	114
Figure 4.12: Analyse XPS des cathodes de LiCoO_2 . Identification et proportions des espèces à base de fluor.....	115
Figure 4.13: Analyse XPS des cathodes de LiCoO_2 . Identification et proportions des espèces à base d'oxygène.....	117
Figure 4.14: Analyse XPS des cathodes de LiCoO_2 . Identification et proportions des espèces à base de carbone.....	119

Figure 4.15: Analyse XPS des cathodes de LiCoO_2 . Identification et proportions des espèces à base d'azote.....	120
Figure 4.16: Analyse XPS des cathodes de LiCoO_2 . Identification et proportions des espèces à base de soufre.....	121
Figure 4.17: Analyse XPS des anodes de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Identification et proportions des espèces à base de titane.....	122
Figure 4.18: Analyse XPS des anodes de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Identification et proportions des espèces à base de fluor.....	123
Figure 4.19: Analyse XPS des anodes de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Identification et proportions des espèces à base d'oxygène.....	125
Figure 4.20: Analyse XPS des anodes de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Identification et proportions des espèces à base de carbone.....	127
Figure 4.21: Analyse XPS des anodes de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Identification et proportions des espèces à base d'azote.....	128
Figure 4.22: Analyse XPS des anodes de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Identification et proportions des espèces à base de soufre.....	129
Figure 5.1: TEM images of the samples: (a) plain titanium oxide nanotubes, (b) 10% PEO, (c) 20% PEO, (d) 30% PEO, and (e) X PEO.....	145
Figure 5.2: MAS NMR of the hybrid PEO-titanium oxide samples versus PEO and plain nanotubes....	146
Figure 5.3: PAS-FTIR of (a) hybrid PEO-titanium oxide samples versus PEO and plain nanotubes; (b) hybrid samples, zoom in of a specific spectral region; and (c) ATR-FTIR spectra of all samples.....	147
Figure 5.4: TGA of (a) PEO and (b) hybrid PEO-titanium oxide and plain nanotubes.....	149
Figure 5.5: TEM images of the samples after TGA up to 800 °C: (a) plain titanium oxide nanotubes, (b) 10% PEO, (c) 20% PEO, (d) 30% PEO, and (e) X PEO.....	151
Figure 5.6: ^1H free induction decay, with a time constant T_2 , as measured by PFGSE-NMR for: (a) plain PEO and (b) hybrid PEO-titanium oxide nanotubes.....	153
Figure 5.7: ^1H magnetization decay, with a time constant T_1 , as measured by PFGSE-NMR for: (a) plain PEO and (b) hybrid PEO-titanium oxide nanotubes.....	154

Liste des Abréviations

Sigles

A	1) aire d'un cercle. 2) ampère. 3) contact area of indentation
A(2 τ)	amplitude de l'écho sans gradient appliqué
A*(2 τ)	amplitude de l'écho au temps t=2 τ
AES	Auger Electron Spectroscopy
AFM	Atomic Force Microscopy
Al K α	émission de particules α provenant de la couche électronique K de l'aluminium
AN	acétonitrile
ATR	Attenuated Total Reflectance
C	1) capacité. 2) Coulomb. 3) Celsius
CCD	Charge Coupled Device
cm	centimètre
cos	fonction cosinus
D	1) coefficient de diffusion de l'espèce. 2) pic D du carbone en Raman
D ⁺	coefficient de diffusion cationique
D ⁻	coefficient de diffusion anionique
⁷ D	coefficient de diffusion du lithium
¹⁹ D	coefficient de diffusion du fluor
DMC	dimethylcarbonate
dP/dh	slope of the retracting portion of the indentation curve
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTGS-TEC	Deuterated Triglycine Sulfate detector

e	charge élémentaire
e^x	exponentielle
E	1) énergie. 2) module d'une tension alternative. 3) Young's modulus
E°	Potentiel standard
EC	ethylene carbonate
$E_C(t)$	tension alternative à travers une capacité
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
ENH	Électrode Normale d'Hydrogène
EO	ethylene oxide
$E_R(t)$	tension alternative à travers une résistance
$E(t)$	tension alternative
eV	electronvolt
f	fréquence
4f	orbitale atomique de nombres quantiques n=4 et l=3
FID	Free Induction Decay
f(l)	height along an arbitrary length
FT	Fourier Transform
FTIR	Fourier Transform Infrared
g	gradient appliqué
G	1) Gauss. 2) pic G du carbone en Raman
g_{max}	maximum applied gradient
GPa	gigapascal
h	1) constante de Planck. 2) heure
H	hardness

\vec{H}_0	vecteur champ magnétique statique
H_0	module du vecteur champ magnétique statique
\vec{H}_1	vecteur champ magnétique périodique
H_1	module du vecteur champ magnétique périodique
HP	Hewlett-Packard
Hz	hertz
I	module du courant
\vec{I}	spin associé au noyau
I_D	intensité du pic D du carbone, en Raman
I_G	intensité du pic G du carbone, en Raman
IR	Infra-Rouge
$I(t)$	courant alternatif
j	$j = \sqrt{-1}$, dans le plan complexe
J	Joule
k	constante de Boltzmann
K	1) couche électronique de nombre quantique $n=1$. 2) Kelvin. 3) conductivity. 4) spring constant
k_B	constante de Boltzmann
keV	kiloelectronvolt
kHz	kilohertz
kV	kilovolt
l	arbitrary length
L	1) couche électronique de nombre quantique $n=2$. 2) distance, épaisseur. 3) Length

LASM	Laboratoire pour l'Analyse de la Surface des Matériaux
LiTFSI	trifluoromethanesulfonimide de lithium
m	mètre
M	1) masse molaire. 2) métal. 3) Molarité. 4) couche électronique de nombre quantique $n=3$
\vec{M}	moment magnétique
mA	milliampère
MAS	Magic Angle Spinning
MF	méthyl formate
mg	milligramme
Mg K α	Rayons X émis lors du bombardement du magnésium par un faisceau d'électrons
MHz	mégahertz
min	minute
mL	millilitre
mm	millimètre
M_0	measured magnetization on z axis for $\tau = 1s$
MPa	mégapascal
ms	milliseconde
mV	millivolt
MV	Maritza Volel
M_w	molecular weight
M_{xy}	aimantation dans le plan xy
M_z	aimantation selon l'axe z
N	1) Newton. 2) nombre de porteurs de charge par unité de volume

N_A	nombre d'Avogadro
N/D	non-disponible
nm	nanomètre
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
nN	nanonewton
2p	orbitale atomique de nombres quantiques $n=2$ et $l=1$
3p	orbitale atomique de nombres quantiques $n=3$ et $l=1$
Pa	Pascal
PALS	Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy
PAS	Photoacoustic Spectroscopy
PEO	poly(ethylene oxide)
PFGE	Pulsed Field Gradient Spin Echo
P_{max}	applied load at maximum penetration
PMFG	Pulsed Magnetic Field Gradient
PTFE	polytetrafluoroethylene
PVDF	polyvinylidene fluoride
Pyr5	pyrazolium imide, 5 membered ring
Pyr5m	pyrazolium imide, 5 membered ring with a methyl in α
Pyr6	pyrazolium imide, 6 membered ring
Pyr6m	pyrazolium imide, 6 membered ring with a methyl in α
Pyr7	pyrazolium imide, 7 membered ring
r	1) rayon d'un cercle. 2) tip radius. 3) rapport $\sigma_{mesure}/\sigma_{NMR}$
R	résistance
R_1	résistance de l'interface entre l'électrode et le milieu
RBS	Rutherford Backscattering

RC	circuit résistance-capacité
RMS	Root Mean Square roughness
rpm	rotation par minute
R_T	résistance totale de la cellule électrochimique
R_{TC}	résistance de transfert de charge
S	Siemens
1s	orbitale atomique de nombres quantiques $n=1$ et $l=0$
2s	orbitale atomique de nombres quantiques $n=2$ et $l=0$
SE	Spin Echo
SEM	Scanning Electron Microscopy
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry
sin	fonction sinus
sp^2	état d'hybridation
sp^3	état d'hybridation
SPM	Scanning Probe Microscopy
t	1) temps. 2) nombre de transport. 3) thickness
t^+	nombre de transport cationique
t^-	nombre de transport anionique
T	1) Tesla. 2) température 3) pic T du carbone en Raman
T_1	temps de relaxation spin-réseau ou longitudinal
T_2	temps de relaxation spin-spin ou transversal
TEM	Transmission electron Microscopy
TFSI	trifluoromethanesulfonimide
T_g	température de transition vitreuse
TGA	Thermogravimetric Analysis

T_m	melting point temperature
TOF	Time of Flight
T_{pc}	temperature of plastic crystalline transition
V	Volt
w	1) width. 2) weight
x	axe des x
X	1) rayon X. 2) quantité variable. 3) élément chimique variable
X_C	réactance capacitive
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
y	axe des y
z	axe des z
Z	1) impédance. 2) Scanner range on z axis 3) height
Z'	composante réelle de l'impédance dans le plan complexe
Z''	composante imaginaire de l'impédance dans le plan complexe
Z_0	height at the centreline
α	1) ratio $\sigma_{measured}/\sigma_{NMR}$. 2) substituent position on ring
δ	1) durée de l'impulsion de gradient. 2) Hildebrand solubility parameter
Δ	intervalle de temps entre deux impulsions de gradient
ϵ	dielectric constant
ϕ	angle de défocalisation dans le plan xy
γ	rapport gyromagnétique du noyau
φ	déphasage du courant vis-à-vis de la tension
λ	longueur d'onde
μm	micromètre

μN	micronewton
μs	microseconde
ν	Poisson's ratio
π	1) 180° . 2) 3.1416. 3) liaison ou orbitale moléculaire
π^*	liaison ou orbitale moléculaire
$(\pi)_x$	rotation de 180° autour de l'axe des x
$(\pi)_y$	rotation de 180° autour de l'axe des y
$(\pi/2)_x$	rotation de 90° autour de l'axe des x
$(\pi/2)_y$	rotation de 90° autour de l'axe des y
θ	1) angle entre l'axe du déplacement chimique et le champ magnétique appliqué. 2) type de solvant dans la théorie de Flory
ρ	densité
σ	1) conductivité. 2) liaison ou orbitale moléculaire
σ_{measured}	measured conductivity
$\sigma_{\text{mesuré}}$	conductivité mesurée
σ_{NMR}	conductivité extraite de données de résonance magnétique nucléaire
τ	durée de l'impulsion
ω_0	fréquence de Larmor
ω	pulsation ou fréquence angulaire
∞	infini

Éléments et composés chimiques

Al	aluminium
Al ₂ O ₃	oxyde d'aluminium
Ar ⁺	argon chargé +1
BF ₄ ⁻	anion tétrafluoroborate
¹⁰ BF ₄ ⁻	anion tétrafluoroborate à base de l'isotope bore 10.
C	carbone
¹³ C	isotope carbone 13
CaF ₂	fluorure de calcium
[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	anion trifluorométhanesulfonimide
ClO ₄ ⁻	anion perchlorate
Co	cobalt
Co(II)	cobalt au degré d'oxydation +2
Co(III)	cobalt au degré d'oxydation +3
CoF ₂	fluorure de cobalt
Cs ⁺	césium chargé +1
EMI-FSI	éthyle-méthyle-imidazolium fluorométhanesulfonimide
F	fluor
F ⁻	anion fluorure
¹⁹ F	isotope fluor 19
Fe	fer
Fe ₂ O ₃	oxyde ferrique
Ga ⁺	gallium chargé +1
¹ H	isotope hydrogène 1 ou proton
H ₂ O	eau

$\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	trititanate
KBr	bromure de potassium
LaB_6	borure de lanthane
Li	lithium
Li^0	lithium au degré d'oxydation 0
Li^+	cation lithium
^7Li	isotope lithium 7
LiAl	alliage lithium-aluminium
LiBF_4	tétrafluoroborate de lithium
LiC_6	graphite lithié
LiClO_4	perchlorate de lithium
LiCoO_2	oxyde de cobalt lithié
Li_xCoO_2	oxyde de cobalt lithié x fois
Li_2CO_3	carbonate de lithium
LiMn_2O_4	oxyde de manganèse lithié
LiMPO_4	phosphate métallique de lithium
$\text{LiN}-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)_2$	trifluorométhanesulfonimide de lithium
LiOH	hydroxyde de lithium
Li_2O	oxyde de lithium
LiPF_6	hexafluorophosphate de lithium
Li_3PO_4	phosphate de lithium
LiTFSI	trifluorométhanesulfonimide de lithium
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	oxyde de titane lithié déchargé
$\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	oxyde de titane lithié chargé
Mg	magnésium

MgO	oxyde de magnésium
Mn	manganèse
N	azote
NaCl	chlorure de sodium
Ni	nickel
O	oxygène
O ⁺	atome d'oxygène chargé +1
O ⁻	atome d'oxygène chargé -1
O ₂ ⁺	molécule diatomique d'oxygène chargée +1
P	phosphore
PO ₄	groupement phosphate
Pt	platine
S	soufre
SiO ₂	oxyde de silicium
SnO ₂	oxyde d'étain
SO _x	oxyde de soufre de stoechiométrie variable en oxygène
SO _y	oxyde de soufre de stoechiométrie variable en oxygène
Ti	titane
TiF ₄	tétrafluorure de titane
TiF _x	fluorure de titane de stoechiométrie variable en fluor
TiO ₂	oxyde de titane
ZnSe	seleniure de zinc
ZrO ₂	oxyde de zircon

Remerciements

Je tiens à remercier mon directeur de recherche, le professeur Michel Armand, pour m'avoir accueillie dans son groupe et pour m'avoir guidée, même à distance, dans tout le processus de réalisation de cette thèse.

Je remercie également le professeur Marie-Louise Saboungi (directrice du Centre de Recherche sur la Matière Divisée, CNRS, Orléans) ainsi que le professeur Wladimir Gorecki (Laboratoire de Spectrométrie Physique, Université Joseph-Fourier, Grenoble) pour les fructueuses collaborations réalisées en France. À ce sujet, un merci tout particulier s'adresse à Madame Dominique Sotteau, du Consulat de France à Montréal, pour m'avoir octroyé une bourse Égide de six mois pour mon séjour en France.

Merci à tous mes collègues du Laboratoire International sur les Matériaux Électroactifs, en particulier Pierre-Jean Alarco et Yaser Abu-Lebdeh pour m'avoir intéressée aux travaux sur les cristaux plastiques, Béatrice Garcia-Renaud et Gérard Perron, pour les matériaux d'électrode, Michel Gauthier et Nathalie Ravet (de Phostech Lithium), pour les échantillons de LiFePO_4 carboné, Serge Lavallée pour les séances de microscopie électronique à balayage, Stéphane Béranger pour le support technique en DSC et impédancemétrie, Cynthia D'Aoust et Dany Bourassa pour les trucs efficaces de montage des piles.

Sans oublier mes collègues d'Orléans, en particulier Fabienne Méducin, Claire Dequéant, Nathalie Bouet, Dong Xu Zhao et Hideki Koyanaka pour leur support moral et leur bonne humeur, ainsi que Caroline Andrezza et Dominique Jalabert pour leur encadrement et leur suivi, même par correspondance, de mes expériences de microscopie électronique à transmission.

Merci beaucoup à tous ceux et celles qui ont contribué à ma formation ou qui ont rendu l'équipement disponible pour la réalisation de ce travail, en particulier Suzie Poulin (du Laboratoire d'Analyse de la Surface des Matériaux) et Fatiha El Feninat.

Merci à l'Université de Montréal pour la bourse d'accueil aux cycles supérieurs ainsi que la bourse d'exemption des frais de scolarité supplémentaires pour étrangers. Merci au Département de Chimie pour le support financier.

Un grand merci à ma famille et à mes ami(e)s, en particulier Florence Quist et Laure Devigne, pour avoir été présentes, surtout lors des moments les plus difficiles.

*Je dédie cette thèse à ma grand-mère, Simone Turnier,
sans qui rien de tout ceci n'aurait été possible...*

Chapitre 1

Les piles rechargeables à base de lithium

1.1-Présentation et Problématiques

1.1.1 Introduction

Les piles rechargeables à base de lithium font partie inhérente de notre quotidien. Il suffit de penser à leur utilisation dans les ordinateurs portables, les téléphones cellulaires, les caméras numériques, les stimulateurs cardiaques, les véhicules hybrides, pour ne citer que ces applications. Il faut dire que par leur haute densité énergétique gravimétrique et volumétrique (que l'on peut extraire d'une faible masse: 6.94g/mol et d'une faible densité: 0.53g/cm^3), qui permet d'avoir une grande flexibilité au niveau de l'architecture, les piles au lithium se sont taillées une place de choix en occupant près de 63% des ventes mondiales en termes de piles rechargeables portatives¹.

Cette technologie basée principalement sur l'insertion et la désinsertion du lithium a été rendue possible grâce au faible potentiel de réduction du lithium ($E^0 = -3.04\text{V}$ vs ENH) et au développement de matériaux d'électrode qui permettent une intercalation réversible du lithium dans leur structure cristalline^{1,2}. Sous sa forme la plus simple (Figure 1.1), une pile rechargeable au lithium consiste en:

- Une anode (électrode négative) à base de lithium
- Une cathode (électrode positive): matériau d'insertion (avec ou sans lithium à l'état initial)
- Un milieu électrolytique: solvant aprotique contenant un sel de lithium, liquide ionique (sel fondu), polymère dopé avec un sel de lithium ou encore polymère imbibé d'un électrolyte liquide

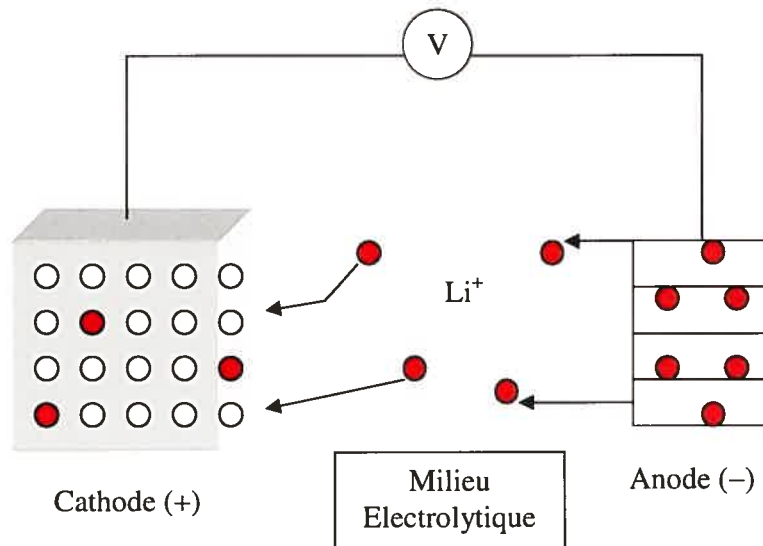


Figure 1.1 : Représentation simplifiée d'une pile rechargeable à base de lithium.

Pour l'anode, au début on faisait appel à du lithium métallique ou encore à son alliage avec l'aluminium. Mais à cause de risques d'explosion liés à la formation de dendrites à l'interface entre le lithium métallique et le milieu électrolytique ou encore à des variations importantes de volume et à une usure de la surface limitant ainsi le nombre de cycles possibles avec des anodes LiAl, ces deux types d'électrode sont de plus en plus remplacés par des matériaux d'insertion, à base de lithium ionique, qui s'avèrent ainsi un peu plus sécuritaires. On peut nommer les anodes telles que: le graphite (qui devient LiC_6 lorsque le lithium s'intercale et que la pile est complètement chargée) et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ qui devient $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ lors de l'insertion de 3 atomes de lithium.

Pour les cathodes, on peut citer comme exemples: LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiMPO_4 (où M: Ni, Fe, Mn, Co).

Dans tous les cas, lorsqu'il s'agit de matériaux d'insertion, il faut s'assurer que l'insertion et la désinsertion du lithium soient réversibles et n'entraînent que peu ou pas de variations de volume (expansion/contraction). Les transitions de phase irréversibles dans le matériau sont aussi à éviter.

Finalement l'électrolyte est le milieu le plus complexe où la plupart des efforts sont concentrés actuellement. Il faut s'assurer que ce milieu soit relativement stable étant donné qu'il se trouve au voisinage de cathodes qui peuvent s'avérer très oxydantes. De plus, ce milieu électrolytique doit offrir une conductivité ionique suffisante pour permettre la migration du lithium.

Comme électrolytes liquides on retrouve en général des solvants aprotiques, ayant préférentiellement une constante diélectrique élevée (pour le maintien des charges individuelles) et une faible viscosité³ (pour faciliter la migration des ions), dopés avec des sels de lithium. La raison du choix de solvants aprotiques réside principalement dans le fait que le lithium pourrait réduire un proton labile pour le transformer en hydrogène gazeux qui s'avérerait explosif dans la pile. On peut citer des mélanges de solvants éthylène carbonate-diméthylcarbonate (EC-DMC) avec des sels de lithium tels que: LiBF_4 , LiPF_6 , LiClO_4 et $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{-CF}_3)_2$. Les solvants utilisés forment une couche de passivation sur la surface des électrodes et se dégradent au fil des cycles, tout en ayant le potentiel de former des composés très toxiques.⁴

Il existe aussi des liquides ioniques qu'on appelle également sels fondus sur lesquels les études n'ont cessé de se multiplier depuis les 50 dernières années à cause de leurs propriétés électrochimiques (conductivité, plage de potentiels où le sel est stable) et physiques (densité, viscosité) intéressantes particulièrement à 25°C.^{5,6}

Finalement, on retrouve les électrolytes solides. On peut citer les polymères dopés avec des sels de lithium⁷⁻⁹ ainsi que les cristaux plastiques.¹⁰⁻¹³

Le polymère le plus étudié est le poly(oxyéthylène) (PEO). Pour atteindre une conductivité suffisamment élevée, il faut arriver à dissocier au maximum le sel de lithium utilisé, tout en s'assurant que sa diffusion est suffisante dans le milieu. Dans le cas du sel $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{-CF}_3)_2$ ou LiTFSI, la délocalisation de la charge négative au niveau de l'anion imide est particulièrement favorable à la dissociation.¹⁴ La présence de l'oxygène, de l'unité oxyéthylène dans le PEO, permet d'effectuer des solvates avec l'atome de lithium et des processus de relaxation via des mouvements segmentaux du polymère assurent la mobilité des ions; ces mouvements segmentaux étant favorisés quand les températures de transition vitreuse et de fusion sont les plus basses possibles.¹⁵ A cet effet, on peut citer, par exemple, l'ajout d'agents plastifiants ou de céramiques.^{1,9}

Actuellement, pour les électrolytes-polymères à base de PEO, la conductivité n'est réellement appréciable qu'au-delà de la température de fusion du polymère ce qui limite les applications à des températures supérieures à 80°C, un sérieux handicap pour des technologies portatives.¹

Les cristaux plastiques, que l'on s'applique à redécouvrir et améliorer, arrivent donc à point comme alternative.¹⁰⁻¹³ Ils présentent principalement au moins une transition de phase solide-solide qui conduit le matériau d'un état cristallin cassant à un état plastique où le mécanisme de conductivité est associé à la redistribution de lacunes, à un désordre d'orientation et à des mouvements de rotations libres (à des sites fixes du réseau) que l'on pourrait associer, par analogie, à une porte qui s'ouvre et se referme successivement.

1.1.2 Références

1. Tarascon, J.-M & Armand, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* **414**, 359-367 (2001).
2. Thackeray, M. M., Thomas, J. O. & Whittingham, M. S. Science and Applications of Mixed Conductors for Lithium Batteries. *MRS Bulletin March*, 39-46 (2000).
3. Gabano, J. P. *Lithium Batteries*, Academic Press, New York, 1983.
4. Hammami, A., Raymond, N. & Armand, M. Lithium-ion batteries: Runaway risk of forming toxic compounds. *Nature* **424**, 635-636 (2003).
5. Cooper, E. I. & Sullivan, E. J. M. Proceedings of the 8th International Symposium on Molten Salts, Pennington, N.J. **92-16**, 386-396 (1992) et références citées.
6. Garcia, B., Lavallée, S., Perron, G., Michot, C. & Armand, M. Room temperature molten salts as lithium battery electrolyte. *Electrochimica Acta* **49**, 4583-4588 (2004).
7. Armand, M. The history of polymer electrolytes. *Solid State Ionics* **69**, 309-319 (1994).
8. Baril, D., Michot, C. & Armand, M. Electrochemistry of liquids vs. solids: polymer electrolytes. *Solid State Ionics* **94**, 35-47 (1997).
9. Scrosati, B. & Vincent, C. A. Polymer Electrolytes: The Key to Lithium Polymer Batteries. *MRS Bulletin March*, 28-30 (2000).
10. MacFarlane, D. R. & Forsyth, M. Plastic Crystal Electrolyte Materials: New Perspectives on Solid State Ionics. *Adv. Mater.* **13**, 957-966 (2001) et références incluses.
11. Abu-Lebdeh, Y., Alarco, P. J. & Armand, M. Conductive Organic Plastic Crystals Based on Pyrazolium Imides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 4499-4501 (2003).
12. Alarco, P. J., Abu-Lebdeh, Y., Abouimrane, A. & Armand, M. The plastic-crystalline phase of succinonitrile as a universal matrix for solid-state ionic conductors. *Nature Materials* **3**, 476-481 (2004).
13. Abouimrane, A., Abu-Lebdeh, Y., Alarco, P. J. & Armand, M. Plastic Crystal-Lithium Batteries: An Effective Ambient Temperature All-Solid-State Power Source. *J. Electrochem. Soc.* **151**, A1028-A1031 (2004).

14. Gorecki, W., Roux, C., Clémancey, M., Armand, M. & Belorizky, E. NMR and Conductivity Study of Polymer Electrolytes in the Imide Family: P(EO)/Li[N(SO₂C_nF_{2n+1})(SO₂C_mF_{2m+1})]. *ChemPhysChem* **7**, 620-625 (2002) et références citées.
15. Ratner, M. A., Johansson, P. & Shriver, D. F. Polymer Electrolytes: Ionic Transport Mechanisms and Relaxation Coupling. *MRS Bulletin* **March**, 31-37 (2000) et références citées.

1.2-Objectifs de cette étude

1.2.1 Structure de la thèse

Comme nous venons de le voir, le maintien de l'architecture du matériau d'insertion et la performance ainsi que la stabilité électrochimique du milieu électrolytique sont les principales problématiques auxquelles il faut faire face au sein des piles solides à base de lithium. Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi de nous pencher sur la question de l'organisation nanométrique (morphologie globale, espèces présentes aux surfaces et interfaces...) de ces systèmes afin de voir dans quelle mesure celle-ci pouvait influencer les propriétés (conductivité, malléabilité, capacité, dynamique moléculaire...) de ces matériaux. Cette étude s'est conduite à plusieurs niveaux :

- Électrolytes-polymères (chapitre 2): de type poly(oxyéthylène) dopé avec différents sels de lithium (LiTFSI , LiBF_4 , LiClO_4), qui sont le système le plus étudié depuis les vingt dernières années. Nous nous sommes intéressés à la structure de films préparés à partir de deux solvants différents: l'acétonitrile et le formate de méthyle et aux effets que ceux-ci pouvaient avoir sur la morphologie et les propriétés de transport (diffusion, conductivité).
- Cristaux plastiques (chapitre 3): les pyrazolium imides, nouvelle famille d'électrolytes solides qui s'avèrent très prometteurs et pourraient éventuellement remplacer les électrolytes-polymères. Nous avons étudié la morphologie de

surface, la rugosité et les propriétés mécaniques (module d'Young, dureté) mises en perspective avec la conductivité et la diffusion au fil des transitions de phase de ces systèmes.

- Matériaux d'électrode (chapitre 4): microstructure de cathodes de LiFePO_4 recouvertes de carbone et étude de la réactivité de surface de cathodes de LiCoO_2 et d'anodes de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dans un liquide ionique. En comprenant la microstructure de surface et les espèces chimiques présentes, il serait possible de mieux prédire la performance des matériaux et l'évolution des processus de dégradation qui peuvent entraîner des chutes de capacité.
- Matériaux hybrides (chapitre 5): confinement du poly(oxyéthylène) dans des nanotubes d'oxyde de titane. Il s'agit ici d'un système modèle pour mieux comprendre l'interface polymère/électrode et comment le confinement physique influence la dynamique moléculaire.

Finalement, au chapitre 6, nous présenterons les conclusions générales de ces travaux et les perspectives pour des expériences futures.

1.2.2 Méthodes Expérimentales

Afin d'atteindre les objectifs de cette étude, nous avons fait appel à plusieurs techniques expérimentales qui peuvent se regrouper sous les catégories: microscopie, spectroscopie, spectrométrie de masse, électrochimie et analyse thermique. Nous ferons un survol des techniques utilisées en soulignant la raison de leur choix. Les détails concernant la préparation des échantillons et les paramètres spécifiques de chaque expérience réalisée se trouvent dans les chapitres correspondants.

Microscopie

AFM (Atomic Force Microscopy). La Figure 1.2 présente un schéma simplifié d'un microscope à force atomique.¹ Les principales composantes sont: la sonde, le scanner, le faisceau laser (Hélium-Néon) et la photodiode.

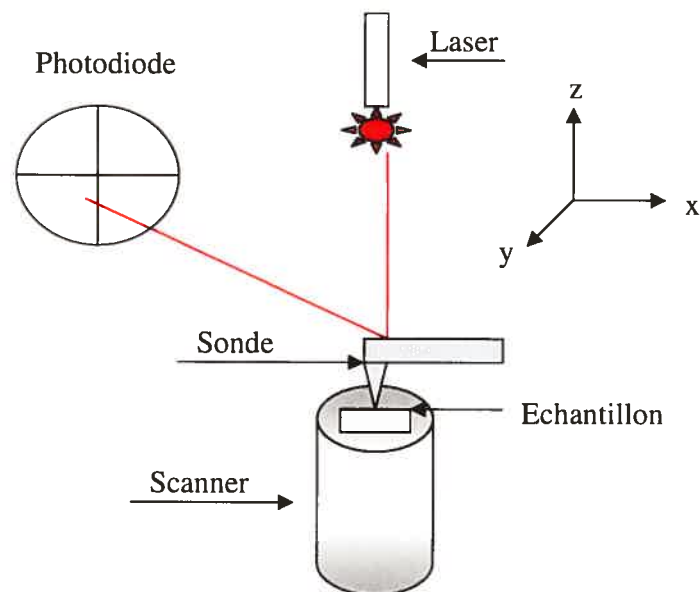


Figure 1.2 : Représentation simplifiée des principales composantes d'un AFM.

La sonde (Figure 1.3) se compose d'un microlevier à l'extrémité duquel est rattachée une pointe qui sera en contact avec l'échantillon. Le scanner (fait d'un matériau piézoélectrique) permet le déplacement spatial selon les axes x, y et z afin de pouvoir balayer l'échantillon et ainsi reconstruire une image tridimensionnelle de la surface de celui-ci grâce aux informations fournies à la photodiode lors du déplacement du faisceau laser, aligné sur le dessus du microlevier, en réponse aux fluctuations de la topographie de l'échantillon.

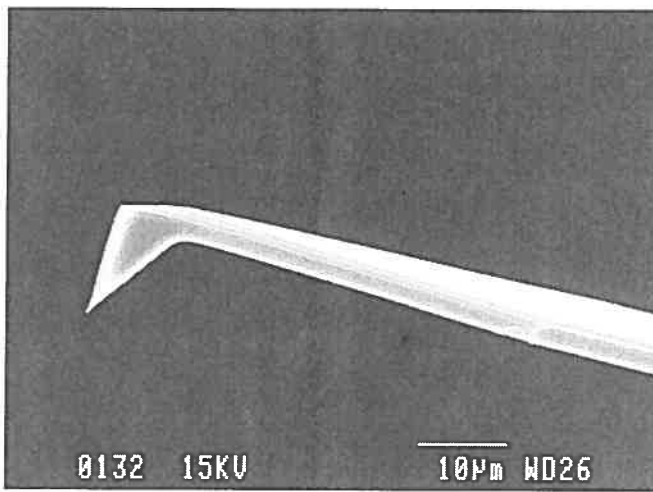


Figure 1.3 : Image d'une sonde AFM obtenue par microscopie électronique à balayage.

En microscopie à force atomique, on peut opérer selon deux modes principaux: contact et contact intermittent. En mode contact, la sonde est en contact constant avec l'échantillon et suit les variations de topographie de celui-ci. Une fois l'image générée, on peut obtenir la rugosité de l'échantillon. Il est aussi possible d'enregistrer le signal donné à la photodiode par les torsions latérales du microlevier qui se traduisent alors en une image de friction ou de déflexion. Également, comme la pointe est sensible aux interactions (Van der Waals, dipôles...) vis-à-vis de l'échantillon, on peut mesurer des forces d'adhésion

entre celle-ci et l'échantillon. De plus, en forçant la pointe à pénétrer dans l'échantillon on peut effectuer de la nanoindentation qui renseignera sur les propriétés mécaniques (module d'Young, dureté).

Le mode contact intermittent, comme son nom l'indique, implique un mouvement oscillatoire de la sonde. Ce mode est surtout approprié pour les échantillons relativement mous ou délicats et permet ainsi d'éviter de traîner de la matière lors du passage de la sonde et ainsi de donner une image plus fidèle à la structure réelle de l'échantillon. Comme on peut décrire le mouvement de la sonde par une fonction d'onde, le contact avec l'échantillon induit une variation d'amplitude et un déphasage qui peuvent être enregistrés. En plus d'avoir des images de topographie on peut ainsi avoir accès à des images générées par l'amplitude et la phase du mouvement.

Nous avons fait appel à l'AFM en premier lieu afin d'effectuer l'imagerie de surface des films de PEO dopés avec les sels de lithium (Chapitre 2) ainsi que des cristaux plastiques (Chapitre 3). Comme les sels de lithium sont très hygroscopiques et pour éviter qu'il y ait dégradation des films préparés, nous avons utilisé un AFM qui pouvait opérer sous vide. Dans le cas des cristaux plastiques, le fait qu'ils possèdent plusieurs transitions de phase solide-solide en fonction de la température a motivé la réalisation d'images AFM en variation de température, autre option disponible sur le microscope utilisé. De plus, dans les deux cas, nous avons utilisé le mode contact intermittent de la sonde afin d'éviter d'endommager les échantillons tout en suivant la surface de façon fidèle. Dans le cas des cristaux plastiques, les rugosités de surface ont été calculées à partir des images de topographie et nous avons effectué des nanoindentations afin de déterminer le module d'Young et la dureté de ces matériaux en fonction de la température, pour pouvoir suivre l'évolution de leurs propriétés mécaniques au fil de leurs transitions de phase.

SEM (Scanning Electron Microscopy) et TEM (Transmission Electron Microscopy). En microscopie électronique,^{2,3} un faisceau d'électrons généré par chauffage à haut voltage d'un filament de tungsten ou d'un cristal de LaB₆ est focalisé de façon monochromatique sur l'échantillon grâce à des ouvertures métalliques et un système sophistiqué de lentilles. Les électrons effectuent des collisions sur l'échantillon et les interactions sont ensuite détectées.

Si on effectue de la microscopie électronique à balayage (SEM), le faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon et on peut générer des électrons secondaires, rétrodiffusés, Auger ou des rayons X. Pour des applications en microscopie, seuls les électrons secondaires et rétrodiffusés sont utilisés (Nous reviendrons aux électrons Auger et aux rayons X lors de l'explication de la technique XPS). Les électrons secondaires sont ceux qui proviennent de l'ionisation des atomes de l'échantillon lors du transfert de l'énergie d'un électron incident. Ces électrons renseignent principalement sur la topographie étant donné qu'ils ne peuvent provenir que de la surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés sont tout simplement les électrons incidents qui sont renvoyés suite à des collisions élastiques avec des atomes de l'échantillon. Le rendement d'électrons rétrodiffusés varie directement avec le numéro atomique et permet ainsi d'avoir une idée de la distribution moyenne des numéros atomiques et donc des éléments différents au sein d'un échantillon. Les zones de numéro atomique plus élevé paraissent plus brillantes dans l'image.

En ce qui a trait à la microscopie électronique à transmission (TEM), le faisceau d'électrons traverse l'échantillon. On peut détecter les électrons transmis et des électrons ayant effectué des collisions élastiques ou inélastiques avec des atomes du spécimen. Les

électrons transmis sont ceux qui n'ont tout simplement pas interagi et qui permettent d'avoir une idée sur les zones d'épaisseurs ou de densités variables de l'échantillon. Plus celui-ci est épais et moins on détectera d'électrons transmis. Par conséquent, sur les images générées, les zones plus épaisses apparaîtront plus sombres et celles plus minces, plus claires. En ce qui a trait aux électrons qui effectuent des collisions élastiques (sans perte d'énergie lors de l'interaction), ils sont diffusés dans les zones afférentes du spécimen et permettent, selon la loi de Bragg, de donner de l'information sur l'orientation et la structure atomique grâce aux figures de diffraction générées. Finalement, les électrons qui effectuent des collisions inélastiques (avec perte d'énergie lors de l'interaction) sont principalement utilisés en EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy). Les pertes d'énergie encourues par les électrons incidents sont caractéristiques des liaisons que possèdent les atomes de l'échantillon ou de l'état d'oxydation de ceux-ci. On peut ainsi obtenir de l'information sur la composition chimique.

Nous avons utilisé la SEM principalement en mode détection des électrons secondaires afin de générer des images des sondes AFM utilisées lors des expériences de nanoindentation des cristaux plastiques. En effet, il était primordial que nous connaissions les dimensions spécifiques de chaque sonde afin de pouvoir déterminer la constante de force du microlevier ainsi que le rayon de la pointe à la profondeur maximale d'indentation (Chapitre 3). Quant à la TEM, elle nous a servi pour l'obtention d'images des nanotubes d'oxyde de titane avec ou sans polymère confiné à l'intérieur (Chapitre 5).

Spectroscopie

En spectroscopie, on utilise les différents types de radiations du spectre électromagnétique (Figure 1.4). Comme nous le verrons dans les techniques présentées, selon l'énergie de la radiation excitatrice, il sera possible d'induire une transition électronique (XPS), vibrationnelle/rotationnelle (IR, Raman) ou nucléaire (NMR) au sein des atomes et des molécules.

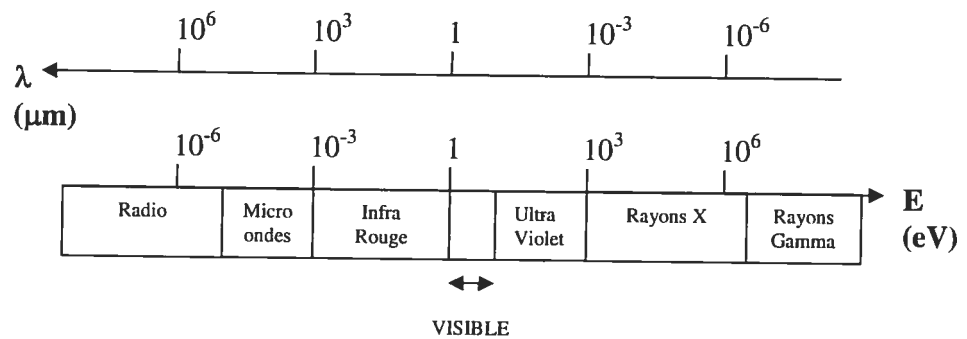


Figure 1.4 : Spectre électromagnétique selon les échelles de longueur d'onde (λ) et d'énergie (E).

XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). En spectroscopie photoélectronique aux rayons X,^{4,5} on irradie l'échantillon avec une source de photons, dans ce cas des rayons X (provenant de source telles que: Mg $K\alpha$, Al $K\alpha$) et des électrons sont éjectés des orbitales des atomes selon un processus que l'on qualifie de photoélectrique, car pour chaque photon incident absorbé par un atome, un électron est émis. L'électron éjecté est souvent un électron de cœur à cause des hautes énergies irradiantes. Lorsque l'atome irradié compense le vide laissé par la disparition d'un électron de cœur (de la couche K, par exemple) par le déplacement d'un électron d'une couche supérieure (L), une certaine quantité d'énergie excédentaire libérée par ce processus est transférée à un autre électron voisin (de la couche

L) qui est par la suite éjecté. Cet électron est qualifié d'électron Auger. En XPS on retrouve les deux types de phénomènes. Il est aussi possible d'effectuer spécifiquement de l'AES (Auger Electron Spectroscopy).

Dans tous les cas, selon le type d'élément, l'état d'oxydation, les liaisons impliquées entre les atomes, les électrons éjectés auront différentes énergies de liaison. Grâce aux tables d'énergie de liaison de référence, il est alors possible de procéder à l'attribution de chaque pic noté dans le spectre de survol où l'on a procédé au balayage d'une plage d'énergies. Les déconvolutions de chaque pic permettent ensuite de déterminer les proportions relatives de chaque état (degré d'oxydation, type de liaison à un autre atome) d'un même élément.

Dans le cadre de nos expériences, nous avons fait appel à la XPS afin de caractériser la chimie de surface des matériaux d'électrode: cathodes de LiFePO_4 recouvertes de carbone ainsi que cathodes de LiCoO_2 et anodes de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Chapitre 4).

FTIR (Fourier Transform Infrared). En spectroscopie infra-rouge,⁶ la radiation utilisée (provenant de sources telles que: filament de tungsten, carbure de silicium: globar™) est du domaine de l'infra-rouge (IR) et l'on induit des variations au sein des moments dipolaires de la molécule qui peuvent se manifester en rotations ou vibrations: étirements (symétrique, antisymétrique), pliages, hochements etc. Grâce à la technique de transformée Fourier (FT), l'acquisition des spectres se fait avec une grande sensibilité et plus rapidement que les spectromètres dispersifs. Le balayage de toute la plage des fréquences se fait en une échelle de temps très courte et est représenté par un interférogramme qui peut être ensuite converti en spectre suite à l'opération mathématique de transformée de Fourier qui change l'échelle

de temps en une échelle de longueurs d'onde. Il est alors possible de superposer plusieurs spectres et ce, avec une grande reproductibilité.

Il existe plusieurs façons de sonder les échantillons. S'il s'agit d'un liquide, on peut procéder à l'enregistrement du spectre entre deux disques de NaCl ou de KBr. Dans le cas des solides, il est possible de les dissoudre dans un solvant et de les sonder comme les liquides (en sachant que les raies du solvant vont contaminer le spectre), de les disperser dans une huile de paraffine (NUJOL™) ou encore de les mélanger à une poudre de KBr et ensuite de préparer une pastille de ce mélange. Deux autres méthodes s'avèrent particulièrement attrayantes et nous avons fait appel à celles-ci, car elles s'avèrent non destructrices pour l'échantillon. Il s'agit de l'ATR-FTIR (ATR pour Attenuated Total Reflectance) et de la PAS-FTIR (PAS pour Photoacoustic Spectroscopy).

En ATR, l'échantillon est placé sur un cristal en forme de parallélépipède d'indice de réfraction élevé (Ex: CaF_2 , ZnSe). Le faisceau lumineux irradie selon un certain angle d'incidence et est soumis à plusieurs réflexions à l'interface entre le cristal et l'échantillon. A chaque réflexion, le faisceau pénètre de plus en plus (environ une demi longueur d'onde par pénétration) dans l'échantillon et est ainsi atténué par l'absorption au sein de l'échantillon. Dans le cas des films de PEO dopés avec des sels de lithium, nous avons utilisé l'ATR-FTIR afin de comparer les films préparés à partir de deux solvants différents (Chapitre 2).

Par ailleurs, en PAS-FTIR, l'échantillon est inséré dans une cellule en présence d'un gaz (Ex: Helium). Quand le faisceau irradie l'échantillon, les variations de température ressenties par celui-ci sont transmises au gaz et se traduisent alors par des variations de pression dans la cellule qui sont alors détectées par un microphone. On peut reconstruire le

spectre à partir de l'interférogramme, constitué d'ondes sonores, ainsi enregistré. Nous avons utilisé la PAS-FTIR pour la caractérisation des nanotubes d'oxyde de titane contenant du PEO (Chapitre 5). Le signal du PEO confiné à l'intérieur des nanotubes a pu être sondé grâce à cette technique qui a permis une plus grande profondeur de pénétration comparativement à l'ATR-FTIR sur les mêmes échantillons.

Raman. Dans le cas de la spectroscopie Raman,^{6,7} la radiation excitatrice choisie est du domaine du visible (Ex: lasers Argon à 418 et 514nm ou Helium-Neon à 633nm) ou de l'Ultra-Violet. Pour observer une transition, il faut que l'interaction entre le faisceau incident et l'échantillon induise une variation de la polarisabilité (la tendance pour le nuage électronique de se déformer sous l'action d'un champ électrique) des liaisons des molécules de ce dernier. Le faisceau incident peut interagir de façon élastique (sans perte d'énergie, il s'agit de la diffusion Rayleigh) ou inélastique (avec un échange d'énergie via les vibrations ou rotations des molécules, c'est l'effet Raman). Si la collision inélastique se traduit par une perte d'énergie pour la radiation incidente et un gain pour l'échantillon, il s'agit de l'effet Raman Stokes. Si par contre, il y a un gain d'énergie pour la radiation et une perte pour l'échantillon, c'est l'effet Raman anti-Stokes. Le spectre Raman construit représente la variation de l'intensité de la radiation en fonction de sa variation de longueur d'onde. Nous avons utilisé la spectroscopie Raman afin de caractériser la nature (état d'hybridation, degrés d'ordre) du carbone recouvrant le LiFePO₄ carboné (Chapitre 4).

NMR (Nuclear Magnetic Resonance). En résonance magnétique nucléaire,^{7,8} on observe une transition quand il y a absorption de la radiation (ondes radio) par les noyaux d'atomes

faisant partie de molécules exposées à un champ magnétique. Ces noyaux doivent au préalable posséder un moment magnétique et donc avoir un spin nucléaire non nul.

Le moment magnétique \vec{M} d'un noyau est donné par:

$$\vec{M} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (1.1)$$

où: γ est le rapport gyromagnétique, propre au noyau

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \text{ avec } h, \text{ la constante de Planck}$$

et \vec{I} est le spin associé au noyau

De plus, pour les isotopes d'un même élément, l'abondance naturelle de l'isotope doit être suffisamment élevée afin de pouvoir le détecter en NMR.

Lors d'une expérience usuelle, l'échantillon est placé dans un champ magnétique statique (\vec{H}_0) créé par une bobine supraconductrice et est soumis à un champ magnétique périodique (\vec{H}_1), de radiofréquence bien déterminée, et perpendiculaire à \vec{H}_0 (Figure 1.5).

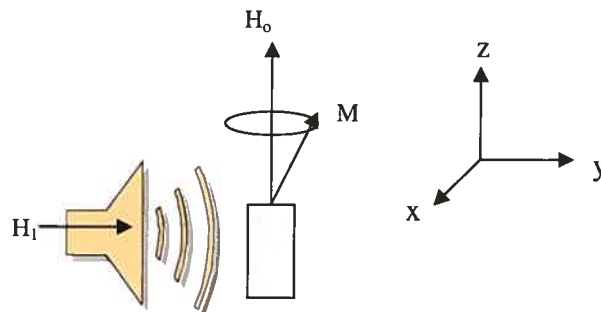


Figure 1.5 : Échantillon dans un champ magnétique statique (H_0) et soumis à un champ magnétique périodique (H_1). Précession du moment magnétique total (M) autour de H_0 .

Avec l'effet torque provoqué par \vec{H}_1 , la résultante de tous les moments magnétiques individuels des noyaux qui au départ (avec le champ statique seul) était alignée dans la direction z, sous l'effet de \vec{H}_0 , se met à effectuer un mouvement de précession autour de \vec{H}_0 à une fréquence caractéristique ω_0 appelée fréquence de Larmor. Celle-ci est proportionnelle à H_0 via le rapport gyromagnétique γ selon l'expression:

$$\omega_0 = \gamma H_0 \quad (1.2)$$

Pour qu'il y ait une transition, il faut que la fréquence de la radiation excitatrice coïncide avec la fréquence de Larmor ou de résonance.

Dans un cas idéal, \vec{M} continuerait à effectuer indéfiniment la précession autour de \vec{H}_0 dans le plan (x,y) (Figure 1.5). On pourrait alors effectuer la mesure en plaçant une bobine selon l'axe x ou y et l'aimantation de \vec{M} induirait un courant qui serait le signal NMR détecté. Mais au fil du temps, via des processus de relaxation que nous verrons plus loin, l'aimantation a tendance à revenir à sa position d'équilibre (selon l'axe z) et le signal décroît. Il s'agit du phénomène de décroissance de la précession libre (FID: Free Induction Decay) en fonction du temps. C'est ce signal NMR qui est enregistré et via une transformée de Fourier il est possible de passer de l'échelle de temps à l'échelle de fréquences afin de construire un spectre.

Dans le cas des liquides, la FID se fait sur une échelle de temps assez longue et permet l'acquisition de spectres dont les raies sont fines et bien résolues. Par contre, dans le cas des solides, la FID se fait sur une échelle très courte et ceci conduit à des spectres dont les raies sont larges et, par suite, peu résolues. L'élargissement des raies est dû principalement aux interactions dipôle-dipôle entre les spins des noyaux voisins et à

l'anisotropie de déplacement chimique. L'intensité des interactions dipolaires entre noyaux dépend de l'orientation moléculaire dans le champ magnétique et est directement proportionnelle à l'abondance isotopique du noyau sondé. Par exemple, pour ^1H (d'abondance isotopique naturelle de 99.9%), les interactions dipolaires seront plus importantes que dans le cas de ^{13}C (dont l'abondance est de 1.1%). Quant à l'anisotropie de déplacement chimique, elle est produite par les électrons qui empêchent au champ magnétique appliqué d'atteindre le noyau (phénomène de blindage). Cette anisotropie dépend, comme dans le cas des interactions dipolaires, de l'orientation moléculaire dans le champ magnétique appliqué.

Dans les liquides, grâce aux mouvements rapides qui permettent des échanges chimiques efficaces, la moyenne de toutes les interactions dipolaires et de l'anisotropie de déplacement chimique tend facilement vers zéro. Par contre, pour les solides, les mouvements sont plus lents à cause de leur rigidité intrinsèque et la dépendance directionnelle des interactions dipolaires et de l'anisotropie de déplacement chimique se traduit par une constante de proportionnalité de la forme $3\cos^2\theta-1$. Dans le cas des interactions dipolaires, θ représente l'angle entre le vecteur internucléaire et le champ magnétique appliqué. Pour l'anisotropie de déplacement chimique, θ est l'angle entre l'axe principal, selon lequel se définit ce déplacement chimique, et le champ magnétique appliqué. Quand $\theta = 54.7^\circ$, l'expression $3\cos^2\theta-1=0$. Cet angle est qualifié d'angle magique et est à la base des expériences de MAS-NMR (MAS pour Magic Angle Spinning). En faisant tourner l'échantillon selon un axe orienté à $\theta = 54.7^\circ$ par rapport au champ magnétique statique, il est donc possible de faire tendre vers zéro les interactions dipolaires et l'anisotropie de déplacement chimique, corrigeant ainsi l'élargissement des raies. Nous

avons utilisé cette technique pour les échantillons de PEO confinés dans des nanotubes d'oxyde de titane afin de rechercher les signaux ^1H associés respectivement au PEO et à la structure trititanate (Chapitre 5).

Dans le cas du PEO dopé avec différents sels de lithium (Chapitre 2) et des cristaux plastiques (Chapitre 3), nous avons utilisé la technique de NMR à gradient de champ pulsé et écho de spin (PFGSE: Pulsed Field Gradient Spin Echo)⁹⁻¹¹ afin de déterminer notamment les coefficients de diffusion des espèces ioniques présentes dans ces matériaux.

Pour expliquer la technique PFGSE-NMR, revenons à la Figure 1.5 où l'échantillon était placé dans un champ magnétique statique H_0 produit par une bobine supraconductrice. En réalité, les noyaux présents subissent, en plus de ce champ statique, un champ dû aux interactions dipolaires (spin-spin) auquel s'ajoute un autre champ dû aux inhomogénéités du champ statique. La séquence d'écho de spin vise à s'affranchir de ces inhomogénéités du champ statique afin d'obtenir un signal provenant uniquement des interactions spin-spin. À la Figure 1.6 est illustrée une séquence d'écho de spin vue de l'axe z . Au temps $t=0$, on applique une impulsion qui effectue une rotation du moment magnétique, selon un angle $\pi/2$ autour de l'axe y , le faisant passer de l'axe z à l'axe x (Figure 1.6 (a)). Au temps t compris entre 0 et τ , la durée de l'impulsion, il se produit une défocalisation (due aux inhomogénéités de champ) du moment magnétique dans le plan xy , selon un angle ϕ (Figure 1.6(b)). On applique ensuite une autre impulsion à $t=\tau$, mais cette fois-ci selon un angle π autour de l'axe x . Le moment magnétique devrait alors être déphasé de $-\phi$ dans le plan xy (Figure 1.6(c)). Finalement, au temps $t=2\tau$, le moment magnétique devrait se retrouver à sa position de départ et on détecte le signal d'écho (Figure 1.6 (d) et (e)). Mais étant donné les interactions spin-spin, le faisceau (grand nombre de spins) ne va se

refocaliser que partiellement à $t=2\tau$. Avec différentes valeurs de τ , on peut reconstruire la courbe de décroissance de la précession libre (FID).

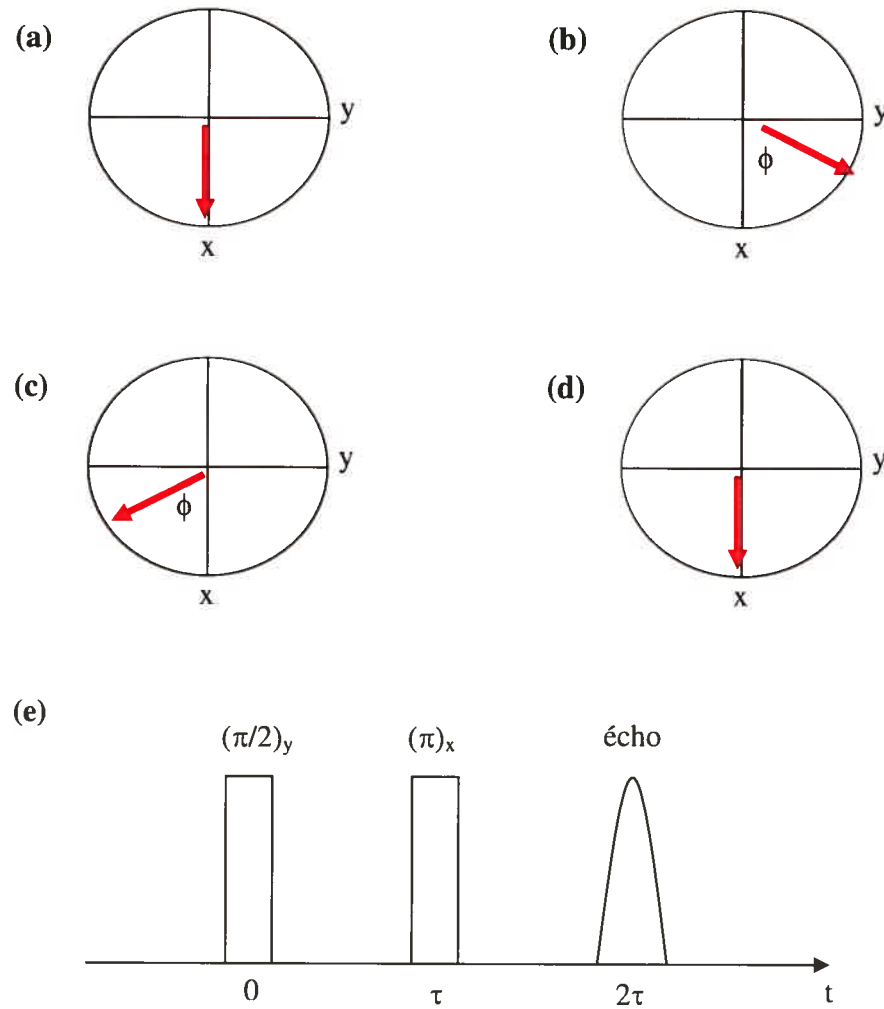


Figure 1.6 : Séquence d'écho de spin: (a) $t=0$, (b) $0 < t < \tau$, (c) $t=\tau$, (d) $t=2\tau$, (e) récapitulatif des opérations en fonction du temps.

On observe la FID en temps normal (sans écho de spin) en appliquant tout simplement une impulsion $\pi/2$ selon l'axe y et en laissant les moments magnétiques

effectuer une précession libre autour de l'axe z dans le plan xy (Figures 1.5 et 1.6 (a) et (b)) à des fréquences différentes les unes par rapport aux autres. Les résultantes de l'aimantation respectivement selon les axes x et y décroissent rapidement et finissent par s'annuler. Les spins s'étalent autour de l'axe z et le faisceau créé par l'ensemble des moments magnétiques se défocalise. Il s'agit du phénomène de relaxation transversal ou spin-spin et la décroissance exponentielle de l'aimantation dans le plan xy (M_{xy} décroît selon e^{-t/T_2}) suit le temps de relaxation T_2 (spin-spin). Nous avons observé ces décroissances selon T_2 pour le PEO natif ou dopé avec des sels de lithium (Chapitre 2) ainsi que pour le PEO confiné dans les nanotubes d'oxyde de titane (Chapitre 5). Dans ce cas-ci on a aussi observé la décroissance exponentielle de l'aimantation selon l'axe z (M_z décroît selon e^{-t/T_1}), mais cette fois-ci selon le temps de relaxation longitudinal T_1 (spin-réseau), qui témoigne des interactions entre les spins nucléaires et le réseau moléculaire. La méthode de mesure consiste à appliquer une séquence $[(\pi)_y, \tau, (\pi/2)_x]$.^{10,11}

Finalement, pour mesurer les coefficients de diffusion par la technique de PFGSE-NMR, il s'agit d'appliquer deux impulsions de gradient de champ statique (Figure 1.7) pendant une séquence d'écho de spin classique (Figure 1.6). Au temps $t=2\tau$, s'il y a diffusion, la refocalisation de l'aimantation est incomplète alors l'amplitude de l'écho sera plus petite que celle observée lors d'une séquence d'écho de spin classique.

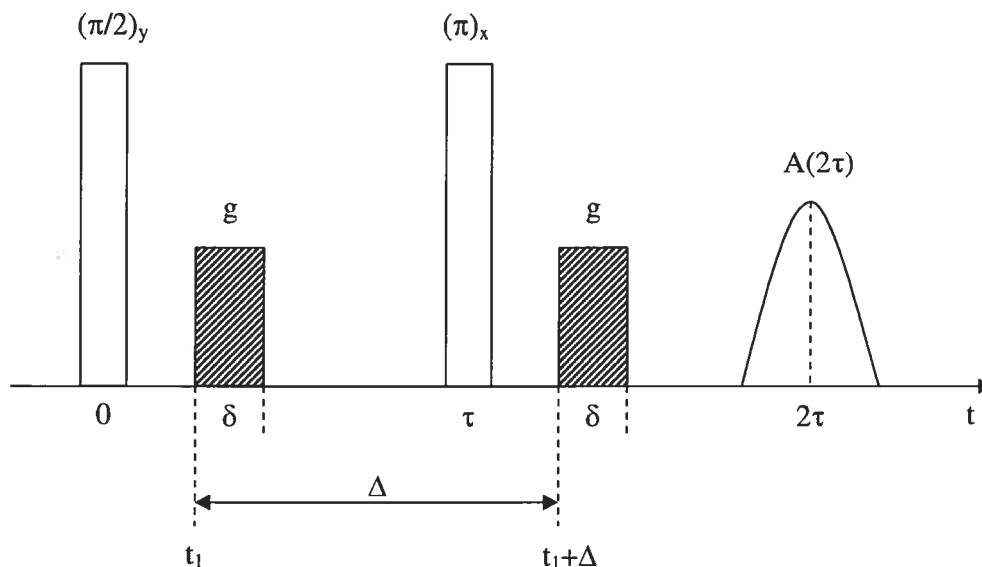


Figure 1.7 : Séquence de gradient de champ pulsé avec écho de spin.

Cette diminution de l'amplitude est proportionnelle au carré du gradient appliqué (g^2) et on obtient le coefficient de diffusion de l'espèce concernée en utilisant l'expression :

$$\ln \left[\frac{A^*(2\tau)}{A(2\tau)} \right] = -\gamma^2 D \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) g^2 \quad (1.3)$$

où: $A^*(2\tau)$ est l'amplitude de l'écho au temps $t=2\tau$

$A(2\tau)$, l'amplitude de l'écho sans gradient appliqué

γ , le rapport gyromagnétique du noyau sondé

D , le coefficient de diffusion de l'espèce

δ , la durée de l'impulsion de gradient

Δ , l'intervalle de temps entre deux impulsions de gradient

Spectrométrie de Masse

TOF-SIMS (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry). La spectrométrie de masse à temps d'envol des ions secondaires^{4,5} est une technique de caractérisation de surface qui consiste à pulvériser l'échantillon avec un flux d'ions de haute énergie (Ex : Cs⁺, O₂⁺, O⁺, O⁺, Ar⁺, Ga⁺ de 1 à 30 keV) et à détecter les ions secondaires générés à l'aide d'un analyseur de masse à temps d'envol. Le rendement de ces ions est directement proportionnel au taux de pulvérisation de l'échantillon qui lui dépend de la nature même de l'échantillon (état cristallin). Si le flux d'ions primaires a une énergie de l'ordre de 100 eV à 10 keV, on dit qu'il s'agit de SIMS en mode statique étant donné que le taux de pulvérisation est très lent. Cette technique permet d'avoir accès aux premières monocouches de surface d'un échantillon. Par contre, quand le flux d'ions primaires a une énergie de 1 à 20 keV, le taux de pulvérisation est très rapide et on pénètre dans les profondeurs de l'échantillon. Si on suit le processus de pulvérisation en fonction du temps et que l'on mesure la profondeur du cratère de pulvérisation à la fin de l'analyse à l'aide d'un profilomètre, il est possible d'effectuer un profilage en profondeur, i.e. de déterminer la nature des espèces présentes selon la profondeur dans l'échantillon. Cette méthode convient surtout aux échantillons dont la surface est plane et homogène.

On peut aussi effectuer la SIMS en mode imagerie du microfaisceau ionique. Grâce à un détecteur d'image d'ions (formé de microcanaux de multiplicateurs d'électrons), il est possible d'enregistrer les intensités des ions secondaires selon la position du faisceau balayant avec une résolution latérale d'environ 0.10 μm . On peut donc avoir une idée de la distribution des ions à la surface de l'échantillon. Nous avons utilisé cette méthode afin de caractériser la microstructure de surface du LiFePO₄ carboné (Chapitre 4).

Électrochimie

Impédancemétrie.^{12,13} Une cellule électrochimique peut, en général, être représentée par un circuit électrique équivalent qui comprend une combinaison de résistances et de capacités. Considérons le cas simple d'une résistance et d'une capacité en série aux bornes desquelles on applique une tension alternative $E(t)$ de la forme :

$$E(t) = E \sin(\omega t) \quad (1.4)$$

avec: E , le module de cette tension

ω , la pulsation ou fréquence angulaire: $\omega=2\pi f$ avec f , la fréquence

t , le temps

À chaque instant t , cette tension devrait être égale à la somme des chutes de tension à travers la résistance et la capacité :

$$E(t) = E_R(t) + E_C(t) \quad (1.5)$$

Les indices R et C désignent respectivement les tensions à travers la résistance et la capacité.

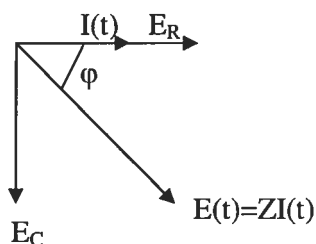


Figure 1.8 : Représentation vectorielle de la relation entre le courant et la tension dans un circuit RC en série.

Transposée dans le plan complexe (Figure 1.8), l'équation 1.5 devient par la loi d'Ohm :

$$E(t) = I(t) (R - jX_C) \quad (1.6)$$

où: $I(t)$ est le courant alternatif: $I(t) = I(\sin(\omega t) + \varphi)$ avec I , le module du courant et φ , son déphasage vis-à-vis de la tension

R , la résistance

$j = \sqrt{-1}$ dans le plan complexe

et X_C , la réactance capacitive $X_C = \frac{1}{\omega C}$, avec C : la capacité

En posant $Z = R - jX_C$, on peut réécrire la relation 1.6 sous la forme :

$$E(t) = I(t)Z \quad (1.7)$$

où, Z est l'impédance dont le module est donné par: $\sqrt{R^2 + X_C^2}$

En effectuant le balayage d'une plage de fréquences lors de l'application d'une tension sinusoïdale à un échantillon, il est possible de mesurer son impédance.

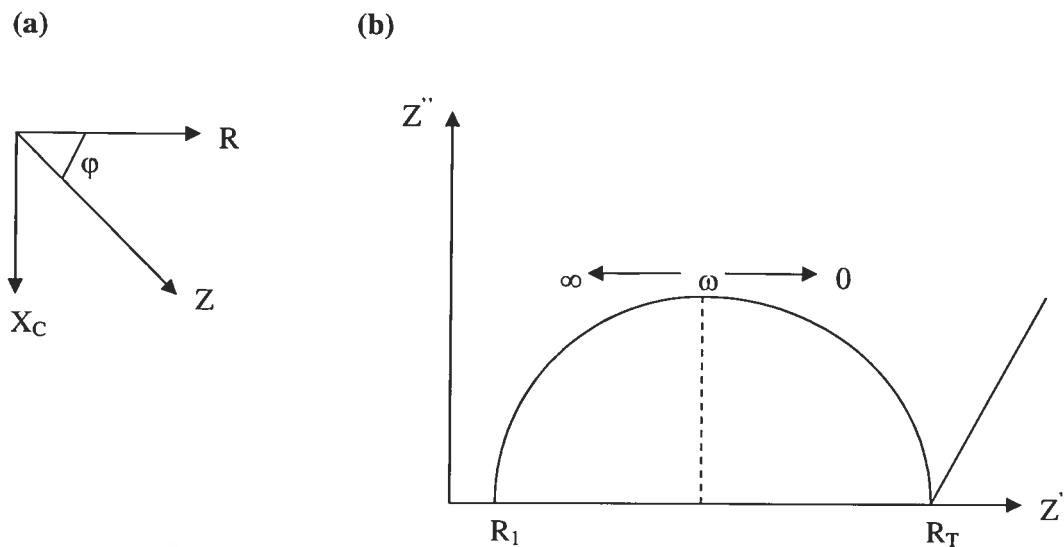


Figure 1.9 : (a) Représentation vectorielle de l'impédance dans le plan complexe. (b) Diagramme de Nyquist de l'impédance dans un domaine de fréquences.

À la Figure 1.9(a) est illustrée la représentation vectorielle de l'impédance dans le plan complexe. La composante réelle de cette impédance est R et sa composante imaginaire, X_C . La Figure 1.9(b) présente, quant à elle, le diagramme de Nyquist qui est la variation de ces composantes réelle et imaginaire de Z selon la fréquence. Nous les dénoterons Z' et Z'' respectivement. On constate, à la Figure 1.9(b), que quand la fréquence ω tend vers l'infini, la courbe de l'impédance tend vers R_I . Quand ω tend vers zéro, l'impédance réelle tend vers une valeur qui est R_T , la résistance totale de la cellule électrochimique:

$$R_T = R_I + R_{TC} \quad (1.8)$$

avec R_I : la résistance de l'interface entre l'électrode et le milieu

et R_{TC} , la résistance de transfert de charge de l'échantillon sondé

En général, la portion des basses fréquences (qui tend vers R_T) est affectée par le transfert de masse et la portion des hautes fréquences (qui tend vers R_I), par la cinétique du processus électrochimique.

Nous avons mesuré les valeurs de R_T par la méthode d'impédancemétrie dans le cas du PEO dopé (Chapitre 2) et des cristaux plastiques (Chapitre 3). Il nous a été possible d'extraire les conductivités σ , grâce à l'équation:

$$\sigma = \left(\frac{1}{R_T} \right) \left(\frac{L}{A} \right) \quad (1.9)$$

où L/A est la constante de cellule. Si on considère deux disques circulaires entre lesquels l'échantillon est placé en sandwich, L est la distance entre les deux disques ou l'épaisseur de l'échantillon et A est l'aire d'un cercle donnée par πr^2 , avec r , le rayon du cercle.

Analyse thermique

Les méthodes d'analyse thermique¹⁴ peuvent se regrouper principalement en deux catégories: l'analyse thermique différentielle et l'analyse thermogravimétrique.

DSC (Differential Scanning Calorimetry). L'analyse thermique différentielle consiste à mesurer le flux de chaleur entre un échantillon et une référence (placés dans des compartiments respectifs) lors d'un processus de balayage croissant ou décroissant en température. On mesure la capacité calorifique et la fusion d'échantillons étalons afin de calibrer l'instrument. Grâce à cette technique, il est possible de déterminer avec une grande précision les températures de transition de phase: solide-solide, solide-liquide (fusion), liquide-solide (cristallisation), la température de transition vitreuse de polymères, etc. Il est aussi possible de mesurer les enthalpies de fusion ou de cristallisation d'un échantillon.

Nous avons utilisé la DSC afin de mesurer les températures de transition présentes dans le PEO natif ou dopé avec des sels de lithium (Chapitre 2) et dans les cristaux plastiques (Chapitre 3).

TGA (Thermogravimetric Analysis). L'analyse thermogravimétrique consiste à mesurer, avec grande précision, les pertes de poids encourues par un échantillon chauffé dans un four pouvant atteindre de très hautes températures. Ces pertes de poids correspondent à la déshydratation, aux réactions de décomposition ou à la réorganisation de structure pouvant se produire au sein de l'échantillon chauffé.

Nous avons fait appel à la TGA pour suivre l'évolution des matériaux hybrides (PEO confiné dans les nanotubes d'oxyde de titane), en fonction de la température (Chapitre 5).

1.2.3 Références

1. Binnig, G., Quate, C. F. & Gerber, C. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930-933 (1986).
2. Hawkes, P. W. *Electron Optics and Electron Microscopy*, Taylor & Francis LTD, London, 1972.
3. Agar, A. W., Alderson, R. H. & Chescoe, D. *Principles and Practice of Electron Microscope Operation*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1974.
4. *Surface Science Techniques*, eds. Walls, J. M. & Smith, R., Elsevier Science Ltd, Oxford, 1994.
5. Feldman, L. C. & Mayer, J. W. *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*, Elsevier Science Publishing Co., Inc., New York, 1986.
6. Rouessac, F. & Rouessac, A. *Analyse Chimique: méthodes et techniques instrumentales modernes*, Masson, Paris, 1997.
7. Atkins, P. *Physical Chemistry*, W.H. Freeman and Company, New York, 1998.
8. Sanders, J. K. M. & Hunter, B. K. *Modern NMR Spectroscopy, A Guide for Chemists*, Oxford University Press, New York, 1987.
9. Stejskal E.O. & Tanner, J. E. Spin diffusion measurements: Spin echoes in the presence of a time-dependent field gradient. *J. Chem. Phys.* **42**, 288-292 (1965).
10. Gorecki, W., Jeannin, M., Belorizky, E., Roux, C. & Armand, M. Physical Properties of solid polymer electrolyte PEO(LiTFSI) complexes. *J. Phys. Condens. Matter* **7**, 6823-6832 (1995).
11. Farrar, T. *Pulse Nuclear Magnetic Resonance*, The Farragut Press, Madison, 1989.
12. Bard, A. J. & Faulkner, L. R. *Electrochemical methods, fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, Inc., 1980.
13. Girault, H.H. *Électrochimie physique et analytique*, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 2001.
14. Rollet, A. P. & Bouaziz, R. *L'analyse thermique, tomes 1 et 2*, Gauthier-Villars Éditeur, Paris, 1972.

Chapitre 2

Electrolytes-polymères: structure et effet de solvant dans des complexes PEO: sels de lithium

2.1-Influence of Sample History on the Morphology and Transport Properties of PEO-Lithium Salt Complexes[†]

Maritza Volel* and Michel Armand

International Laboratory on Electroactive Materials, CNRS UMR 2289, Université de Montréal, C.P. 6128, Succursale Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3J7, Canada

Wladimir Gorecki

Laboratoire de Spectrométrie Physique, Université Joseph Fourier, 140 Avenue de la Physique, B.P 87, 38402 Saint Martin d'Hères, France

2.1.1 Abstract

We provide clear evidence of the effect of the solvent used for sample preparation on the morphology and transport properties of PEO-lithium salt (LiTFSI, LiBF₄ or LiClO₄) complexes. The surface structure, thermal behaviour and conductivity of the films along with the measured diffusion coefficients and transport numbers of the ionic species are clearly different whether acetonitrile (good solvent of PEO) or methyl formate (poor solvent) was used. Interestingly, the samples with the lowest conductivity have the highest diffusion coefficients, indicative of a difference in carriers concentration. We infer that the polymer chains keep memory of the solvent, and their generated spatial organization is directly implied in conductivity through the use of specific pathways for ionic mobility.

[†] Reproduced with permission from *Macromolecules*, **2004**, 37, 8373-8380. Copyright: American Chemical Society, 2004.

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: [REDACTED]

Since the variations observed here are of the same amplitude or greater than those observed for some deliberate modification of the polymer electrolytes (i.e. nanoparticles addition, mechanical strain, etc.), great care must now be exercised in giving precise sample history.

2.1.2 Introduction

Polymer electrolytes have long been the center of interest for the development of ideal electrolytes for solid-state lithium batteries.¹⁻⁶ They consist of a solvating polymer, usually a polyether, forming a complex with a lithium salt. Conductivity has been associated with the amorphous phases in the system where ionic mobility is dependent on local viscosity and is favoured by polymer chain segmental dynamics above the glass transition T_g .¹⁻⁶ Strategies to increase conductivity have been based on adjusting the polymer-to-salt ratios and on using salts with a high degree of charge delocalization to generate the widest amorphous domain and lowest T_g .⁶ The use of nanoparticle fillers is also extremely popular,⁷⁻⁹ as they improve conductivity at room temperature along with the mechanical and interfacial properties. It is still controversial whether this is achieved through increased dissociation despite a restriction of chain freedom in the vicinity of the particles. Yet, recent work shows no increase in conductivity for a variety of additives.¹⁰

Recently, an increase in conductivity has been found also in ordered¹¹⁻¹⁴ or oriented¹⁵⁻¹⁹ phases, for instance in poly(ethylene oxide) and in other helical or hyperbranched polymers, and is believed to be favoured by specific pathways generated by the polymer architecture.

In this study, for the first time to our knowledge, we have explored the effect of the solvent used for film preparation on the morphology (as seen by AFM) and thermal and transport properties (measured by impedance analysis and pulsed-field gradient spin-echo

NMR) of the resulting solvent-free films. We considered the case of the well-known poly(ethylene oxide) (PEO) doped with lithium salts of the imide anion, $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ (TFSI), ClO_4^- and BF_4^- cast from two different solvents: acetonitrile (AN) and methyl formate (MF).

2.1.3 Experimental Section

Preparation of samples. Poly(ethylene oxide) ($M_w = 5.10^6$), acetonitrile (99.9% anhydrous), and methyl formate (99.9% anhydrous) were used as received from Aldrich. All salts: LiTFSI (3M), $LiBF_4$ (Tomiyama) and $LiClO_4$ (Aldrich) were dried at $150^\circ C$ and stored under helium in a glovebox ($< -95^\circ C$ dew point). These salts were chosen for their favourable phase diagram, ensuring the widest amorphous domains, with the existence of a stoichiometric 6:1 EO unit-to-salt ratio giving low melting eutectics. The respective solvents were added to preweighted amounts of PEO and salt (to give EO unit-to-salt ratios of 20:1) under magnetic stirring in a sealed container. The homogeneous solutions were then centrifuged at 5000 rpm for 15 min (to remove polymerization catalyst residues), and the supernatant was poured into aluminum pans containing pieces of mica or stainless steel plates. After solvent evaporation, the resulting films were dried under vacuum at $60^\circ C$ for 24h and stored in the glovebox for subsequent measurements.

AFM imaging. A JEOL JSPM-5200 instrument equipped with a vacuum chamber was used. Topography and phase images were acquired on the film-covered mica samples (film approximate thickness: $200\ \mu m$) at a clock speed of $666.67\ \mu s$, with a resolution of 512×512 pixels, under vacuum, in the intermittent contact mode using Olympus silicon probes (length: $160\ \mu m$; spring constant: $42 N/m$ from Asylum Research). The set point

voltage was 70% of the free amplitude voltage of the cantilever to allow a medium intermittent contact in order to follow the features without damaging or dragging the sample.

DSC. We used a Pyris 1 Perkin-Elmer differential scanning calorimeter equipped with continuous gas flow in order to prevent sample contamination by humidity. Each sample was weighted in the glovebox, crimp-sealed in an aluminum pan and kept in the glove box until right before DSC analysis. For every sample, a first scan was done at 5°C/min from 20 to 120°C. The melt was then quenched at 500°C/min from 120 to -150°C and a second scan was then done at 5°C/min from -150 to 120°C.

ATR-FTIR measurements. All experiments were performed on a Nicolet Nexus 870 spectrometer equipped with an attenuated total reflectance cell (ATR Smart ARK accessory) with a ZnSe window, a XT-KBr beam splitter and a DTGS-TEC detector. The samples were placed directly on the ZnSe window, and the spectra were acquired with a resolution of 4cm⁻¹ and an average of 128 scans, from which a background was subtracted. All spectra were Fourier transformed, processed with a Happ-Genzel apodization function, a Mertz phase correction, and normalized by dividing to their maximum intensity.

Conductivity measurements. Two film-covered circular stainless plates were sandwiched into a button cell-type assembly, sealed, and placed into a variable temperature control bath (VWR Scientific). An impedance meter (HP series) operating at a frequency between 0.001 Hz and 13 kHz was used over the temperature range between 25 and 80°C in the

cooling and heating regimes, allowing an equilibrium time of 20 min at each measurement temperature. The conductivity values were extracted from the following equation:

$$K = \frac{1}{R} \frac{L}{A} \quad (2.1)$$

where K is the conductivity, R the measured resistance on the impedance curve, A the area of the circular stainless plates ($A = \pi r^2$) and L the distance between them. L can be evaluated as the film thickness calculated from subtracting the thickness of the free plates to the one of the assembly after cycling. Thicknesses were measured with a Mitutoyo electronic micrometer.

PFGE-NMR measurements. A homemade spectrometer equipped with a superconducting coil providing a direct magnetic field of 6.6 T was used. For diffusion measurements we applied a pulsed magnetic field gradient technique (PMFG) with spin echo (SE) using the pulse sequence ($\pi/2$, τ , π) described by Stejskal and Tanner.²⁰ The diffusion coefficient of a species can be determined as $A^*(2\tau)$, the amplitude of the echo signal at the time 2τ , is proportional to the square of the applied gradient (g^2) following the equation:

$$\ln \left[\frac{A^*(2\tau)}{A(2\tau)} \right] = -\gamma^2 D \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) g^2 \quad (2.2)$$

where $A(2\tau)$ is the amplitude of the echo signal with no applied gradient, γ the gyromagnetic ratio for a given nucleus, D the diffusion coefficient of the probed species, δ the time duration of the pulse gradient and Δ the time interval between two gradient pulses. The maximum gradient pulses delivered by a Techtron power supply was 56 A for 5 ms, giving a $g_{\max} = 1000\text{G/cm}$. The free induction decay (FID) curve, due to transverse (or spin-spin) relaxation with a characteristic time (T_2), was reconstructed by measuring the

amplitude of the echo signal for different τ values. The measured echo amplitude, for each τ value, was normalized to the maximum intensity at $\tau = 0$. More details on these types of measurements can be found elsewhere.²¹

The “NMR conductivity”, σ_{NMR} , was obtained using the Nernst-Einstein equation:

$$\sigma_{NMR} = Ne^2 \frac{D^+ + D^-}{kT} \quad (2.3)$$

where D is the diffusion coefficient of the species (the superscripts (+) and (-) refer to the cation and anion respectively), e the elementary charge, k the Boltzmann constant, T the temperature, and N the number of carriers per cm^3 . N was evaluated for the PEO:LiTFSI 20:1 complex by using the equation:

$$N = \frac{\rho N_A}{20 \times M_{EO} + M_{LiTFSI}} \quad (2.4)$$

where the density of PEO is known to be $\rho = 1.3 \text{g/cm}^3$, N_A is the Avogadro constant, M_{EO} is the molar mass of the EO unit in PEO, and M_{LiTFSI} is the molar mass of LiTFSI.

The transport numbers, t , were extracted from the diffusion coefficients, D , following the equations:

$$t^+ = \frac{D^+}{D^+ + D^-} \quad (2.5)$$

$$t^+ + t^- = 1 \quad (2.6)$$

2.1.4 Results and Discussion

We first examined the pristine poly(ethylene oxide) films. From Figure 2.1, we can see that the AFM images of the plain polymer are clearly different depending on the solvent used to prepare the films. PEO films grown from AN show fiberlike features whereas from MF, they display agglomerates. Acetonitrile is known to be a good solvent with a Hildebrand solubility parameter $\delta = 24.4 \text{ J}^{1/2}\text{cm}^{3/2}$ (as an indication $\delta = 14.9 \text{ J}^{1/2}\text{cm}^{3/2}$ for hexane and $\delta = 47.9 \text{ J}^{1/2}\text{cm}^{3/2}$ for water) and a dielectric constant $\epsilon = 37.5$. While less known, MF is a poor solvent of PEO due to its low dielectric constant ($\epsilon = 8.5$). Both closer homologues, methyl acetate ($\epsilon = 6.7$) or ethyl formate ($\epsilon = 7.1$), are nonsolvents of PEO.

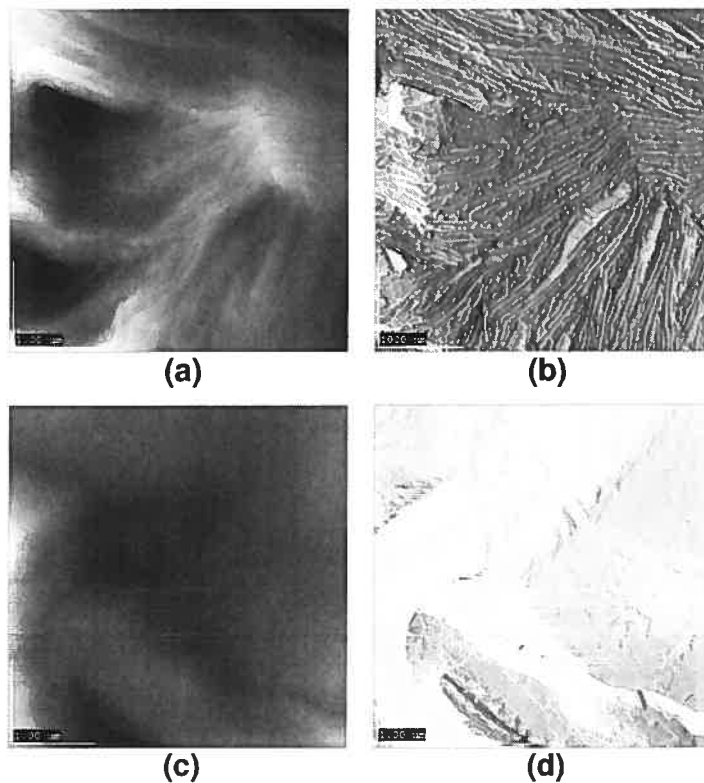


Figure 2.1: $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$ AFM images of a PEO film grown from acetonitrile [(a) topography and (b) phase image] and methyl formate [(c) topography and (d) phase image].

In AN, the polymer chains will tend to expand to favour interactions with the solvent. In MF, it is the opposite case, PEO will tend to coil in order to minimize chain interactions with the solvent. In all cases, on the basis of the Flory theory of solvation,²² in θ solvents, the polymer chains will reach dimensions (within the limits of their restricted rotations) where the expanding tendency of the chain is compensated by the agglomerative effect of attractive polymer chain neighbours. In the case of a poor solvent, it is obvious that the expanding tendency of the chain will be minimized and the polymer chain attractions maximized. Our experimental observations were that the PEO solutions in MF took more time to become homogeneous than for AN, despite the higher viscosity of the latter. In some cases, it was even necessary to slightly heat the MF solutions until the θ temperature is reached in order for the polymer to dissolve, which can be seen as the time when the chains occupying a minimum volume start to entangle.

Even after salt is added, this cooperative agglutination is evident for the MF grown films in the presence of LiTFSI (Figure 2.2), LiClO₄ (Figure 2.3), and LiBF₄ (Figure 2.4). The opposite case is observed for the AN grown films where the breathing fibrous features remain.

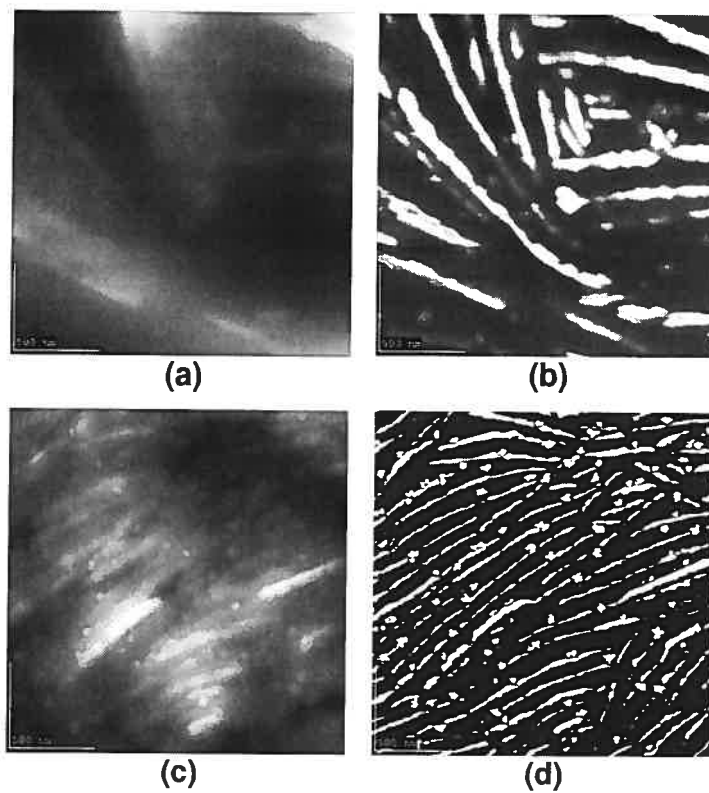


Figure 2.2: $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ AFM images of a PEO:LiTFSI 20:1 film grown from acetonitrile [(a) topography and (b) phase image] and methyl formate [(c) topography and (d) phase image].

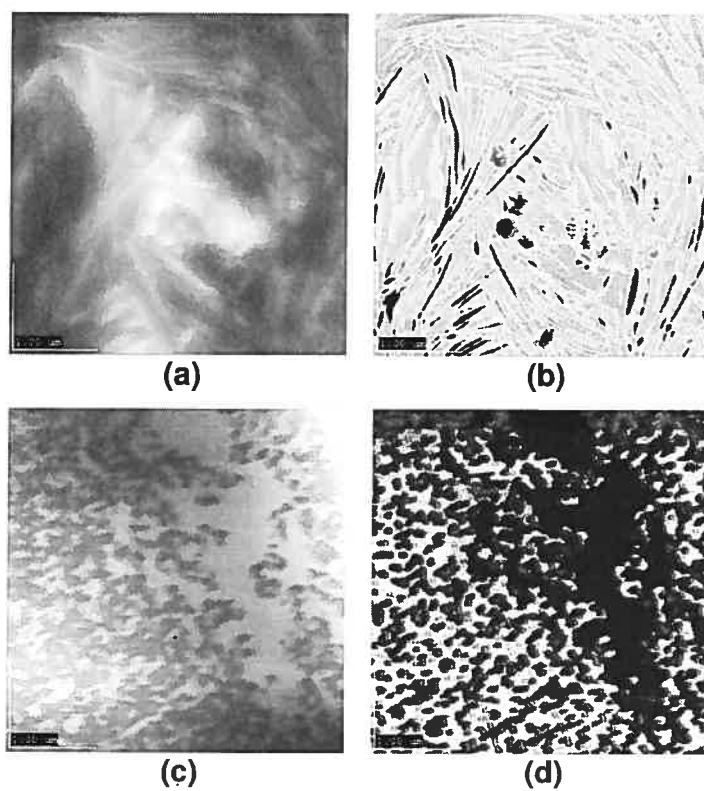


Figure 2.3: $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$ AFM images of a PEO:LiClO₄ 20:1 film grown from acetonitrile [(a) topography and (b) phase image] and methyl formate [(c) topography and (d) phase image].

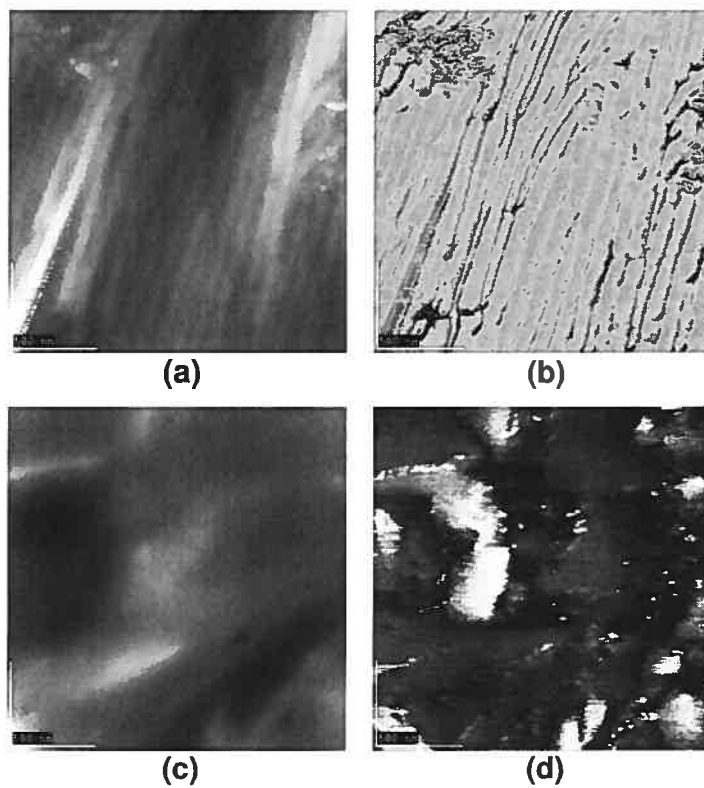


Figure 2.4: $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ AFM images of a PEO:LiBF₄ 20:1 film grown from acetonitrile [(a) topography and (b) phase image] and methyl formate [(c) topography and (d) phase image].

The DSC data (Figure 2.5) show no relevant differences between the two solvents for the pristine PEO samples (Figure 2.5a). Nevertheless, when salt is added, it is possible to see some differences. Transition temperatures (glass transition, crystallization, and fusion) occur a couple of degrees higher for the AN grown samples compared to their MF counterparts (Figure 2.5b-d). Even more interesting, for the PEO:LiClO₄ (Figure 2.5c) and PEO:LiBF₄ (Figure 2.5d) samples it is possible to see a crystallization event for the MF samples (around -17°C for PEO:LiClO₄ and -32°C for PEO:LiBF₄) whereas no noticeable crystallization seems to be occurring for the AN samples.

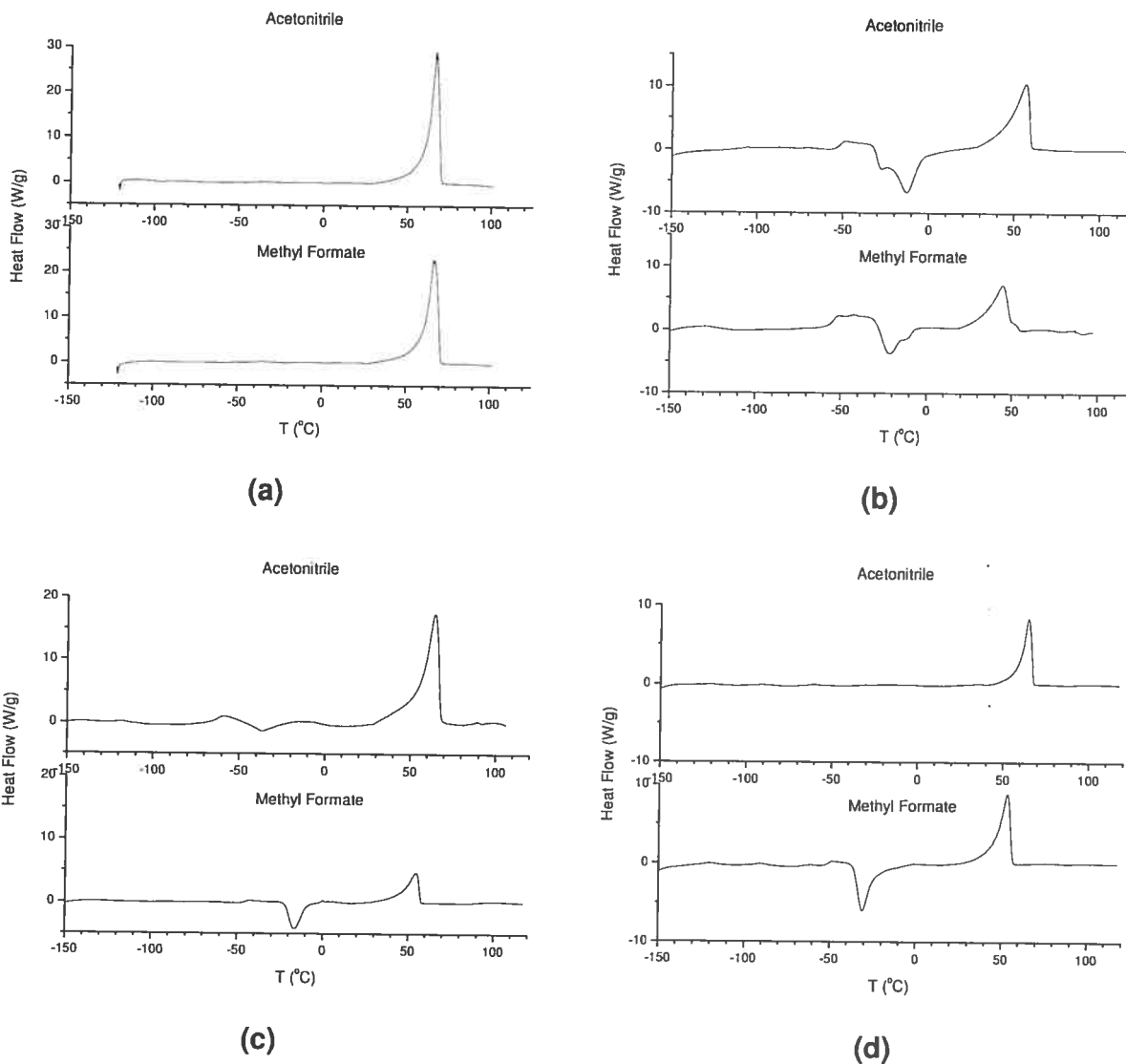
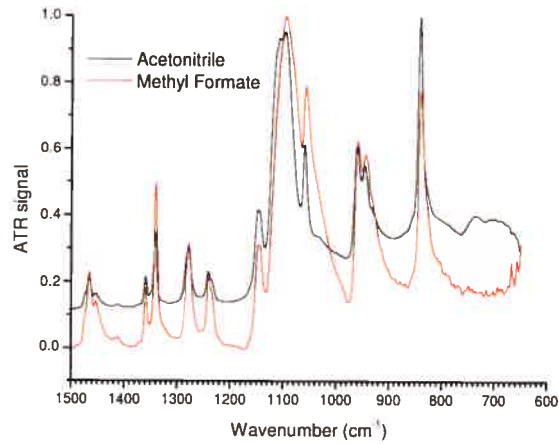


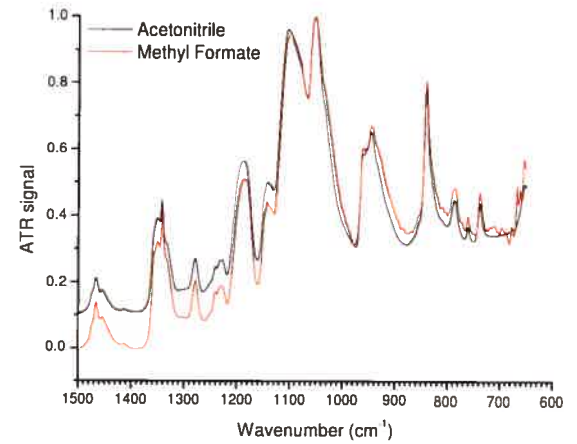
Figure 2.5: DSC heating scans (after quenching) of (a) pristine PEO and 20:1 (b) PEO:LiTFSI, (c) PEO:LiClO₄ and (d) PEO:LiBF₄, films grown from both solvents.

To be sure that there were no major salt concentration differences and no chemical events due to the solvent or even some remaining trapped solvent even after drying, we recorded ATR-FTIR spectra of all the dry samples. From Figure 2.6, we observe neat

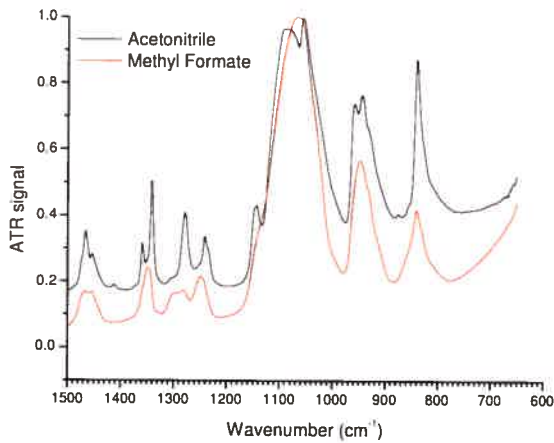
spectra with highly superimposable bands which are similar to those extensively examined by Servant and co-workers.²³⁻²⁴



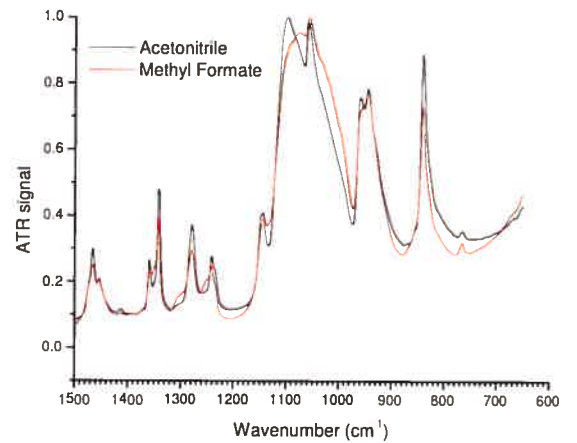
(a)



(b)



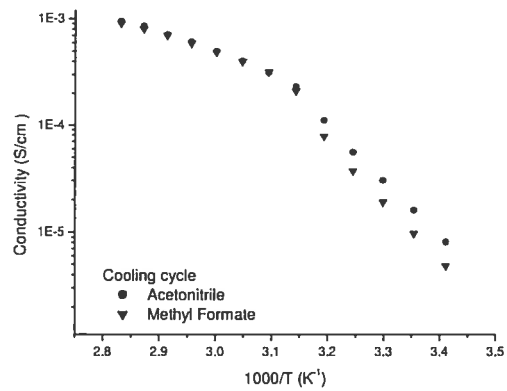
(c)



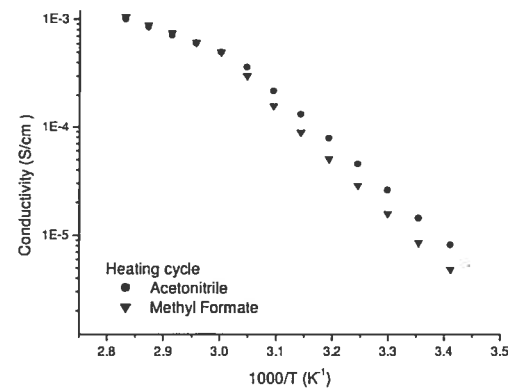
(d)

Figure 2.6: ATR-FTIR spectra of (a) pristine PEO and 20:1 (b) PEO:LiTFSI, (c) PEO:LiClO₄, and (d) PEO:LiBF₄, films grown from both solvents.

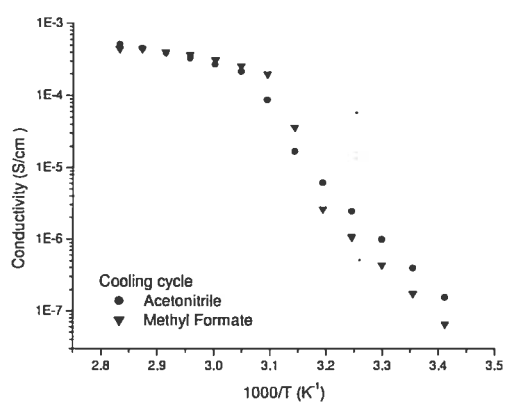
On the basis of these observations, it is obvious that the polymer has a spatial memory of the solvent (as seen by AFM), which in turn affects the chain dynamics implied in the transition events seen in the DSC data in the presence of either lithium salt. To investigate further this structure/property relationship, we measured the conductivity of all the PEO-lithium salt complexes (Figure 2.7). The knee where there is a change of slope in all the curves corresponds to the melting point of each complex. In both heating and cooling scans, when the PEO-lithium salt complexes are totally melted, there is no pronounced difference whether the films were grown out of either solvent. At this stage, the preservation of nonconductive domains of stoichiometric 6:1 complexes can be ruled out considering the low melting temperatures of both type of samples at this composition. It starts to get interesting at temperatures lower than the melting transition. Films that were in the presence of MF are less conductive than the ones that met AN by a factor comprised between 1.1 and 1.7 for PEO:LiTFSI, 1.3 and 2.4 for PEO:LiClO₄, and 1.1 and 2.5 for PEO:LiBF₄. This noticeable effect is independent of the scan direction (heating or cooling).



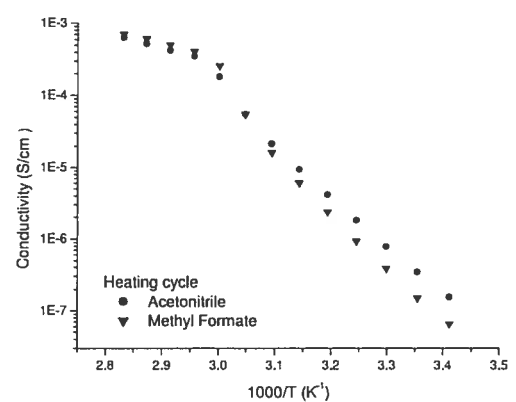
(a)



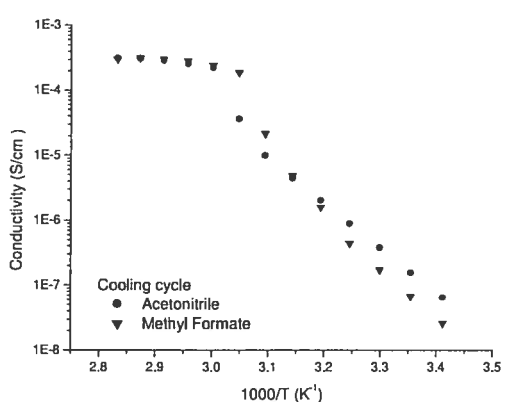
(b)



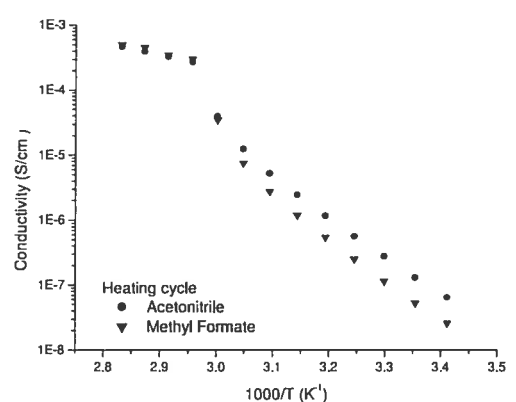
(c)



(d)



(e)



(f)

Figure 2.7: Conductivity during cooling and heating cycles for 20:1 complexes of: PEO:LiTFSI [(a) and (b)], PEO:LiClO₄ [(c) and (d)], and PEO:LiBF₄ [(e) and (f)], cast from the two solvents.

By looking at the ^7Li diffusion coefficients measured by PFGSE-NMR for all the samples (Figure 2.8), one can see that lithium diffuses appreciably and systematically faster in the MF-grown films compared to the AN ones. Because of their solvent-affected spatial organization, PEO chains in the MF films must have a wider free volume distribution than the AN ones and hence favour a faster lithium ion diffusion.

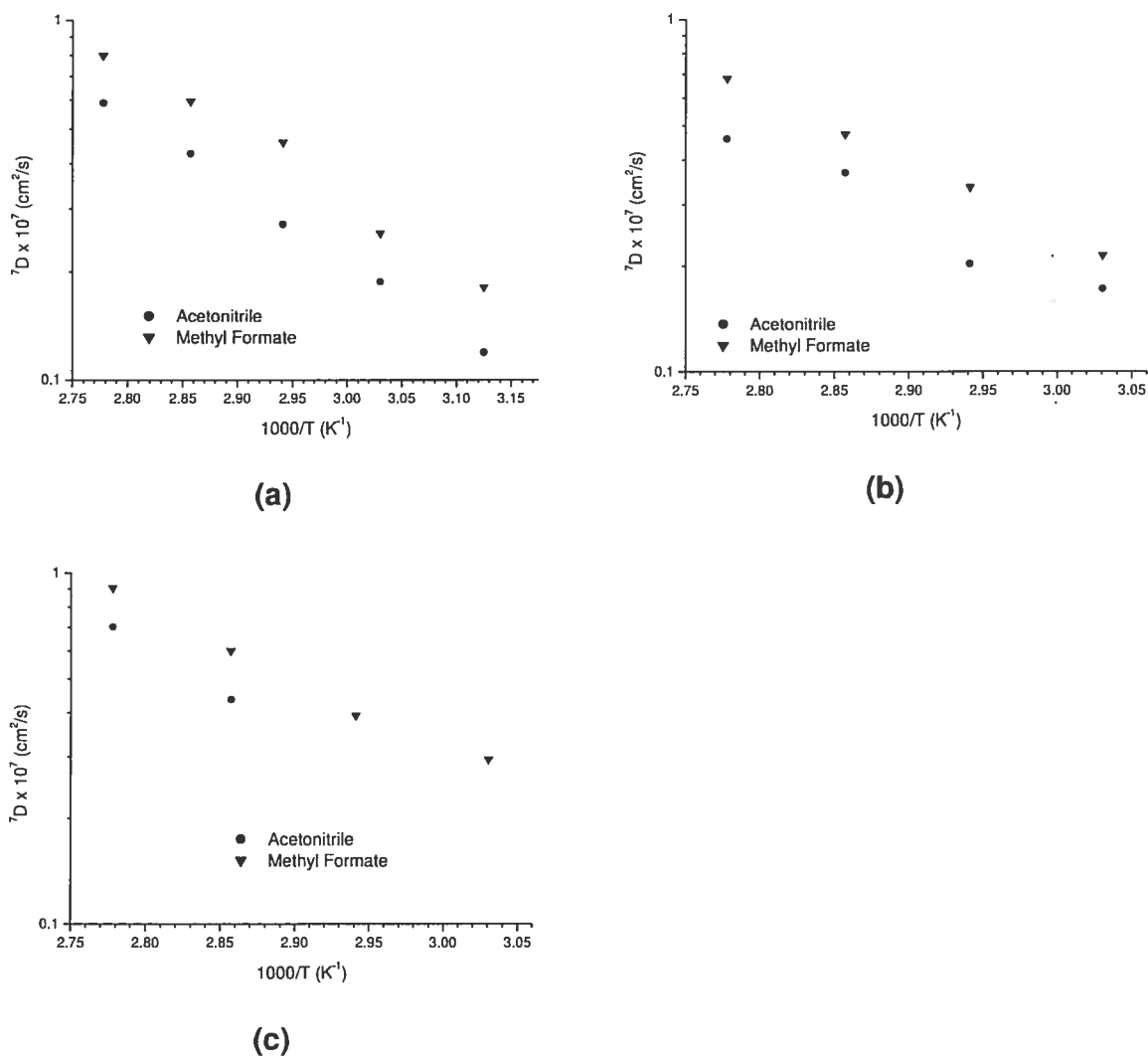


Figure 2.8: ^7Li diffusion coefficients (7D), as measured by PFGSE-NMR, for films of: 20:1 (a) PEO:LiTFSI, (b) PEO:LiClO $_4$, and (c) PEO:LiBF $_4$, grown from both solvents.

For the case of PEO:LiTFSI, the ^{19}F diffusion coefficient and the free induction decay curves are shown in Figure 2.9. Conversely, there is little influence of the sample history on D , with even slightly higher values for the AN-processed sample (Figure 2.9a). Noteworthy, even if the difference is small, the variations with temperature are different with a crossover of the curves at $\approx 66^\circ\text{C}$. Moreover, Figure 2.9b shows a faster decay for the AN curve, indicative of faster dynamics in this sample. We did not succeed in measuring the diffusion coefficient of either F or B in the BF_4^- anion as no detectable echo signal could be achieved in the current samples. In the case of the ClO_4^- anion, there is no nucleus that could be probed.

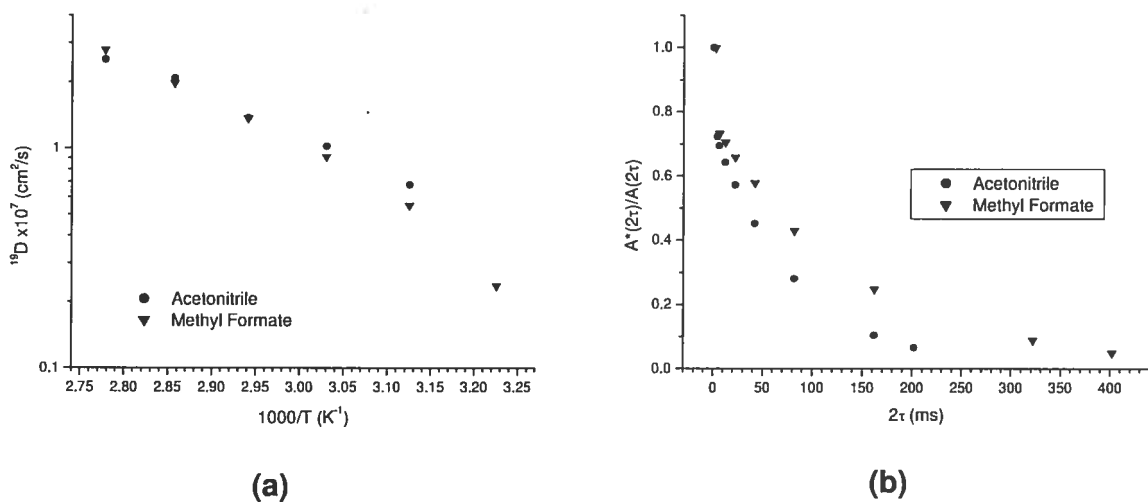


Figure 2.9: ^{19}F (a) diffusion coefficient and (b) free induction decay, with a time constant (T_2), as measured by PFGSE-NMR, for films of 20:1 PEO:LiTFSI grown from both solvents.

To discuss the apparent paradox of a higher diffusivity, at least for the cations, and lower conductivity for the MF vs AN samples, we show in Table 2.1 the calculated conductivity (σ_{NMR}) from the Nernst-Einstein equation (2.3) and the ratio $\alpha = \sigma_{\text{measured}}/\sigma_{\text{NMR}}$.

Since NMR is not charge sensitive, it probes the motion of species that do not contribute to the conductivity (like ion pairs), and α is a measure of the dissociation.

T (°K)		360		350		340		330		320	
		AN	MF	AN	MF	AN	MF	AN	MF	AN	MF
σ_{measured}	Scm^{-1}	9.46	9.03	8.52	8.02	6.08	5.93	4.06	4.01	2.33	2.12
σ_{NMR}	$\times 10^4$	10.8	12.4	8.92	9.17	6.02	6.67	4.56	4.41	3.11	2.85
$\sigma_{\text{measured}}/\sigma_{\text{NMR}}$		0.876	0.728	0.955	0.875	1.01	0.889	0.890	0.909	0.749	0.744
t^+		0.190	0.223	0.170	0.231	0.166	0.252	0.155	0.219	0.149	0.248
t^-		0.810	0.777	0.830	0.769	0.834	0.748	0.845	0.781	0.851	0.752

Table 2.1: Conductivity (measured and extracted from NMR data during cooling cycles) and Transport Numbers for the PEO:LiTFSI 20:1 complex cast from acetonitrile (AN) and methyl formate (MF).

At all temperatures, except one, $\alpha_{\text{AN}} \approx 1 > \alpha_{\text{MF}}$. The only temperatures where $\alpha_{\text{AN}} \approx \alpha_{\text{MF}} < 1$ are around 60°C, the melting point, and the effect is thus inconclusive. The almost total dissociation of LiTFSI in polymer electrolytes is expected from the “hyper-delocalization” of this anion and has been verified by different spectroscopic^{6,23,25} and neutron techniques²⁶⁻²⁷ (interestingly, the corresponding samples have invariably been made from AN solutions). The salt seems to be much less dissociated when coming from a MF-based preparation as apparent in Table 2.1. Thus, a lower number of carriers contribute to the lower conductivity of these electrolytes. The same phenomenon must be occurring for LiClO₄ and LiBF₄ (Figure 2.7c-f) and PFGSE-NMR measurements on ¹⁰BF₄⁻ are underway to further assess the BF₄⁻ anion. The higher dielectric constant of AN compared to MF (as mentioned above), meaning higher dissociation, seems to be memorized in the polymer resulting from evaporation of these solvents.

A set of very important parameters in polymer electrolytes are the transport numbers t^+ and t^- : the respective fraction of current carried by cations and anions. A high t^+ is desirable as it controls the deleterious concentration gradient which appears when using

Li-exchanging electrodes (Li° , intercalation materials), as in batteries. A slight variation in t^+ has a profound influence on the current-carrying capability.²⁸ Table 2.1 is explicit; for the PEO:LiTFSI system, t_{MF}^+ is appreciably higher than t_{AN}^+ and is also almost independent of temperature while t_{AN}^+ decreases steadily with the lowering of temperature. Following equation (2.6), these lower t_{AN}^+ values are compensated by higher t_{AN} values (Table 2.1).

These differences are further confirmed by the ^1H free induction decay curves (Figure 2.10).

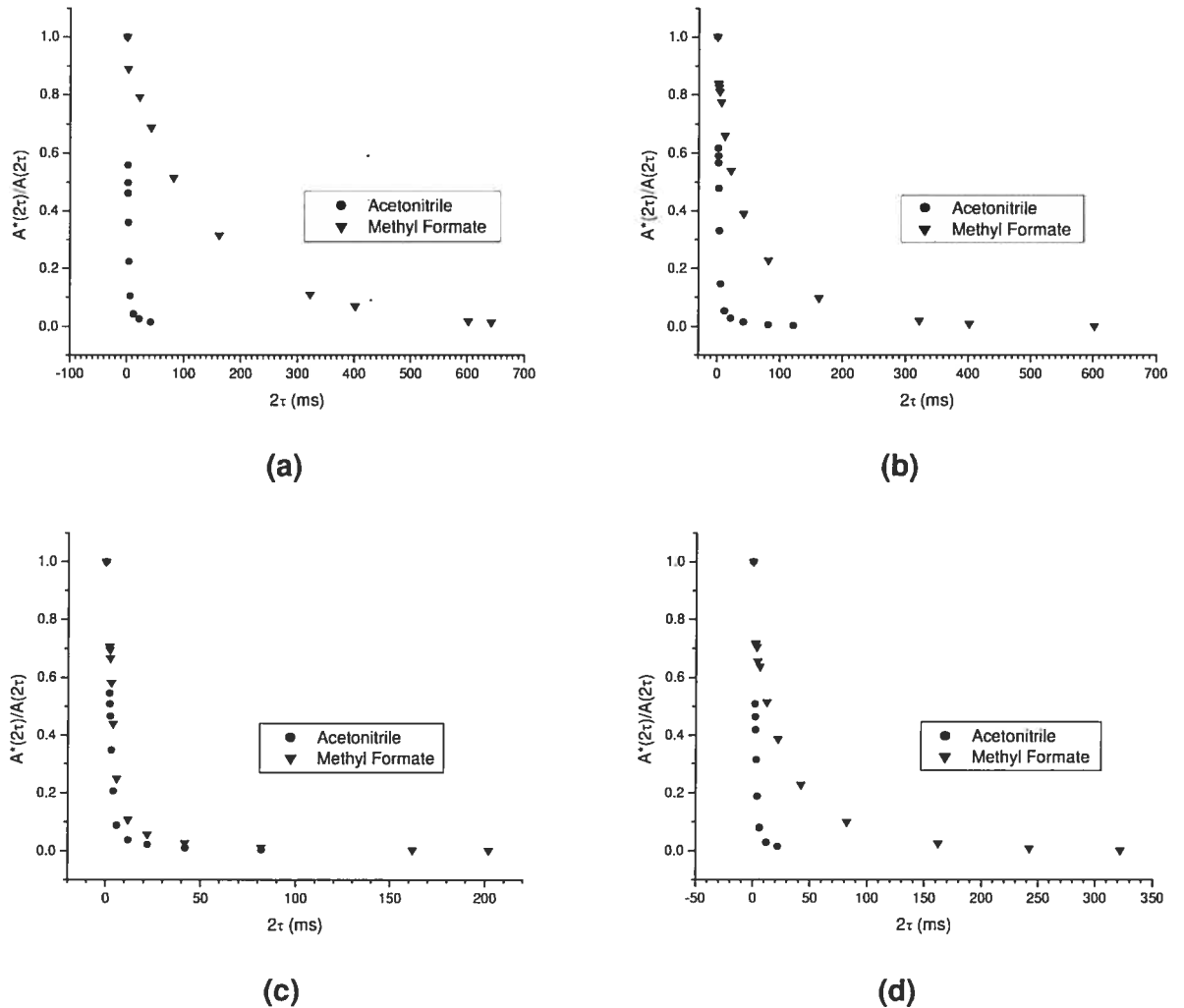


Figure 2.10: ^1H free induction decay, with a time constant (T_2), as measured by PFGSE-NMR, for films of (a) pristine PEO and 20:1 (b) PEO:LiTFSI, (c) PEO:LiClO₄ and (d) PEO:LiBF₄, grown from both solvents.

We can see from the data that the FID curves reach zero faster for the AN vs MF grown samples, in all cases (pristine PEO or PEO complexes with a lithium salt). This rapid decay, observed for the samples that were in contact with AN, suggests that the PEO rotational and/or translational relaxation dynamics²⁷ are faster for these samples. PEO must in these cases adopt conformations that favour fast segmental motions which expectedly translates into higher conductivities, however mostly allowed to the anion as revealed by the higher t_{AN} values (Table 2.1). Future neutron scattering work on films grown from both solvents will allow us to probe, with high accuracy, the time scales of these relaxation dynamics.

2.1.5 Conclusions

The results reported here show without ambiguity that all the relevant properties of polymer electrolytes are affected by the sample history: in this particular case the solvent from which the complex was prepared. Morphology is strikingly different, while conductivity is affected more modestly: the variation being comparable to that observed when for instance nanoparticle fillers are added to the polymer electrolyte or when it is put under mechanical strain. More important is the variation in transport numbers with its consequences on the performances of polymer electrolytes under current-carrying conditions. This is the first report of a possible manipulation and control of this parameter. It opens new possibilities with different solvents or solvent mixtures.

It is quite remarkable that the “memory effect” is stable not only with time but also with repeated temperature excursions beyond the full amorphization (melting point) of the samples. It would have been expected that reptation would eventually bring the two sets of

samples to similar equilibrium. This suggests that the ions act, as a whole, as cross-links for the polymer.

In all cases, the effect is important enough to suggest that future work on polymer electrolytes gives precisely the preparation conditions and that previous work should be scrutinized for variations in sample history.

2.1.6 Acknowledgment

The authors are grateful to the French government, through Madame Dominique Sotteau from the General Consulate of France in Montréal, for providing an EGIDE scholarship to M.V. for the NMR experiments at the Université Joseph Fourier.

2.1.7 References and Notes

- (1) Berthier, C.; Gorecki, W.; Minier, M.; Armand, M.; Chabagno, J.-M.; Rigaud, P. *Solid State Ionics* **1983**, *11*, 91.
- (2) Watanabe, M.; Nagano, S.; Sanui, K.; Ogata, N. *Solid State Ionics* **1986**, *18 & 19*, 338.
- (3) Lascaud, S.; Perrier, M.; Vallée, A.; Besner, S.; Prud'homme, J. *Macromolecules* **1994**, *27*, 7469.
- (4) Tarascon, J. M.; Armand, M. *Nature* **2001**, *414*, 359.
- (5) Gray, F. M.; MacCallum, J. R.; Vincent, C. A. *Solid State Ionics* **1986**, *18 & 19*, 282.
- (6) Gorecki, W.; Roux, C.; Clémancey, M.; Armand, M.; Belorizky, E. *ChemPhysChem* **2002**, *7*, 620.
- (7) Weston, J. E.; Steele, B. C. H. *Solid State Ionics* **1982**, *7*, 75.
- (8) Croce, F.; Appetecchi, G. B.; Persi, L.; Scrosati, B. *Nature* **1998**, *394*, 456.
- (9) Strümpfer, R.; Glatz-Reichenbach, J. *Journal of Electroceramics* **1999**, *3*, 329.
- (10) Zhou, J.; Fedkiw, P. S. *Solid State Ionics* **2004**, *166*, 275.
- (11) Gadjourova, Z.; Andreev, Y. G.; Tunstall, D. P.; Bruce, P. G. *Nature* **2001**, *412*, 520.

- (12) Zheng, Y.; Chia, F.; Ungar, G.; Wright, P. V. *Chem. Commun.* **2000**, 1459.
- (13) Chia, F.; Zheng, Y.; Liu, N.; Reeves, N.; Ungar, G.; Wright, P. V. *Electrochimica Acta* **2003**, *48*, 1939.
- (14) Itoh, T.; Hirata, N.; Wen, Z.; Kubo, M.; Yamamoto, O. *Journal of Power Sources* **2001**, *97-98*, 637.
- (15) Golodnitsky, D.; Peled, E. *Electrochimica Acta* **2000**, *45*, 1431.
- (16) Golodnitsky, D.; Livshits, E.; Rosenberg, Y.; Lapides, I.; Peled, E. *Solid State Ionics* **2002**, *147*, 265.
- (17) Vorrey, S.; Teeters, D. *Electrochimica Acta* **2003**, *48*, 2137.
- (18) Hubbard, H. V.; Sills, S. A.; Davies, G. R.; McIntyre, J. E.; Ward, I. M. *Electrochimica Acta* **1998**, *43*, 1239.
- (19) Cable, K. M.; Mauritz, K. A.; Moore, R. B. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1601.
- (20) Stejskal, E. O.; Tanner, J. E. *J. Phys. Chem* **1965**, *42*, 288.
- (21) Gorecki, W.; Jeannin, M.; Belorizky, E.; Roux, C.; Armand, M. *J. Phys. Condens. Matter* **1995**, *7*, 6823.
- (22) Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, New York, 1953.
- (23) Rey, I.; Lassègues, J. C.; Grondin, J.; Servant, L. *Electrochimica Acta* **1998**, *43*, 1505.
- (24) Ducasse, L.; Dussauze, M.; Grondin, J.; Lassègues, J. C.; Naudin, C.; Servant, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 567.
- (25) Bakker, A.; Gejji, S.; Lindgren, J.; Hermansson, K.; Probst, M. M. *Polymer* **1995**, *36*, 4371.
- (26) Mao, G.; Saboungi, M.-L.; Price, D. L.; Armand, M. B.; Howells, W. S. *Physical Review Letters* **2000**, *84*, 5536.
- (27) Mao, G.; Saboungi, M.-L.; Price, D. L.; Armand, M.; Mezei, F.; Pouget, S. *Macromolecules* **2002**, *35*, 415.
- (28) Doyle, M.; Fuller, T. F.; Newman, J. *Journal of the Electrochemical Society* **1993**, *140*, 1526.

Chapitre 3

Cristaux Plastiques: une alternative aux polymères?

3.1-Morphology and Nanomechanics of Conducting Plastic Crystals[†]

Maritza Volel^[a], Pierre-Jean Alarco^[a], Yaser Abu-Lebdeh^[a] and Michel Armand^{[a][*]}

3.1.1 Abstract

We present a temperature-controlled scanning probe microscopy characterisation of morphology and mechanical behaviour of conducting N,N'-cyclized pyrazolium salts. These salts are plastic crystals belonging to the pyrazolium trifluoromethanesulfonimide family. Going from a five-membered to a seven-membered ring, and adding a methyl group in α to either the five-membered or six-membered rings, allows modulation of the temperature of the phase transitions. Before and after the transitions, the materials' Young moduli, hardnesses and surface roughnesses change. We attribute these macroscopic modifications to specific states: brittle, elastoplastic and viscoplastic, corresponding to variations in the extent of the dislocations present in the crystal lattice planes of the compounds.

3.1.2 Key Words

Plastic crystals, conducting materials, mechanical properties, phase transitions, scanning probe microscopy

[†] Reproduced with permission from *ChemPhysChem*, 2004, 5, 1027-1033. Copyright: Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, 2004.

^[a] Maritza Volel, Pierre-Jean Alarco, Dr. Yaser Abu-Lebdeh and Prof. Michel Armand
Laboratoire International sur les Matériaux Electroactifs (LIME) CNRS-UMR 2289
Département de Chimie, Université de Montréal
P.O. Box 6128
Succ. Centre-Ville
Montréal, P.Q. H3C 3J7

3.1.3 Introduction

The need for highly conductive, chemically and mechanically stable compounds is justified by the ever-growing industry of lithium batteries.^[1-3] Traditional polymers electrolytes used in solid-state batteries,^[4] for instance the widely studied polyethylene oxide salt complexes, are believed to have limiting factors such as the crystallinity of the polymer (conduction occurs either in the amorphous phase with a T_g -limited diffusion^[5-9] or in highly ordered segments)^[10,11] and the degree of dissociation of the salt within the medium.^[12,13]

An alternative to these polymers was found to be plastic crystals.^[14-18] They are characterised by rotating molecules around fixed lattice sites^[19] and vacancies allowing fast lithium ion motion.^[17] Previous work in our group has shown that not only do plastic crystals of the pyrazolium imide family (imide anion = $(CF_3SO_2)_2N^-$ abbreviated as TFSI) have several solid-solid phase transitions corresponding to different plastic crystalline phases, but they also display a very high conductivity when doped with LiTFSI ($\sim 10^{-3}$ S.cm⁻¹).^[18] Moreover, several of these pyrazolium imides show a single plastic transition, which allows the understanding of modifications of the mechanical properties to be linked unequivocally to plastic crystalline phases.

The aim of this work was to investigate the surface morphology of these plastic crystalline materials and their bulk mechanical behaviour as a function of temperature. With the past years progress beyond simple imaging in scanning probe microscopy (SPM), and especially in atomic force microscopy (AFM),^[20] materials properties such as adhesion, friction^[21,22] and elastic modulus^[23] can be measured with fair accuracy provided the required calibration of the cantilevers is made.^[24] With the pyrazolium imides having either low or high temperature phase transitions we had to use an AFM system that enabled

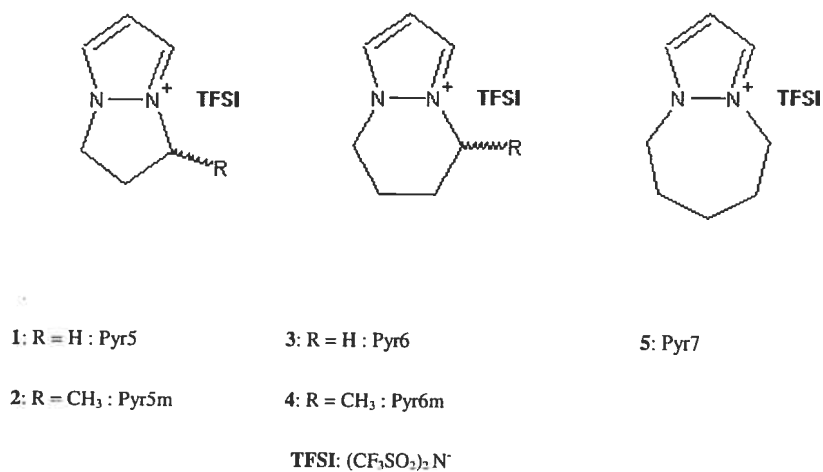
temperature variation allowing us to probe the surface morphology and overall bulk mechanical properties of these plastic crystals when they transit through different phases. From the AFM images, we were able to measure the surface root mean square roughness (*RMS*) of the samples and in the force mode, by nanoindentation,^[23] to get an insight on their mechanical properties (Young modulus (*E*) and hardness (*H*)) in the cooling and heating regimes around their phase transition temperatures.

3.1.4 Results and Discussion

From the phase transitions measured by differential scanning calorimetry (DSC) (Table 3.1)^[25] we can group the compounds (Scheme 3.1) into two categories: single phase and multiphase plastic crystals.

Pyrazolium Imide	T_{pc} / °C	T_m / °C
Pyr7	45.4	74.6
Pyr6	- 30	87.1
	- 14	
	+ 58.5	
	+ 66.5	
Pyr6m	20	65.2
Pyr5	51.7	75.4
Pyr5m	23.9	47.1
	33.2	
	39.1	

Table 3.1: Phase transitions of the compounds as measured by DSC. T_{pc} : Temperature of plastic crystalline transitions and T_m : melting point.



Scheme 3.1: N,N'-cyclized pyrazolium trifluoromethanesulfonimide salts.

We were able to acquire AFM images and indentation curves around most of the phase transitions temperatures before melting. In some cases at high temperatures, where sink-in of the AFM tip occurred during image acquisition, results were not included (Table 3.2) for *RMS* values due to noise contamination.

Pyrazolium Imides	<i>T</i> /°C	<i>E</i> /MPa	<i>H</i> /MPa	<i>RMS</i> /nm
Pyr7	27.81	98±3	100±5	8.9
	49.04	67±1	80±1	21.3
Pyr6	-40.34	24±1	37±1	126
	-20.64	32±1	43±1	42.3
	27.55	46±2	45.5±0.5	26.7
	63.10	34±1	42±1	—
Pyr6m	72.08	26±1	42±1	—
	-36.80	98±2	69±1	29.3
	26.25	86±3	67±1	12.9
Pyr5	27.81	43±1	52±1	232
	53.70	50.3±0.5	53.1±0.5	192
Pyr5m	-14.07	45±5	32±4	22.5
	27.03	21±1	17±1	9.72

Table 3.2: Young's modulus (*E*), hardness (*H*) and roughness (*RMS*) of the compounds as measured by AFM.

Let us first examine the room temperature mechanical behaviour of the compounds. We can notice from the overall values [Figure 3.1 (a), Table 3.2] that all the materials present Young moduli less than 100 MPa, which is in the range of values known for elastomers (10-100 MPa).^[26] **Pyr7** presents the highest Young modulus and hardness. It is followed in decreasing order of Young moduli by **Pyr6m**, **Pyr6** and **Pyr5** (the last two have almost the same Young modulus, within error) and finally by **Pyr5m** [Figure 3.1, (a)]. The same tendency is observed for the hardness values [Figure 3.1, (b)] except here **Pyr6** seems to present an apparently lower hardness than **Pyr5**.

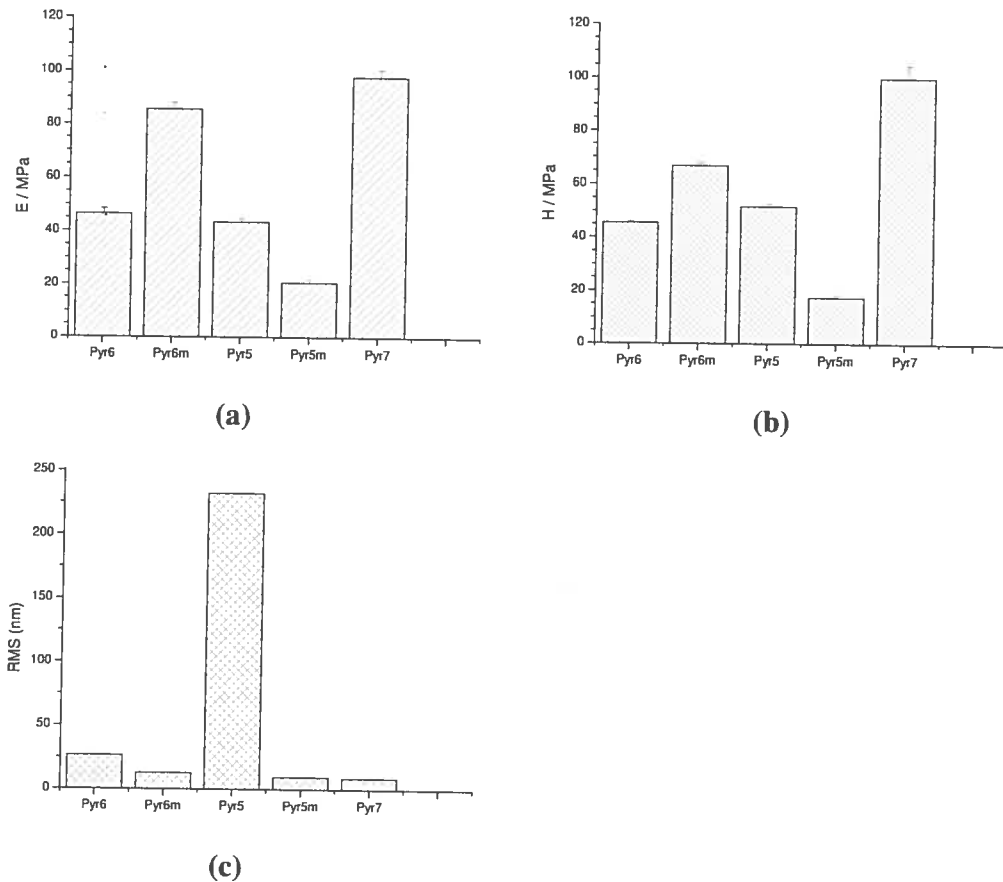


Figure 3.1: (a) Young's modulus, (b) hardness and (c) roughness of the compounds at room temperature.

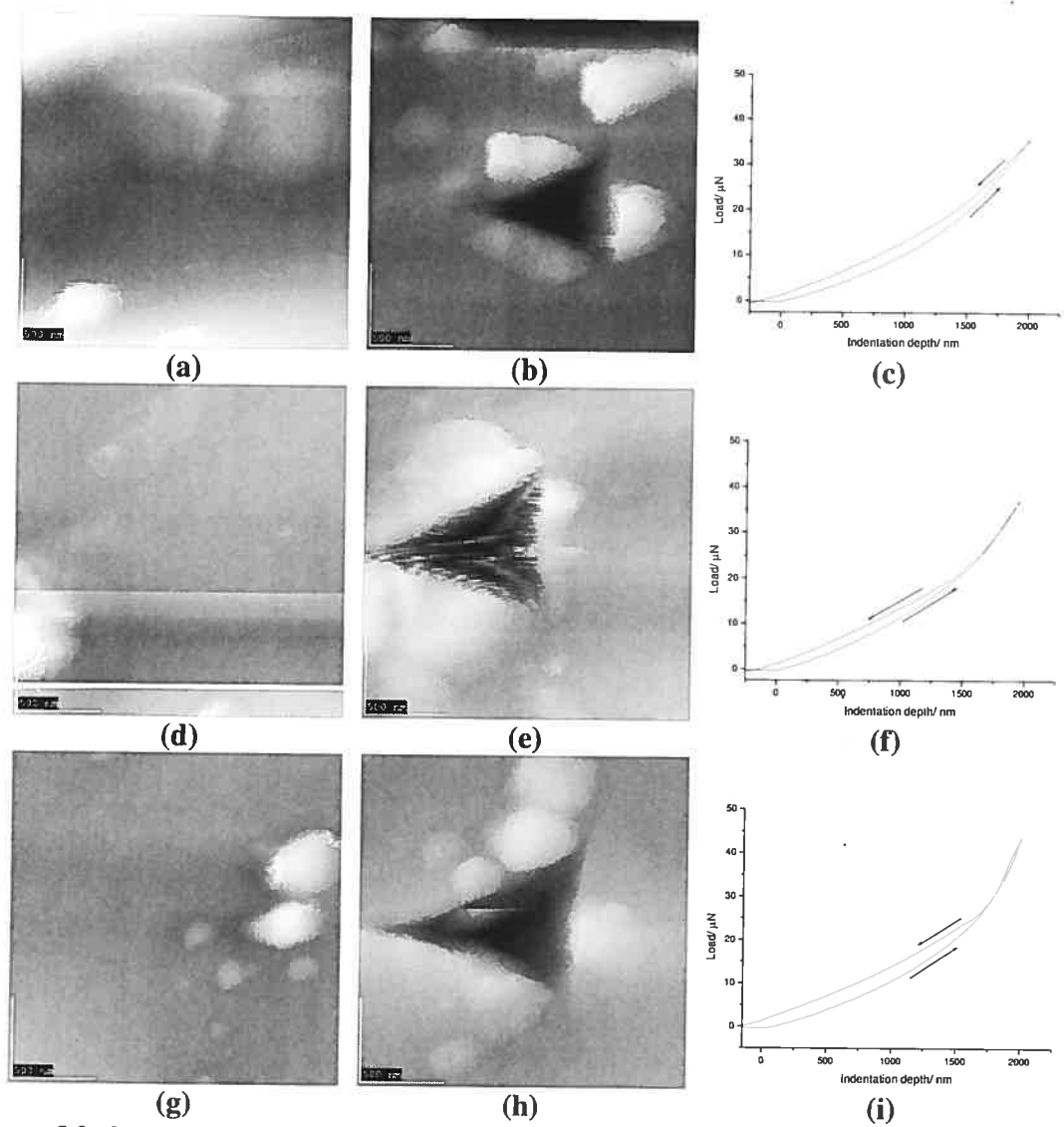


Figure 3.2: $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ topographic AFM images of **Pyr6** before [(a), (d), (g)] and after [(b), (e), (h)] indentation [(c), (f), (i)] at: $T = -40.34^\circ\text{C}$ [(a), (b), (c)]; $T = -20.64^\circ\text{C}$ [(d), (e), (f)]; $T = 27.55^\circ\text{C}$ [(g), (h), (i)].

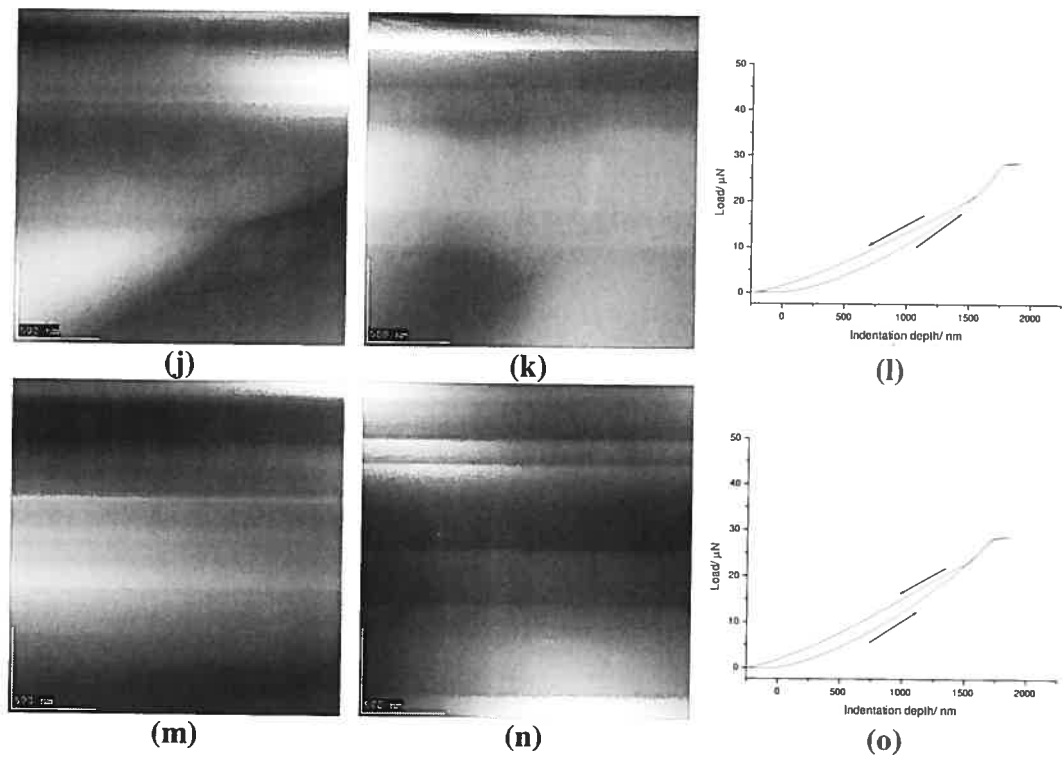


Figure 3.2 (continued): $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ topographic AFM images of **Pyr6**: before [(j), (m)] and after [(k), (n)] indentation [(l), (o)] at: $T = 63.10^\circ\text{C}$ [(j), (k), (l)]; $T = 72.08^\circ\text{C}$ [(m), (n), (o)].

By looking at the room temperature indentation curves of **Pyr6** [Figure 3.2, (i)] and **Pyr5** [Figure 3.3, (c)] we notice that the curve of **Pyr5** presents a flat threshold between the approaching and retracting curves at an indentation depth around 1500 nm. This type of feature has been attributed to structural collapse.^[27] **Pyr5** may seem harder than **Pyr6**, at room temperature, but it presents a structural arrangement [Figure 3.3, (a)] with slip planes,^[28] making it more vulnerable to cracking, whereas **Pyr6** remains pliable even at higher indentation depths and applied loads. It is also evident that at room temperature, **Pyr5** is more fractal in nature than the other compounds. This can be seen from the roughness data: there is a large peak for **Pyr5** in the diagram [Figure 3.1, (c)].

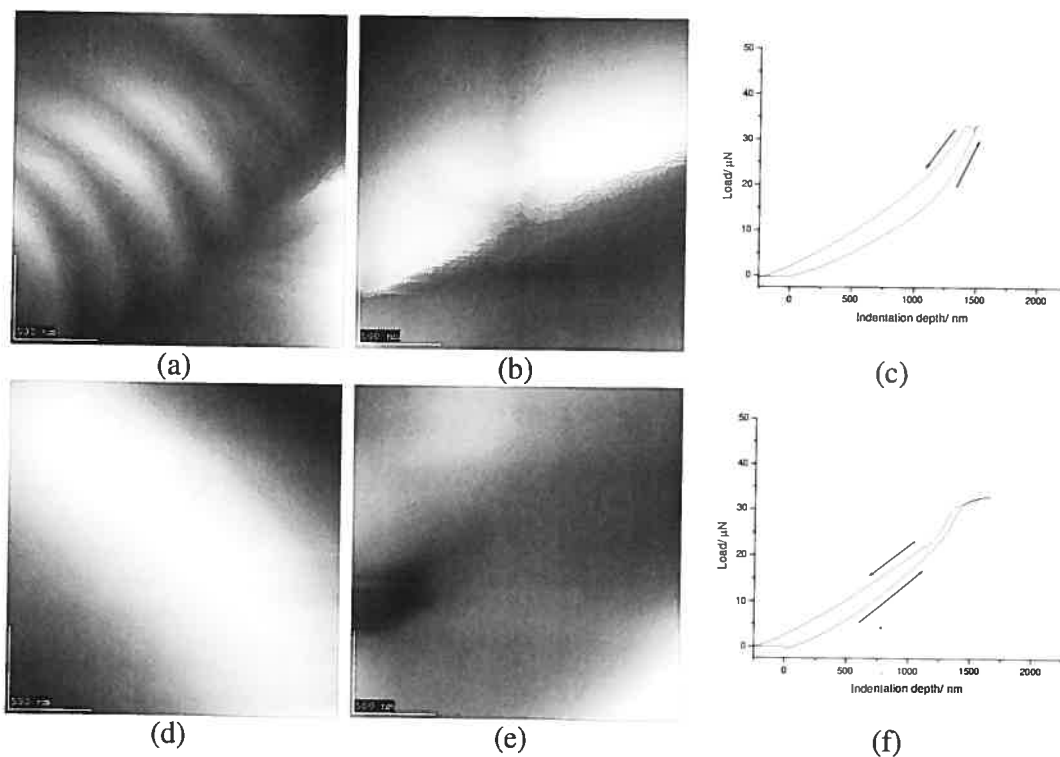


Figure 3.3: $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ topographic AFM images of **Pyr5** before [(a), (d)] and after [(b), (e)] indentation [(c), (f)] at: $T = 27.91^\circ\text{C}$ [(a), (b), (c)]; $T = 53.70^\circ\text{C}$ [(d), (e), (f)].

To discuss the results associated with temperature (Table 3.2), we can classify the phase transitions of the pyrazolium imides (Table 3.1) into three categories: room temperature phase transitions (**Pyr6m** and **Pyr5m**), high temperature transitions (**Pyr7** and **Pyr5**) and the case of **Pyr6**, which presents both low and high temperature phase transitions.

Pyr6m and Pyr5m

From table 3.2, we can see that upon cooling, before the plastic crystalline transition temperature (T_{pc}), there is an increase for both compounds of the Young modulus, hardness and roughness values. We suggest that these materials go from viscoplastic to elastoplastic behaviour. The indentations for **Pyr6m** [Figure 3.4, (c) and (f)] clearly show that for the same maximum applied load, the material becomes more pliable above T_{pc} . Also, by looking at the area around the indentation crater before T_{pc} , it is possible to see the formation of dislocated slip planes^[28] generated by a cross-slip mechanism^[29] induced by the AFM tip [Figure 3.4, (b)]. Above T_{pc} , the area around the indentation crater remains relatively smooth [Figure 3.4, (e)] due to the more condensed viscous state of the material at this temperature.

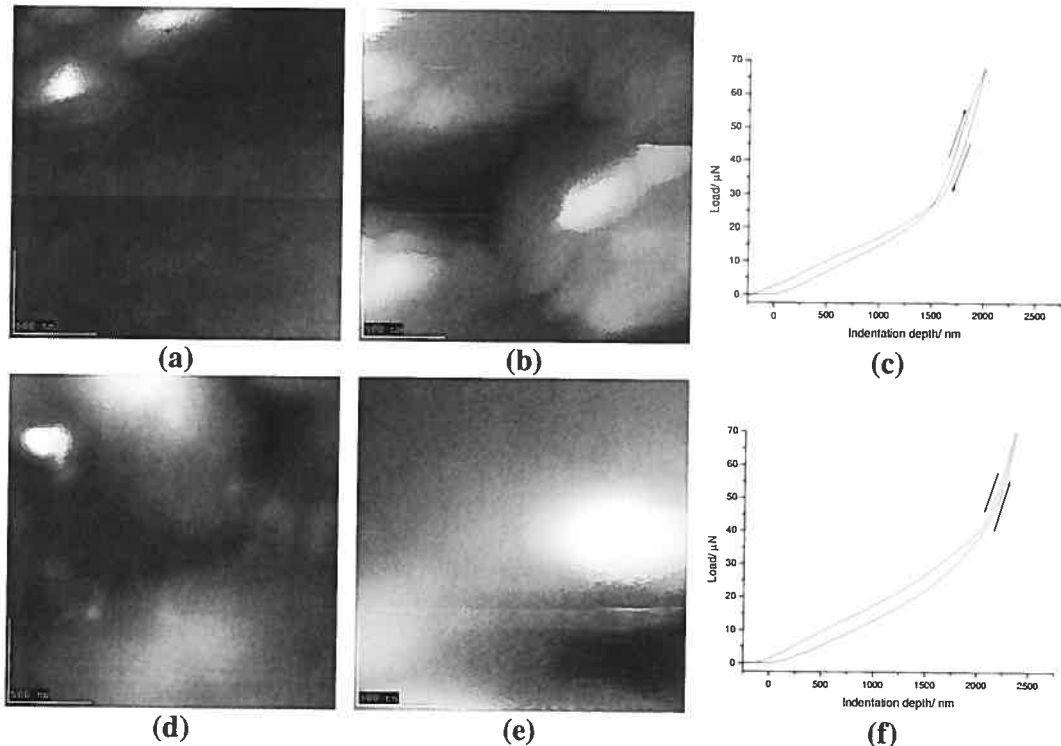


Figure 3.4: $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ topographic AFM images of **Pyr6m** before [(a), (d)] and after [(b), (e)] indentation [(c), (f)] at $T = -36.80^\circ\text{C}$ [(a), (b), (c)]; $T = 26.25^\circ\text{C}$ [(d), (e), (f)].

In the case of **Pyr5m** (Figure 3.5) beyond T_{pc1} , the material had already self-healed by the time the AFM image was acquired after indentation and no apparent indentation hole could be seen [Figure 3.5, (e)]. We could have referred to a purely elastic behaviour, had it not been for the shape of the indentation curve after T_{pc1} [Figure 3.5, (f)]. There is a clear hysteresis between the approaching and retracting curves even at low applied loads (less than $10 \mu\text{N}$) which is characteristic of plastic behaviour.^[30,31] Due to the time-dependent restoration process, we refer to the material at that stage as viscoplastic. Before T_{pc1} , **Pyr5m** remains compliant even at a higher load ($44 \mu\text{N}$) but the material is nonetheless very pliable compared to its counterparts. The indentation crater [Figure 3.5, (b)] is larger comparable to those of the other compounds at indentation loads near $50 \mu\text{N}$ and we had to enlarge the scan area of the AFM image to $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$.

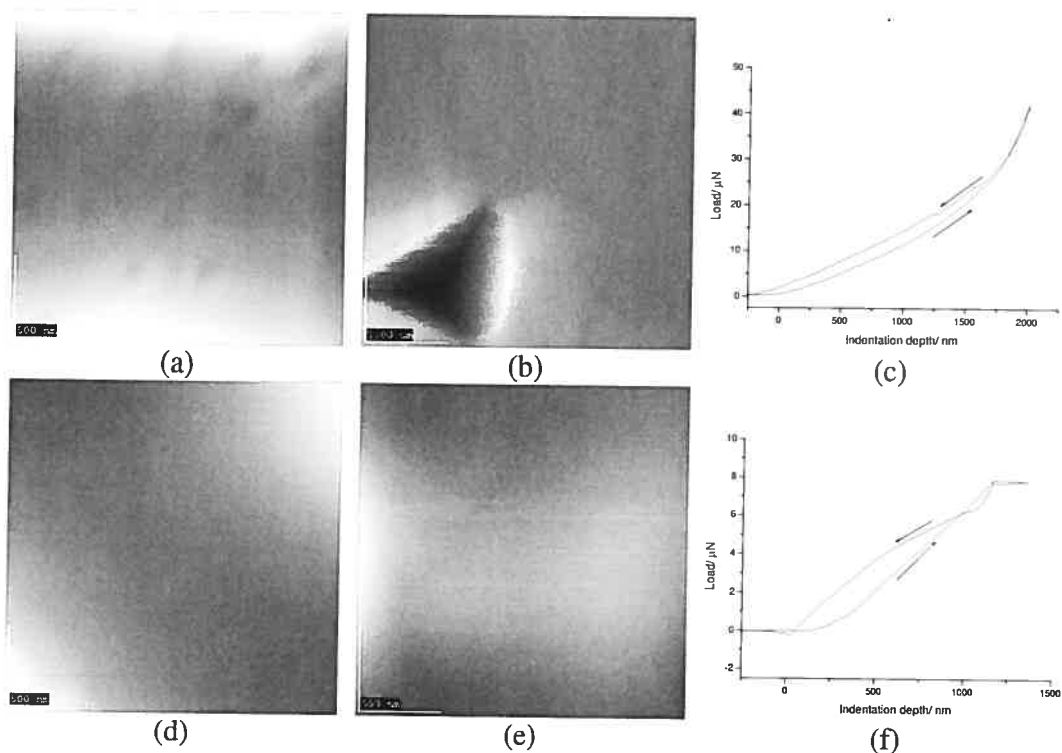


Figure 3.5: $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ [except (b): $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$] topographic AFM images of **Pyr5m** before [(a), (d)] and after [(b), (e)] indentation [(c), (f)] at: $T = -14.07^\circ\text{C}$ [(a), (b), (c)]; $T = 27.03^\circ\text{C}$ [(d), (e), (f)].

Pyr7 and Pyr5

Upon heating **Pyr7** after T_{pc} , there is a decrease in the Young modulus and hardness values and a concomitant increase in roughness (Table 3.2). The decrease of E and H suggests that the material goes from an elastoplastic to a viscoplastic state. The parallel increase in roughness is due to a nucleation process leading to a heterogeneous structure. The room temperature AFM image for **Pyr7** [Figure 3.6, (a)] shows the presence of surface slip bands^[32] before indentation. At a higher temperature after T_{pc} , these bands disappear and the nucleation process becomes dominant [Figure 3.6, (d)]. At this temperature, with similar applied loads, the indentation crater [Figure 3.6, (e)] is smaller than below T_{pc} [Figure 3.6, (b)] due to a heat-activated self-healing mechanism.

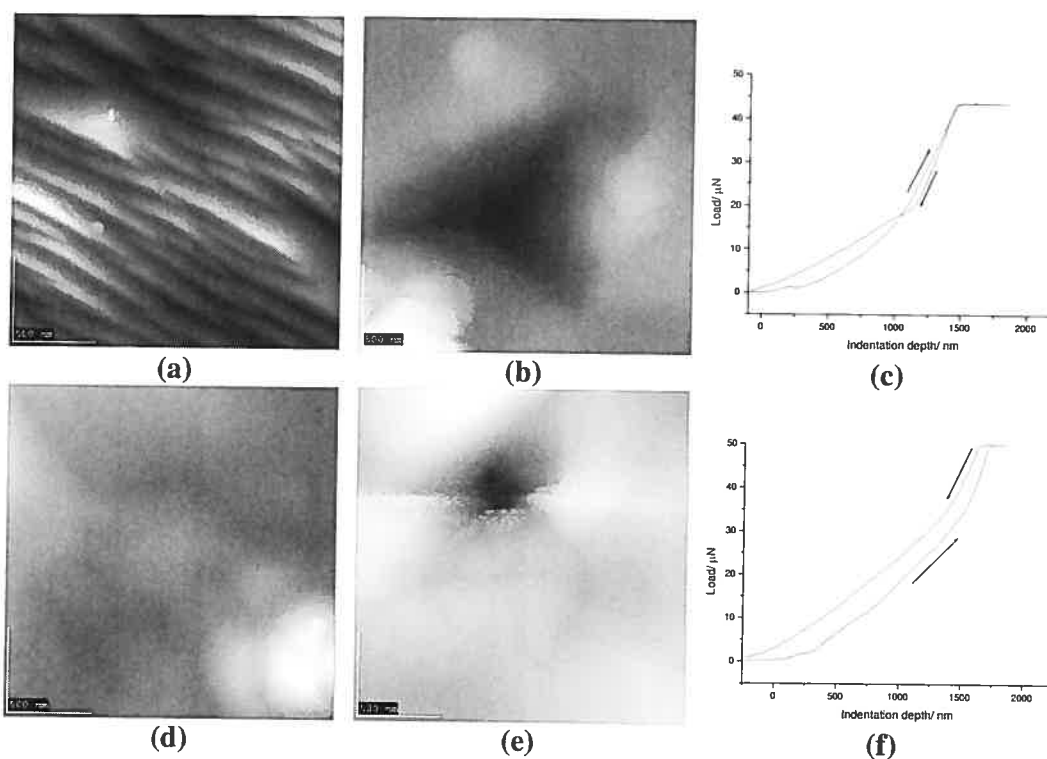


Figure 3.6: $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ topographic AFM images of **Pyr7** before [(a), (d)] and after [(b), (e)] indentation [(c), (f)] at: $T = 27.81^\circ\text{C}$ [(a), (b), (c)]; $T = 49.04^\circ\text{C}$ [(d), (e), (f)].

Above T_{pc} , the indentation curve shows plastic hysteresis [Figure 3.6, (f)] with better compliance than below T_{pc} [Figure 3.6, (c)]; this, along with the restoration mechanism, confirms a viscoplastic behaviour.

In the case of **Pyr5**, the Young modulus and hardness increase upon heating and going through T_{pc} , whereas the roughness decreases (Table 3.2). It is possible that this material undergoes a densification process when going from a brittle state, with slipping planes [Figure 3.3, (a)] to a more condensed elastoplastic state [Figure 3.3, (d)]. This is apparent from the decrease in roughness and the shape of the indentation curves [Figure 3.3, (c) and (f)] as the temperature crosses T_{pc} . The indentation curve before T_{pc} , as mentioned above, presents features that can be attributed to a structural collapse of the slipping planes [Figure 3.3, (c)]. Above T_{pc} , the indentation crater becomes smaller due to the higher elasticity of the material [Figure 3.3, (e)].

Pyr6

Pyr6 possesses transitions over a wide range of temperatures going from -30 to +66°C (Table 3.1). Within this temperature range, **Pyr6** goes through three different states: a brittle state for $T < T_{pc1}$ [Figure 3.2, (a) to (c)] and $T_{pc1} < T < T_{pc2}$ [Figure 3.2, (d) to (f)]; an elastoplastic state ($T_{pc2} < T < T_{pc3}$) [Figure 3.2, (g) to (i)] and finally a viscoplastic state for $T_{pc3} < T < T_m$ [Figure 3.2, (j) to (o)]. For the brittle state, the Young modulus and hardness values are low (Table 3.2) and there is an increase in roughness and in the plastic pile-up [Figure 3.2, (b) and (e)]. The elastoplastic state corresponds to the highest Young modulus and hardness values (Table 3.2). On further heating, going from the elastoplastic to the viscoplastic state, the Young modulus and hardness values drop (Table 3.2). At that stage,

the indentation craters are less visible due to restoration [Figure 3.2, (k)] and even the acquisition of a noise-free image becomes impossible [Figure 3.2, (m) and (n)] due to a sink-in mechanism of the AFM tip. In that case, high temperature AFM images were difficult to obtain because of the low pliability and viscous behaviour of this material at temperatures higher than 63 °C. At those temperatures, the *RMS* values are therefore also subject to misinterpretation, as the line plots [Figure 3.7 and Equation 3.4] present a high level of noise. We chose not to include these values in table 3.2 since they are above acceptable signal-to-noise ratios. This sink-in effect also discouraged us from analysing the high temperature transitions of **Pyr5m**. Even the first transition was difficult to work with and involved very low applied loads for indentation (Figure 3.5).

3.1.5 Conclusions

Three states were observed within the studied pyrazoliums: brittle, elastoplastic and viscoplastic. These states and the temperature at which they were observed give an insight into the conduction processes within the materials. In the brittle state, conduction occurs via a rigid frame that possesses local lattice dislocations^[33,34] through which ions can move. In the elastoplastic state, the activation of more slip mechanisms favours condensation of the dislocations which leads to the formation of pipes,^[35] viewed as active tunnels for ion mobility. And finally, in the viscoplastic case, there is a free plastic flow, the medium is more viscous and the lattice possesses more degrees of freedom, which allow liquidlike molecular diffusion through translation and rotation mechanisms.

These states, intermediaries between a totally frozen lattice and a totally disordered melt, suggest different conduction modes leading, at each stage, to an increase in

conductivity.^[25] Current work in our group^[25] shows that conduction becomes higher on going from a brittle, to an elastoplastic and to a viscoplastic state.

The variety of phase transitions and Young moduli that our pyrazolium imide plastic crystals possess could allow the choice of suitable solid electrolytes for lithium batteries. Knowing the desired temperature range of application, it is possible to make a compromise between high conductivity and good mechanical properties to allow the best adhesion to electrodes while maintaining a good resistance to pressure and deforming stresses. The viscoplastic case, in particular, presents the highest conductivity whilst also showing enhanced malleability, a requirement for electrolytes in solid-state batteries. Further chemical manipulation of either the pyrazolium cation or the imide will certainly allow fine-tuning of the transition temperatures.

3.1.6 Experimental Section

The pyrazolium imides (Scheme 3.1) were synthesized according to a procedure published elsewhere.^[18]

The system used for AFM imaging and nanoindentation was a JEOL JSPM-5200 scanning probe microscope equipped with a high vacuum evacuation system (BOC Edwards high ultimate vacuum rotary vane pump, RV3). All measurements were conducted under vacuum better than 1×10^{-3} Pa with rectangular silicon AFM cantilevers (Olympus) of nominal spring constant 42 N.m^{-1} . The rectangular shape of the cantilever minimizes the effect of undesired lateral forces.^[36] The actual spring constants were determined for each cantilever by measuring its dimensions by scanning electron microscopy (SEM) and by applying the method of Albrecht et al., Equation (3.1).^[37]

$$K = \frac{Et^3w}{4L^3} \quad (3.1)$$

where K is the spring constant, L is the length, w is the width and t is the thickness of the silicon cantilever. E is the Young modulus of silicon taken as 162 GPa.^[38]

Sample indentations and imaging were recorded at room temperature and either in the cooling or heating regimes around the transition temperatures of the compounds. AFM images ($2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$, 512 pixels) were recorded in the intermittent contact mode at a clock speed of $666.67 \mu\text{s}$ and with an amplitude setpoint of 70 % of the cantilever free amplitude. For indentations, the AFM was placed in the contact mode and with a clock speed of $333.33 \mu\text{s}$. An averaged sequence of 32 indentations having 512 points each with the maximum Z range of the piezos scanner ($3 \mu\text{m}$, or 1500 nm in and out) were conducted. All samples had a minimum thickness of about 1 mm to ensure that there is no substrate contribution to the indentation curves. The Young modulus and hardness evaluations were performed using the method of Pharr et al.^[30,39] The Young modulus can be extracted from Equation (3.2):

$$\frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{A} \frac{E}{1-\nu^2} \quad (3.2)$$

where dP/dh is the slope of the retracting portion of the indentation curve, A is the contact area of indentation, E is the Young modulus of the indented material and ν its Poisson ratio.

The hardness definition is given by Equation (3.3):

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (3.3)$$

where P_{max} is the applied load at maximum penetration and A the contact area at that depth. For Equations (3.2) and (3.3), we estimated a projected circular contact area plane^[39] ($A = \pi r^2$) by taking the maximum load indentation depth and measuring (from SEM images) the corresponding tip radius, r , at that depth on the AFM tip. We preferred this measurement for r to the one from the indentation profiles directly on the AFM images after indentation. The reason is that by the time the AFM image is taken, for deformations of materials having an elastoplastic or viscoplastic component, the system partially restores itself and the crater of indentation is then underestimated. For the Poisson ratio, ν , we took a value of 0.3 for all the plastic crystals, assuming it will remain constant since we have more than a hundred atomic layers involved during the indentations.^[40]

Surface roughness was evaluated by using the data analysis software provided with the JEOL JSPM-5200 scanning probe microscope. The root mean square roughness, RMS , describes the fluctuations of topography around an average height of the surface plane. The software calculates RMS following Equation (3.4):

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L (f(l) - Z_0)^2 dl} \quad (3.4)$$

where L is the length of the line plot, $f(l)$ the height along an arbitrary length l in the line plot and Z_0 the height at the centreline (Figure 3.7).

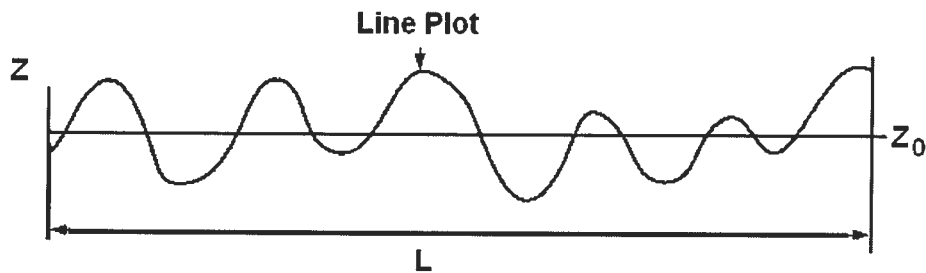


Figure 3.7: Line plot representation of a surface around an average centreline height.

Low temperature experiments

The AFM was modified by adding an optional cooling system attachment (JEOL TM-24082) consisting of a liquid nitrogen tank and built-in Pt (100) and carbon resistor elements for specimen temperature measurement and control, respectively. The range of temperature control can go from 130 K to room temperature with a temperature stability of 0.5 K.

Samples were melted on a copper sample holder and allowed to recrystallize at room temperature and placed under vacuum inside the AFM. For each cantilever, the sensitivity measurements were carried out by measuring the slope of the compliance region of the force curve recorded directly on the copper substrate with a piezo-scanner ramp of 250 nm.

High temperature experiments

An optional heating system (JEOL TM-24071) consisting of a carbon thin-film heater, a boron-nitride insulating material and a built-in Pt (100) resistor for temperature measurements was used. This system allows temperatures of up to 500 °C to be reached.

Samples were melted on a tantalum foil and allowed to recrystallize to room temperature and immediately placed under vacuum inside the AFM. For each cantilever, the sensitivity measurements were carried out by measuring the slope of the compliance region of the force curve recorded directly on the stainless holder of the heating element with a piezoscaner ramp of 250nm.

3.1.7 Acknowledgements

The authors are grateful to Dr. Fatiha El Feninat for setting up the AFM cooling and heating systems. A special thanks to Serge Lavallée for SEM operation.

3.1.8 References

- [1] J.M. Tarascon, M. Armand, *Nature* **2001**, *414*, 359.
- [2] R.A. Marsh, S. Vukson, S. Surampudi, B.V. Ratnakumar, M.C. Smart, M. Manzo, P.J. Dalton, *Journal of Power Sources* **2001**, *97-98*, 25.
- [3] M. Gauthier, A. Bélanger, P. Bouchard, B. Kapfer, S. Ricard, G. Vassort, M. Armand, J.Y. Sanchez, L. Krause, *Journal of Power Sources* **1995**, *54*, 163.
- [4] B. Scrosati, C.A. Vincent, *MRS Bulletin* **2000**, *25*, 28.
- [5] C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M.B. Armand, J.M. Chabagno, P. Rigaud, *Solid State Ionics* **1983**, *11*, 91.
- [6] M. Minier, C. Berthier, W. Gorecki, *Journal de Physique (Paris)* **1984**, *45*, 739.
- [7] G. Mao, M.L. Saboungi, M. Armand, F. Mezei, S. Pouget, D.L. Price, *Macromolecules* **2002**, *35*, 415.
- [8] M.A. Ratner, P. Johansson, D. F. Shriver, *MRS Bulletin* **2000**, *25*, 31.
- [9] H. Kataoka, Y. Saito, M. Tabuchi, Y. Wada, T. Sakai, *Macromolecules* **2002**, *35*, 6239.
- [10] Z. Gadjourova, Y.G. Andreev, D.P. Tunstall, P. G. Bruce., *Nature* **2001**, *412*, 520.
- [11] Y. Zheng, P.V. Wright, G. Ungar, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 1161.
- [12] W. Gorecki, C. Roux, M. Clémancey, M. Armand, E. Belorizky, *ChemPhysChem* **2002**, *7*, 620.
- [13] W. Gorecki, M. Jeannin, E. Belorizky, C. Roux, M. Armand, *J.Phys. Condens. Matter* **1995**, *7*, 6823.
- [14] J. Timmermans, *J. Phys. Chem. Solids* **1961**, *18*, 1.

- [15] E.I. Cooper, C.A. Angell, *Solid State Ionics* **1986**, 18-19, 570.
- [16] D.R. MacFarlane, J. Huang, M. Forsyth, *Nature* **1999**, 402, 792.
- [17] M. Forsyth, J. Huang, D.R. MacFarlane, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 2259.
- [18] Y. Abu-Lebdeh, P. J. Alarco, M. Armand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4499; *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4637;
- [19] T. Shimizu, S. Tanaka, N. Onoda-Yamamuro, S. Ishimaru, R. Ikeda, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, 93, 321.
- [20] G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56, 930.
- [21] A. Noy, D.V. Vezenov, C.M. Lieber, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1997**, 27, 381.
- [22] A. Janshoff, M. Neitzert, Y. Oberdorfer, H. Fuchs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3212; *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3346.
- [23] M.R. VanLandingham, J.S. Villarrubia, W.F. Guthrie, G.F. Meyers, *Macromol. Symp.* **2001**, 167, 15.
- [24] C. T. Gibson, G. S. Watson, S. Myhra, *Nanotechnology* **1996**, 7, 259.
- [25] P.J. Alarco, Y. Abu-Lebdeh, M. Armand, *14th International Conference on Solid State Ionics, Monterey, USA, June 22-27th 2003*, IXOTH07.
- [26] L. Monnerie in *Soft Matter Physics* (Eds.: M. Daoud, C.E. Williams), Springer, Germany, **1999**, p.239.
- [27] R.W. Stark, T. Drobek, M. Weth, J. Fricke, W. M. Heckl, *Ultramicroscopy* **1998**, 75, 161.
- [28] J. Kaczmarek, *Int.J.Plasticity* **2003**, 19, 1585.
- [29] W. Zielinski, H. Huang, W.W. Gerberich, *J.Mater.Res.* **1993**, 8, 1300.
- [30] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* **1992**, 7, 1564.
- [31] N.A. Burnham, R. J. Colton, *J.Vac.Sci.Technol.A* **1989**, 7, 2906.

- [32] Z. Wang, B. Gong, Z.G. Wang, *Acta mater.* **1999**, 47, 307.
- [33] J. Mandel, *Propriétés Mécaniques des Matériaux*, Eyrolles, Paris, **1978**, p.19.
- [34] H.M. Zbib, M. Shehadeh, S.M. Khan, G. Karami, Computational Mechanics and Materials Laboratory, School of Mechanical and Materials Engineering, Washington State University, Pullman, **2002**, CMM report 2002-6, Report 2002.
- [35] J. Sherwood, *The Plastically Crystalline State: Orientationally Disordered Crystals*, Wiley, Chichester, UK, **1979**, p.51.
- [36] J.E. Sader, *Rev. Sci. Instrum.* **2003**, 74, 2438.
- [37] T.R. Albrecht, S. Akamine, T.E. Carver, C.F. Quate, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1990**, 8, 3386.
- [38] H. Guckel, *Microelectronic Engineering* **1991**, 15, 387.
- [39] G.M. Pharr, W.C. Oliver, F.R. Brotzen, *J. Mater. Res.* **1992**, 7, 613.
- [40] A.M. Krivtsov, N.F. Morozov, *Physics of the Solid State* **2002**, 44, 2260.

3.1.9 Supporting Information

DSC

A Pyris 1 Perkin-Elmer Differential Scanning Calorimeter equipped with continuous gas flow was used. Each sample was crimp-sealed in an aluminium pan and kept in a dry glove box until DSC analysis. For each sample, a scan was done at 20°C/min from -150°C to 120°C.

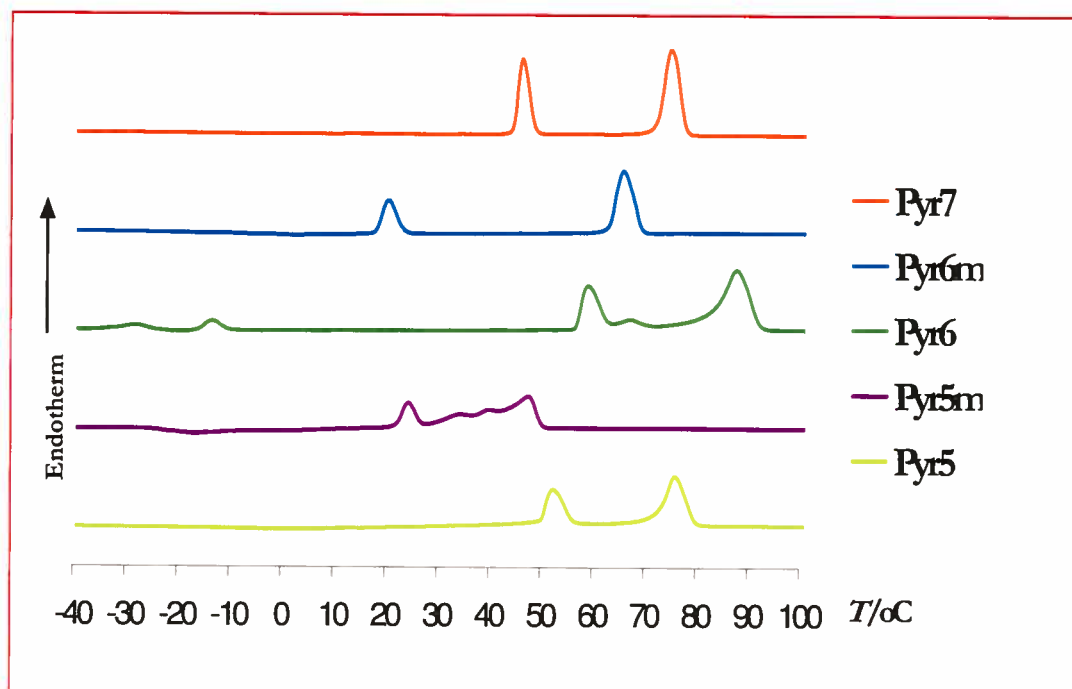


Figure 3.8: DSC heating scans of the pyrazolium imides.

Conductivity

All samples were handled in a dry glove box. Each sample was placed in a Radiometer conductivity cell (with a cell constant of 0.92 cm^{-1}). The assembly was sealed and plunged into a variable temperature control bath (VWR Scientific). An impedancemeter (HP series) operating at a frequency between 0.001 Hz and 13 KHz and an amplitude of 10mV was used over the temperature range between -10°C and 80°C , when possible, allowing a thermal equilibrium time of 30 minutes at each measurement temperature. Conductivity values (σ) were extracted from the following equation:

$$\sigma = 0.92 \left(\frac{1}{R} \right) \quad (3.5)$$

where R is the measured resistance on the impedance curve.

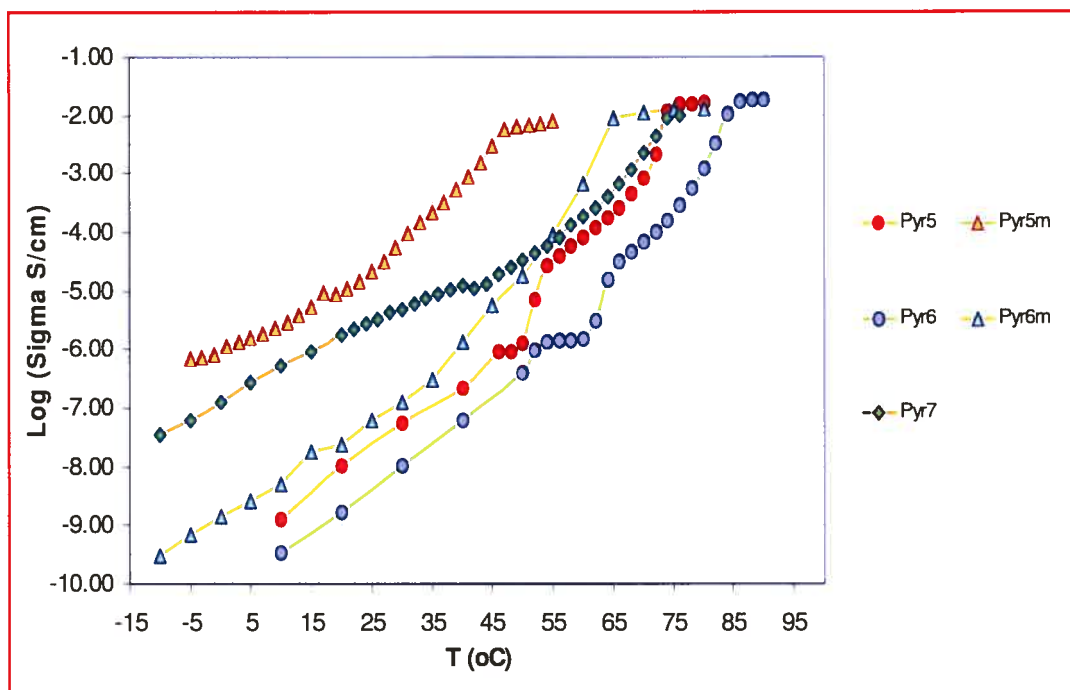


Figure 3.9: Conductivity data of the pyrazolium imides.

3.2-Propriétés de transport mesurées par PFGSE-NMR

3.2.1 Introduction

Nous venons de voir que pour la famille de cristaux plastiques étudiés, les pyrazolium imides (Scheme 3.1), les propriétés mécaniques de chaque phase du matériau, selon la température (Table 3.1 et 3.2 et Figure 3.8), peuvent être corrélées à la conductivité mesurée (Figure 3.9).

Afin de tenter d'élucider davantage les détails de cette conductivité, nous avons effectué une étude par NMR à gradient de champ pulsé et écho de spin (PFGSE-NMR). Grâce à cette technique (voir Chapitre 1, section 1.2.2), il a été possible de déterminer, pour chaque composé, les coefficients de diffusion des atomes de fluor (^{19}F) portés par l'anion et des protons (^1H) appartenant au cation dans le matériau. Dans la mesure où nous avons affaire à des liaisons covalentes (C-F et C-H), la diffusion des éléments constitutifs est égale à celle des groupements. Nous avons ensuite calculé les nombres de transport (t) selon:

$$t^+ = \frac{D^+}{D^+ + D^-} \quad (3.6)$$

$$t^+ + t^- = 1 \quad (3.7)$$

Les exposants (+) et (-) font référence au cation et à l'anion respectivement. D est le coefficient de diffusion de l'espèce ; nous l'exprimerons en cm^2/s .

Pour calculer la conductivité (σ_{NMR}) par les données de diffusion (D) mesurées, nous avons fait appel à l'équation de Nernst-Einstein:

$$\sigma_{NMR} = Ne^2 \frac{D^+ + D^-}{k_B T} \quad (3.8)$$

N : le nombre de porteurs de charge par unité de volume (cm^{-3})

e : la charge élémentaire (1.6022×10^{-19} C)

k_B : la constante de Boltzmann (1.3806×10^{-23} J/K)

T : la température (K)

Le nombre de porteurs de charge par unité de volume (N) dans ces cristaux plastiques a été estimé selon la relation suivante :

$$N = \frac{N_A \rho}{M} \quad (3.9)$$

N_A : le nombre d'Avogadro (6.022×10^{23} porteurs/mole)

ρ : la densité (g/cm^3)

M : la masse molaire du cristal plastique (g/mole)

Nous avons supposé, en première approximation, une densité de 1g/cm^3 pour tous les cristaux plastiques étant donné que cette donnée n'était pas disponible.

3.2.2 Partie Expérimentale

Pour les détails sur l'instrumentation et les paramètres associés à la mesure de coefficients de diffusion par PFGSE-NMR, se référer aux sections 1.2.2 et 2.1.3.

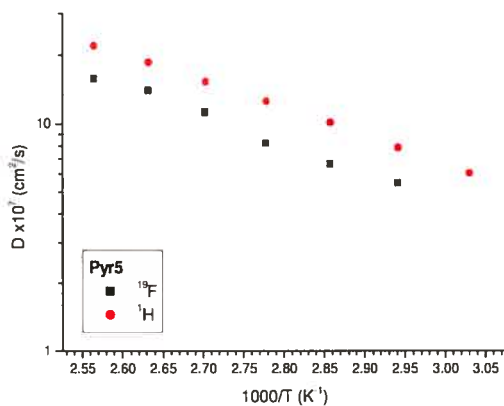
Pour les mesures DSC et la conductivité (impédancemétrie), consulter les sections 1.2.2 et 3.1.9.

3.2.3 Résultats et Discussion

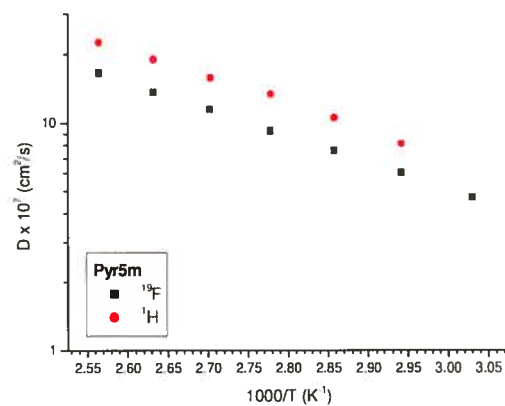
La Figure 3.10 présente les coefficients de diffusion (^1H et ^{19}F) associés respectivement au cation et à l'anion de chaque pyrazolium imide (Scheme 3.1). On constate que dans tous les cas le cation diffuse plus vite que l'anion. En conséquence, si nous supposons la proportionnalité entre coefficients de diffusion et conductivité, les nombres de transport (Tableau 3.3) extraits grâce aux valeurs de coefficients de diffusion montrent que les cations sont responsables du transport d'environ 57 à 60 % du courant total.

		Pyr7		Pyr6		Pyr6m		Pyr5		Pyr5m	
$T(^{\circ}\text{C})$	$T(^{\circ}\text{K})$	t_+	t_-	t_+	t_-	t_+	t_-	t_+	t_-	t_+	t_-
117	390	0.574	0.426	0.581	0.419	0.540	0.460	0.584	0.416	0.577	0.423
107	380	0.578	0.422	0.588	0.412	0.546	0.454	0.572	0.428	0.584	0.416
97	370	0.582	0.418	0.580	0.420	0.548	0.452	0.577	0.423	0.579	0.421
87	360	0.572	0.428	0.576	0.424	0.582	0.418	0.605	0.395	0.592	0.408
77	350	0.572	0.428	-	-	0.567	0.433	0.605	0.395	0.582	0.418
67	340	0.579	0.421	-	-	0.566	0.434	0.590	0.410	0.574	0.426
57	330	-	-	-	-	0.568	0.432	-	-	-	-

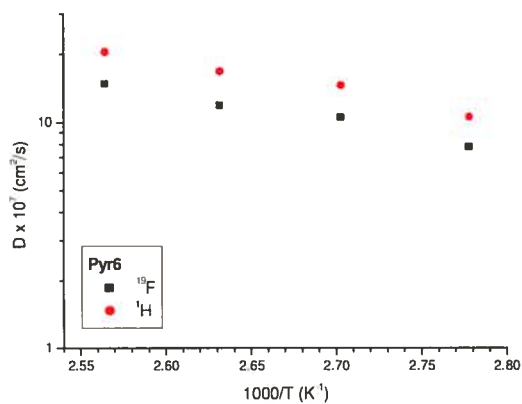
Tableau 3.3: Nombres de transport apparents du cation (t_+) et de l'anion (t_-) pour chaque pyrazolium imide.



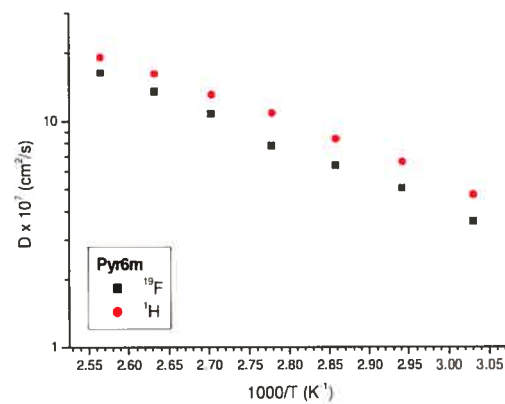
(a)



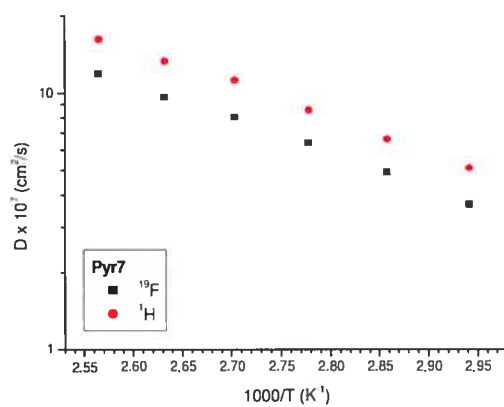
(b)



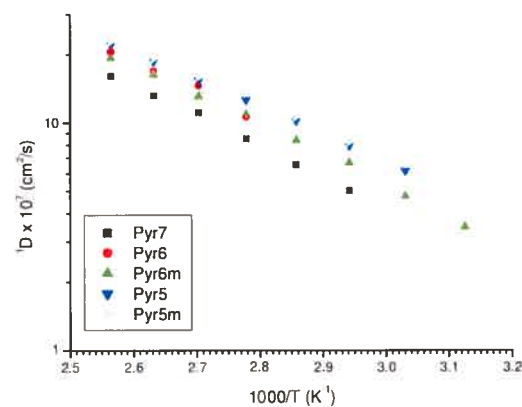
(c)



(d)



(e)



(f)

Figure 3.10: Coefficients de diffusion (^1H et ^{19}F) mesurés par PFGSE-NMR: (a) Pyr5, (b) Pyr5m, (c) Pyr6, (d) Pyr6m, (e) Pyr7 (f) superposition des coefficients de diffusion (^1H) de tous les pyrazolium imides.

Un fait important à souligner, à la Figure 3.10 (f), les coefficients de diffusion du cation de ces cristaux plastiques vont par ordre décroissant: Pyr5m, Pyr5, Pyr6, Pyr6m et Pyr7. La tendance est exactement la même pour les anions (non-illustré). Si on extrapolait toutes les courbes de diffusion vers la température ambiante, on aurait sans doute le même ordre. En comparant cette série avec celle observée pour les modules d'Young à température ambiante (Figure 3.1 (a)), on voit que cette décroissance des coefficients de diffusion (Figure 3.10 (f)) va conjointement, dans le même ordre, avec la croissance du module d'Young. On peut ainsi affirmer avec certitude que plus le module d'Young est faible dans ces matériaux et plus la diffusion et, par conséquent, la conductivité seront élevées.

Les valeurs de conductivité mesurées par impédancemétrie (Figure 3.9) sont comparées (Tableau 3.4), à celles que l'on peut extraire par l'équation de Nernst-Einstein (Equation 3.8) en utilisant les coefficients de diffusion mesurés par PFGSE-NMR. La plage de températures couvertes par impédancemétrie n'était pas tout à fait celle qui a pu être balayée par PFGSE-NMR où aucun signal d'écho n'était détecté dans certains cas. Ainsi, au Tableau 3.4, ne figurent que les valeurs disponibles entre 330 et 360°K qui n'incluent malheureusement pas de valeurs pour Pyr5m.

T (°C)	T (°K)	Pyr7			Pyr6			Pyr6m			Pyr5		
		$\sigma_{\text{mesuré}}^3$ $\times 10^3$ S/cm	σ_{NMR}^3 $\times 10^3$ S/cm	r	$\sigma_{\text{mesuré}}^4$ $\times 10^4$ S/cm	σ_{NMR}^4 $\times 10^4$ S/cm	r	$\sigma_{\text{mesuré}}^3$ $\times 10^3$ S/cm	σ_{NMR}^3 $\times 10^3$ S/cm	r	$\sigma_{\text{mesuré}}^4$ $\times 10^4$ S/cm	σ_{NMR}^3 $\times 10^3$ S/cm	r
87	360	-	-	-	174	142	1.22	-	-	-	-	-	-
77	350	9.88	8.77	1.13	4.16	-	-	12.5	11.3	1.11	154	13.85	1.11
67	340	0.893	6.89	0.13	0.387	-	-	9.82	9.21	1.07	3.48	11.32	0.03
57	330	0.106	-	-	0.0142	-	-	0.373	6.78	0.05	0.485	-	-

Tableau 3.4: Conductivités $\sigma_{\text{mesuré}}$ et σ_{NMR} et leur rapport $r = \sigma_{\text{mesuré}} / \sigma_{\text{NMR}}$ pour certains pyrazolium imide.

Quand on compare $\sigma_{\text{mesuré}}$ et σ_{NMR} , on note une concordance pour toutes les valeurs mesurées à des températures supérieures à la température de fusion du cristal plastique en question (Table 3.1 et Figure 3.8). Dans cette zone, on peut considérer que chaque cristal plastique se comporte comme un liquide ionique totalement ionisé et l'hypothèse de la validité de la relation de Nernst-Einstein est correcte. L'erreur principale vient en grande partie de l'hypothèse faite sur les densités. Par contre, en dessous de la température de fusion, dans la zone où il y a effectivement existence de domaines plastiques, la concordance est plutôt mauvaise et l'on observe $\sigma_{\text{mesuré}} \ll \sigma_{\text{NMR}}$. Dans cette zone, on constate une progression polynomiale des courbes de conductivité (Figure 3.9). Celle-ci est gouvernée par des mécanismes complexes: glissement de dislocations, tunnels, que des modèles simples de diffusion (sauts entre sites voisins) ne peuvent expliquer. Cette structure complexe des cristaux plastiques étudiés a été d'ailleurs confirmée (Section 3.1) par la variabilité de leurs propriétés mécaniques en fonction de la température selon des états: cassant, élastoplastique ou viscoplastique¹. La non concordance entre $\sigma_{\text{mesuré}}$ et σ_{NMR} (qui tient compte des valeurs de coefficient de diffusion des espèces) nous indique donc que la relation de Nernst-Einstein n'est pas valable dans le domaine cristal plastique. En général, ceci est observé lorsque l'ionisation n'est pas complète et que des paires d'ions mobiles existent. Ces paires d'ions sont détectées en NMR, mais ne contribuent pas à la conductivité mesurée.

Dans le cas des électrolytes polymères, où les anions sont beaucoup plus mobiles que les cations, il n'y a pas d'ambiguïté dans l'interprétation et avec le TFSI comme anion, il n'existe pas de paires d'ions contribuant à une diffusion couplée (Chapitre 2, Table 2.1).² Avec ces cristaux plastiques, les coefficients de diffusion de l'anion et du cation ne

différent que de peu et l'on peut retenir l'hypothèse d'une contribution par des paires d'ions. Notons que les nombres de transports (Tableau 3.3) ne varient pas sensiblement au passage de l'état liquide à l'état cristal plastique, ce qui reste à expliquer et montre qu'il existe quant même entre ces deux états de grandes similarités.

Par ailleurs, une étude réalisée par MacFarlane et al.³ sur des cristaux plastiques d'iodure d'éthyleméthyle-imidazolium indique que, par l'équation de Nernst-Einstein en utilisant seulement le coefficient de diffusion du cation, les valeurs de conductivité calculées concordent avec celles mesurées. Tout en laissant de la place pour des mécanismes de conductivité basés sur des lacunes, des dislocations et des joints de grains, cette étude mentionne qu'on peut présumer en première approximation pour ces cristaux plastiques que le réseau d'anions est relativement immobile alors que seule une certaine fraction des cations demeure mobile. Comme nous l'avons vu, les anions sont quand même responsables d'au moins 40% du transport des charges dans nos systèmes (Tableau 3.3).

3.2.4 Conclusion

La PFGSE-NMR nous a permis de déterminer que les cations des pyrazolium imides diffusent plus vite que les anions dans le matériau et la fraction du courant transportée par les espèces cationiques varie de 57 à 60%.

La conductivité déterminée à partir de la NMR s'accorde avec celle mesurée par impédancemétrie lorsque les matériaux sont fondus. Par contre, dans les domaines plastiques, un mécanisme de conductivité plus complexe via des lacunes se redistribuant semble se traduire par la formation de paires d'ions mobiles ne contribuant pas à la conductivité mesurée. Des expériences futures pourraient s'appliquer à estimer la taille et la proportion des lacunes se trouvant dans cette famille de cristaux plastiques en utilisant, par exemple, la PALS (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy).⁴ Il serait alors possible de mieux modéliser la diffusion et, par conséquent, la conductivité dans ces systèmes. De même, l'étude de spectres Infra-Rouge et Raman pourrait, dans chaque phase, donner la concentration en paires d'ions, dont la signature diffère de celle de l'ion libre TFSI.^{5,6}

Ces cristaux plastiques de la famille des pyrazolium imides⁷ ainsi que le succinonitrile^{8,9} s'avèrent très prometteurs lorsque dopés avec des sels de lithium pour des applications dans des piles rechargeables. Des mesures de coefficients de diffusion du lithium et de divers anions dans ces matériaux sont présentement en cours.

3.2.5 Références

1. Volel, M., Alarco, P. J., Abu-Lebdeh, Y. & Armand, M. Morphology and Nanomechanics of Conducting Plastic Crystals. *ChemPhysChem* **5**, 1027-1033 (2004).
2. Volel, M., Gorecki, W. & Armand, M. Influence of Sample History on the Morphology and Transport Properties of PEO-Lithium Salt Complexes. *Macromolecules* **37**, 8373-8380 (2004).
3. MacFarlane, D. R. & Forsyth, M. Plastic Crystal Electrolyte Materials: New Perspectives on Solid State Ionics. *Adv. Mater.* **13**, 957-966 (2001).
4. Hill, A. J., Huang, J., Efthimiadis, J., Meakin, P., Forsyth, M. & MacFarlane, D. R. Microstructural and molecular level characterisation of plastic crystal phases of pyrrolidinium trifluoromethanesulfonyl salts. *Solid State Ionics* **154-155**, 119-124 (2002).
5. Rey, I., Lassègues, J. C., Grondin, J. & Servant, L. Infrared and Raman study of the PEO-LiTFSI polymer electrolyte. *Electrochimica Acta* **43**, 1505-1510 (1998).
6. Rey, I., Johansson, P., Lindgren, J., Lassègues, J. C., Grondin, J. & Servant, L. Spectroscopic and Theoretical Study of $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (TFSI⁻) and $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$ (HTFSI). *J.Phys.Chem A* **102**, 3249-3258 (1998).
7. Abu-Lebdeh, Y., Alarco, P. J. & Armand, M. Conductive Organic Plastic Crystals Based on Pyrazolium Imides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 4499-4501 (2003).
8. Alarco, P. J., Abu-Lebdeh, Y., Abouimrane, A. & Armand, M. The plastic-crystalline phase of succinonitrile as a universal matrix for solid-state ionic conductors. *Nature Materials* **3**, 476-481 (2004).
9. Abouimrane, A., Abu-Lebdeh, Y., Alarco, P. J. & Armand, M. Plastic Crystal-Lithium Batteries: An Effective Ambient Temperature All-Solid-State Power Source. *J. Electrochem. Soc.* **151**, A1028-A1031 (2004).

Chapitre 4

Caractérisation de matériaux d'électrode

4.1-Étude de la composition du LiFePO_4 recouvert de carbone

4.1.1 Introduction

Depuis les premiers travaux de Goodenough et al.,^{1,2} sur une nouvelle génération de cathodes à base de phosphates du type LiMPO_4 (où M : Ni, Fe, Mn, Co), de nombreuses études³⁻¹⁷ ont été menées sur ces composés d'insertion du lithium, notamment LiFePO_4 , qui s'avère très approprié pour les batteries rechargeables.¹⁴⁻¹⁷ Ces matériaux, contrairement aux oxydes utilisés jusqu'à présent (Li_xCoO_2 , LiMn_2O_4 ...), sont très peu conducteurs électroniques. Une amélioration de la conductivité et de la capacité expérimentale, celle-ci atteignant près de 90% de la valeur théorique,¹⁸ peut être obtenue par l'ajout d'un enrobage de carbone.¹⁸⁻²²

Dans la présente étude, nous avons effectué une caractérisation de billes de LiFePO_4 recouvert de carbone. Grâce à des analyses XPS et TOF-SIMS, nous avons pu déterminer la composition de surface et avoir une idée de la distribution spatiale des espèces trouvées. Par la spectroscopie Raman, nous avons été en mesure de décrire la nature du carbone présent dans ce matériau, principalement son degré d'ordre et son état d'hybridation.

4.1.2 Section expérimentale

Synthèse. Le LiFePO_4 carboné (fourni par Phostech Lithium) est synthétisé à partir de la réaction du phosphate de fer et du carbonate de lithium en présence d'un précurseur polymérique qui engendre l'enrobage carboné après pyrolyse du matériau.

TOF-SIMS. Les analyses ont été effectuées sur un système TOF-SIMS IV (LASM, École Polytechnique de Montréal). Un faisceau de O_2^+ a été utilisé comme pulvérisateur

tandis qu'un autre de Ga^+ monoisotopique servait à effectuer les collisions avec les ions dans le centre du cratère de pulvérisation. Toutes les analyses ont été effectuées en mode statique (faisceau primaire de $\text{Ga}^+ < 10\text{KeV}$). Les ions secondaires générés ont été focalisés, grâce à un système de lentilles, vers le spectromètre de masse équipé d'un analyseur à temps d'envol. Un détecteur constitué de plaques formées de microcanaux multiplicateurs d'électrons a permis de générer les données spatiales de position des ions ou images ioniques. Pour toutes les données de comptage d'ions recueillies, nous avons établi les pourcentages relatifs en divisant le nombre d'ions comptés pour une espèce par la somme de tous les ions (détectés en mode positif ou négatif, à l'intérieur ou à l'extérieur d'une bille de LiFePO_4 carbonée). Les quantités d'ions inférieures à 50 ont été négligées.

XPS. Un système Escalab MKII de VG à double anode Mg et Al (LASM, École Polytechnique de Montréal) a permis l'acquisition des données. Seule la radiation de Mg d'une énergie de 1253.6 eV a été utilisée afin d'avoir une meilleure résolution des pics. La source a été réglée à une puissance de 300 watts (courant d'émission de 20 mA et tension de 15 kV). Une pression inférieure à 8×10^{-9} Torr a été maintenue dans la chambre d'analyse. L'échantillon a été sondé en un seul endroit sur une surface couvrant 3 mm \times 2 mm et sur une profondeur estimée à environ 50 Angströms. Le spectre de survol a été acquis en balayant l'énergie de l'analyseur de 0 à 1200 eV en énergie de liaison (Binding Energy) avec un pas de 1.0 eV. Pour chaque spectre de haute résolution (pour le pic d'un élément donné), un balayage d'environ 20 eV avec un pas de 0.5 eV a été effectué. L'échelle d'énergie a été corrigée par rapport au pic du carbone (graphite) à 284.5 eV pour compenser les effets de charge.

Les espèces ont été identifiées selon des tables d'énergie de liaison (Annexe 1) et une base de données.²³ Le traitement des spectres a été effectué à l'aide du logiciel Advantage (© Thermo Electron Corporation, 1999-2003). Précisons que l'aire calculée pour chaque pic attribué à un élément sur le spectre de survol est corrigée en étant divisée par le facteur de sensibilité atomique qui est établi pour les orbitales de chaque élément.²⁴ Le pourcentage atomique d'un élément au sein de l'échantillon est alors obtenu en effectuant le rapport de l'aire du pic de cet élément sur l'aire totale des pics de tous les éléments dont la présence a été notée dans le spectre de survol. Notons que lors de la déconvolution du pic d'un élément donné, le pourcentage d'aire occupé par chaque espèce de ce même élément représente le rapport de l'aire du pic correspondant à cette espèce sur l'aire totale de tous les pics attribués à tous les états de l'élément. En multipliant alors le pourcentage d'aire obtenu pour cette espèce par le pourcentage atomique de l'élément d'origine, il est possible d'obtenir le pourcentage atomique relatif de cette espèce au sein de l'échantillon.

Raman. Un appareil Renishaw Ramascope équipé d'un microscope Leica DMLM a permis l'acquisition des spectres. La source excitatrice était un laser émettant dans le vert (Ar^+ , 514nm). La taille du faisceau laser a été ajustée sur le détecteur CCD à l'aide d'un échantillon standard de silicium.

4.1.3 Résultats et Discussion

À la Figure 4.1, on peut voir les images optique (Figure 4.1 (a)) et ionique (Figure 4.1 (b)) de la portion extérieure d'une bille de LiFePO_4 carbonée qui a été sondée en TOF-SIMS. Les résultats présentés à la figure 4.2 et aux tableaux 4.1 à 4.3 permettent de mettre en évidence principalement une quantité de lithium, fer et carbone inférieure dans le coeur du matériau (Tableaux 4.1 et 4.3) comparée à la surface (Figure 4.2 et Tableau 4.2). Dans le

cas du carbone, c'est ce qui était attendu, mais dans le cas des autres espèces, on pouvait s'attendre à ce qu'elles soient majoritaires dans le coeur du matériau. Pour le carbone, les ions détectés sont sous forme : C, CH, CH₂, CH₃, C₂H₂, C₂H₇, CHO, C₂H₃O et CH₃Li, ce dernier étant majoritaire parmi toutes les espèces du carbone. Ceci vient appuyer le fait que le lithium coexiste en surface avec le carbone.

Le sodium, le potassium, le calcium et le silicium apparaissent comme des impuretés (Figure 4.2 et tableaux 4.1 et 4.2) qui proviennent sans doute des conditions de synthèse. Dans le cas du silicium, il est possible qu'il provienne du polymère précurseur ou encore du contact entre l'échantillon et la surface d'un pétri en polydiméthylsiloxane.

Peu de phosphore est détecté dans le matériau (Tableaux 4.1 et 4.3) et on est amené à supposer que le rendement de pulvérisation et de génération d'ions pour le phosphore est relativement faible dans ce matériau.

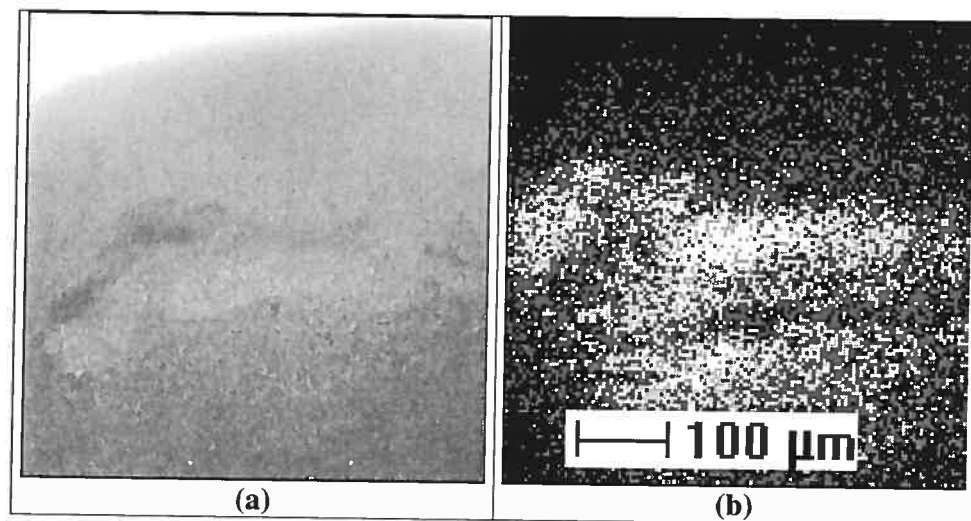


Figure 4.1 : Images (a) par microscopie optique et (b) ionique de la surface extérieure d'une bille de LiFePO₄.

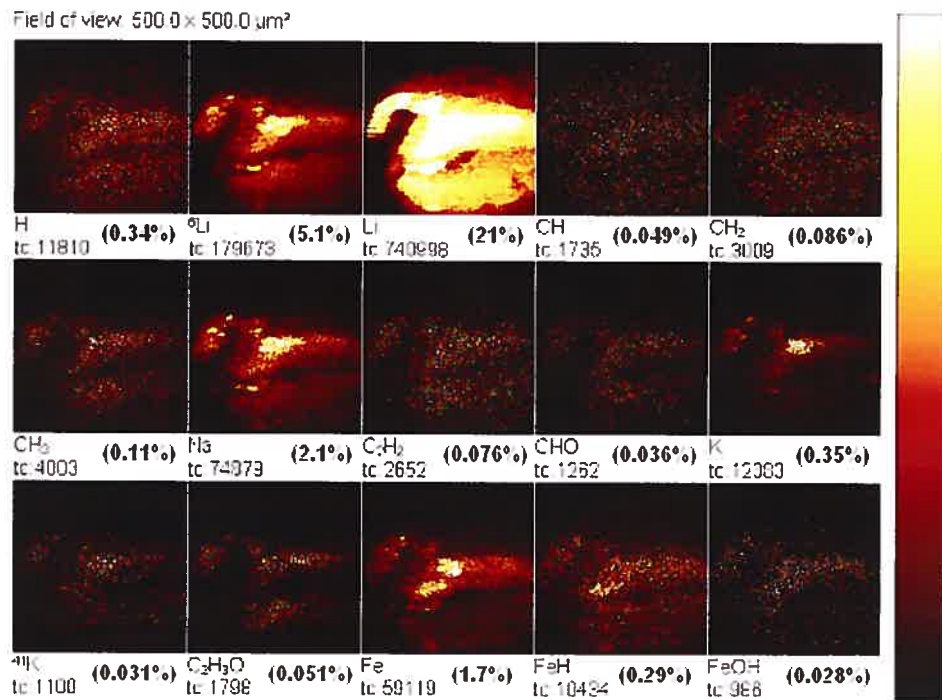


Figure 4.2 : Images ioniques et comptage d'ions individuels (détection positive) de la surface extérieure d'une bille de LiFePO_4 .

Ions	Masse atomique	Comptage	Pourcentage relatif
^6Li	6.0151	16133	0.46
Li	7.0161	193314	5.5
Na	22.9898	4029	0.11
K	38.9598	512	0.014
Al	26.9811	110	0.0031
Fe	55.9353	10828	0.31
FeH	56.9403	1007	0.029
P	30.9726	239	0.0068
C	12.0000	903	0.026
CH	13.0080	443	0.013
CH ₂	14.0158	307	0.0087
CH ₃	15.0236	53	0.0015

Tableau 4.1: Principaux ions d'intérêt détectés (en mode positif) dans les spectres de masse de la surface intérieure d'une bille de LiFePO_4 coupée en deux.

Ions	Masse atomique	Comptage	Pourcentage relatif
H	1.0079	654689	19
B	10.9044	94257	2.7
C	11.8016	142675	4.1
²⁹ Si ²⁻	14.4570	352699	10
⁶ LiO	21.5547	263488	7.5
CH ₃ Li	22.4472	386435	11
C ₂ H ₇	31.2526	12874	0.37
Fe	55.9350	128159	3.6
⁴³ Ca	42.7514	15312	0.44
⁴⁴ Ca	43.6405	13132	0.37

Tableau 4.2: Principaux ions d'intérêt détectés (en mode négatif) dans les spectres de masse de la surface extérieure d'une bille de LiFePO₄.

Ion	Masse atomique	Comptage	Pourcentage relatif
H	1.0078	23367	0.66
C	12.0002	30754	0.88
CH	13.0078	19006	0.54
O	15.9953	41106	1.2
P	30.9746	647	0.018

Tableau 4.3: Principaux ions d'intérêt détectés (en mode négatif) dans les spectres de masse de la surface intérieure d'une bille de LiFePO₄ coupée en deux

Mentionnons que quand nous parlons de surface, il ne s'agit pas de la surface intacte du matériau. Comme on le voit à la figure 4.1, les spectres de masse ont été enregistrés dans une zone présentant un petit cratère. Sur une bille intacte, il était impossible de sonder la surface, probablement à cause de la déviation des ions primaires de gallium due à la géométrie sphérique ou à la constante diélectrique élevée du matériau intact. Une autre possibilité serait l'existence d'un champ électrique induit pouvant dévier les ions secondaires générés par collisions et les empêcher de se rendre au détecteur.

Il est aussi important de souligner que dans l'échantillon il y avait des billes qui s'étaient désagrégées et le contact avec des billes intactes a pu laisser des ions en surface. Les ions détectés en surface d'une bille peuvent donc contenir une contribution due à des ions provenant d'autres billes désintégrées qui fait alors paraître des concentrations de surface plus élevées que les concentrations au coeur du matériau. Il faut aussi considérer que la détection des ions est fonction du rendement de pulvérisation du matériau et de génération d'ions. Il faut donc être prudent dans la comparaison des quantités relatives d'ions d'autant plus qu'avec la grande sensibilité de la technique TOF-SIMS, tout contaminant dû à l'air ambiant ou au récipient ayant été en contact avec l'échantillon sera également détecté.

Afin d'avoir des informations plus représentatives de la composition de l'échantillon, nous nous sommes donc tournés vers la technique XPS. En contemplant le spectre de survol en XPS (Figure 4.3 (a)), on note la présence des éléments attendus à savoir le lithium, le fer, le phosphore, l'oxygène et le carbone en proportions diverses (Figure 4.3 (b)).

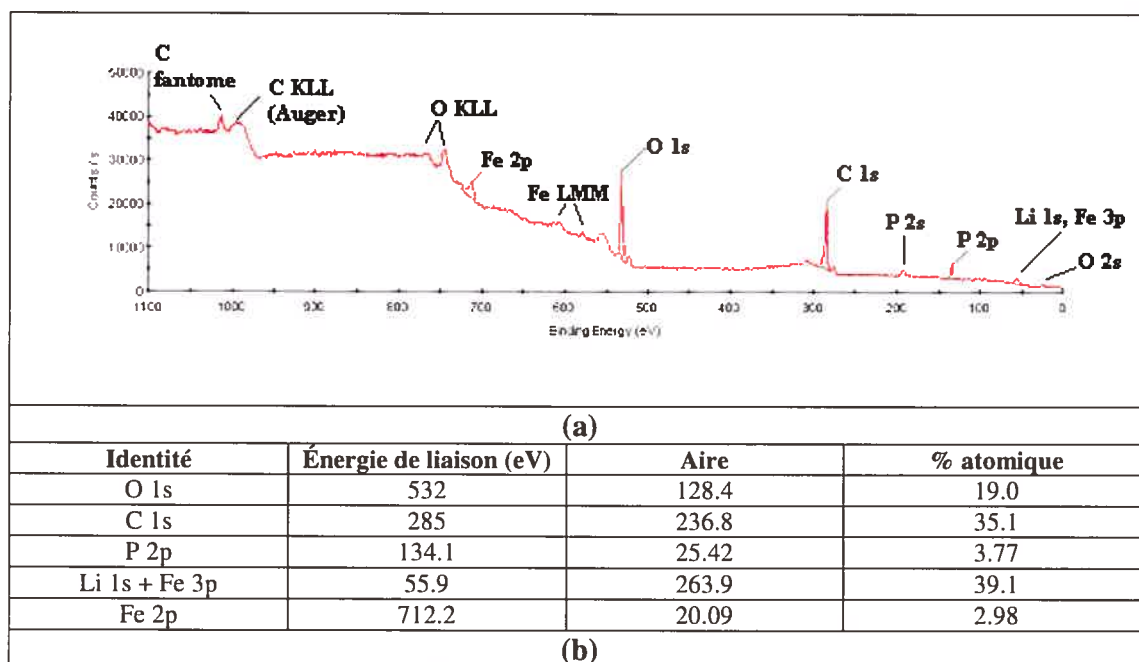


Figure 4.3 : Analyse XPS de la surface extérieure d'une bille de LiFePO_4 : (a) Spectre global; (b) Identification des espèces pertinentes et leurs proportions.

On constate ici qu'étant donné que l'énergie de liaison d'un électron 3p du fer est sensiblement égale à celle d'un électron 1s du lithium, le pourcentage atomique présenté pour le lithium contient ces deux contributions. Ce pourcentage pourrait être évalué à environ 36% si on retranche les 3% établis pour le fer à partir du signal Fe 2p. Alors, dans les 5 premiers nanomètres de la surface, il y aurait presque la même teneur en carbone et en lithium. Ceci vient corroborer les résultats TOF-SIMS qui avaient effectivement indiqué qu'il y avait beaucoup de lithium en surface.

Par ailleurs, selon la formule LiFePO_4 , on devrait s'attendre à obtenir un rapport Fe/P égal à 1. Or, on a environ 3% d'espèces à base de fer et près de 4% d'espèces à base de phosphore. Ceci laisse supposer qu'il existe sans doute d'autres espèces à base de

phosphore qui sont différentes de LiFePO_4 ou encore qu'il y a eu migration du fer à la surface ce qui tendrait à diminuer la quantité détectée pour cet élément.

Afin d'explorer plus en détails la nature des espèces de chaque élément, considérons les spectres de haute résolution.

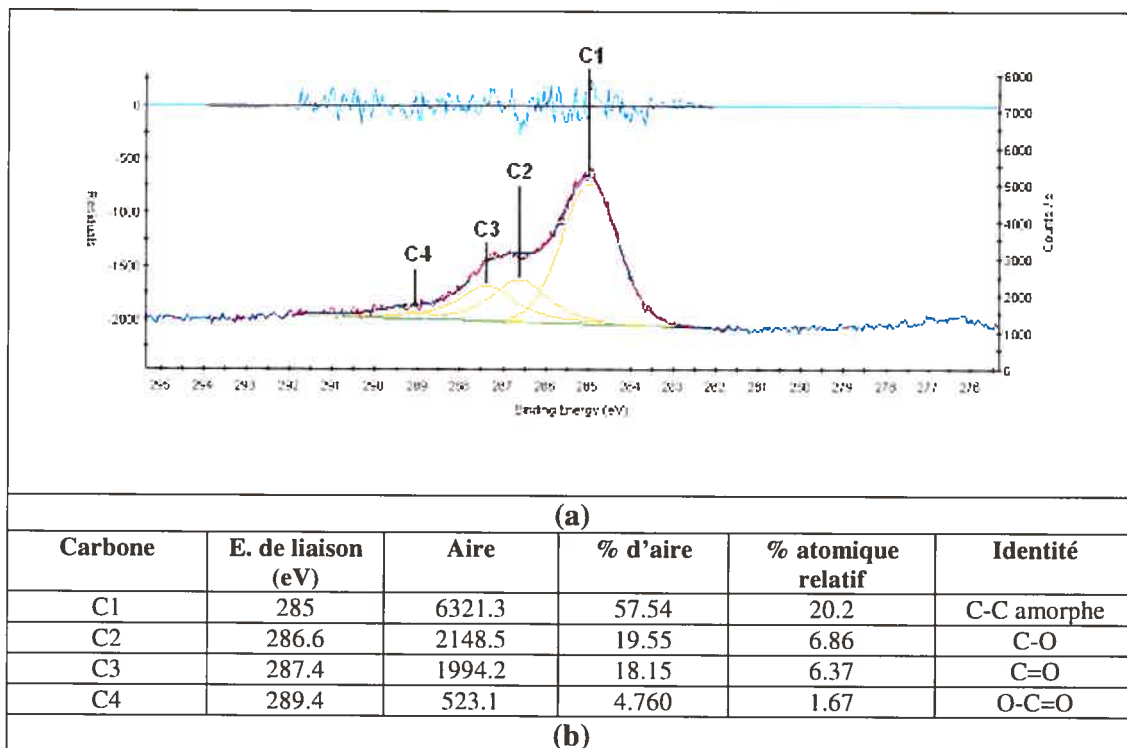


Figure 4.4 : Analyse XPS de la surface extérieure d'une bille de LiFePO_4 : (a) Déconvolution du signal C 1s du carbone; (b) Identification des espèces et leurs proportions.

Tout d'abord, pour le carbone (Figure 4.4), on voit explicitement que les espèces qui dominent à la surface sont principalement sous forme de carbone amorphe C-C. Les autres espèces proviennent en partie de l'oxydation (par l'oxygène de l'air ambiant) des sites réactifs résultant de la pyrolyse et de l'adsorption en surface du CO_2 de l'air; mais il est

aussi possible qu'il reste encore des traces de carbonate provenant du Li_2CO_3 qui est l'un des réactifs lors de la synthèse du LiFePO_4 .

Quant aux spectres de haute résolution de l'oxygène (Figure 4.5), les espèces majoritaires à la surface sont supposées principalement sous forme de Li_2O (l'ion ${}^6\text{LiO}$ avait par ailleurs été détecté en TOF-SIMS; Tableau 4.2) ou encore Li_2CO_3 ; suivent ensuite des groupements C=O et enfin en très faibles proportions du C-O et du PO_4 lié.

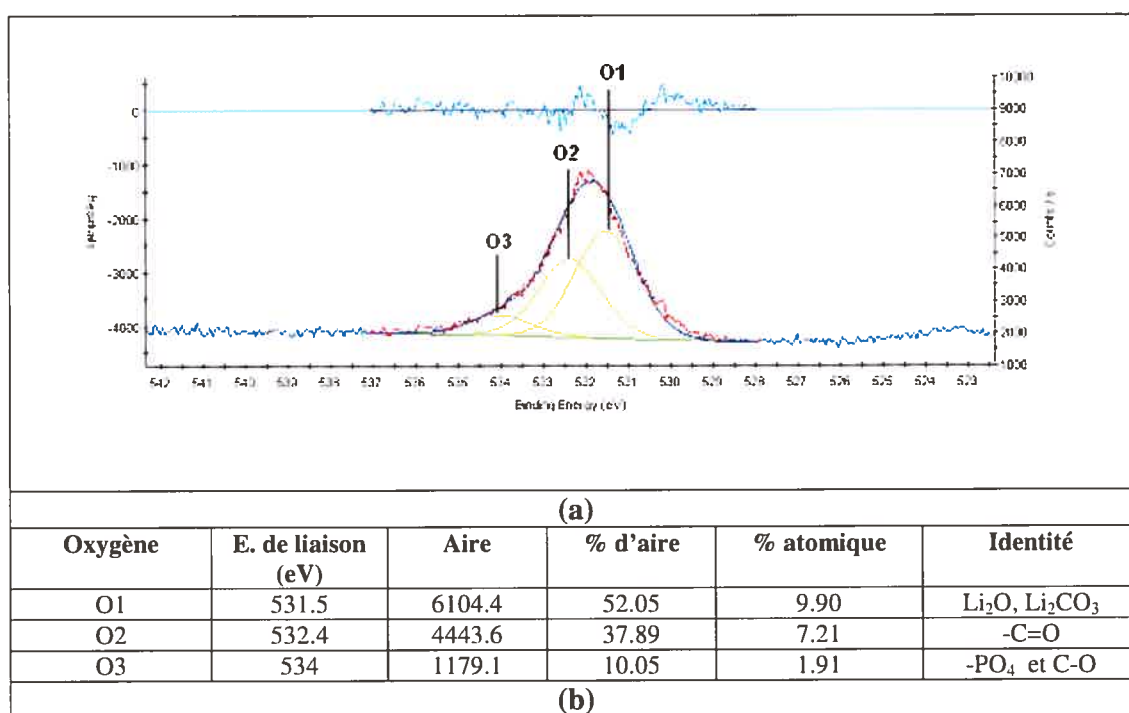


Figure 4.5 : Analyse XPS de la surface extérieure d'une bille de LiFePO_4 : (a) Déconvolution du signal O 1s de l'oxygène; (b) Identification des espèces et leurs proportions.

A ce sujet, pour le spectre haute résolution du phosphore (Figure 4.6), tel qu'attendu, l'espèce PO_4 liée apparaît majoritaire. On note aussi la présence supposée de $-\text{H}_2\text{PO}_4$, résultant probablement de l'action de l'humidité atmosphérique.

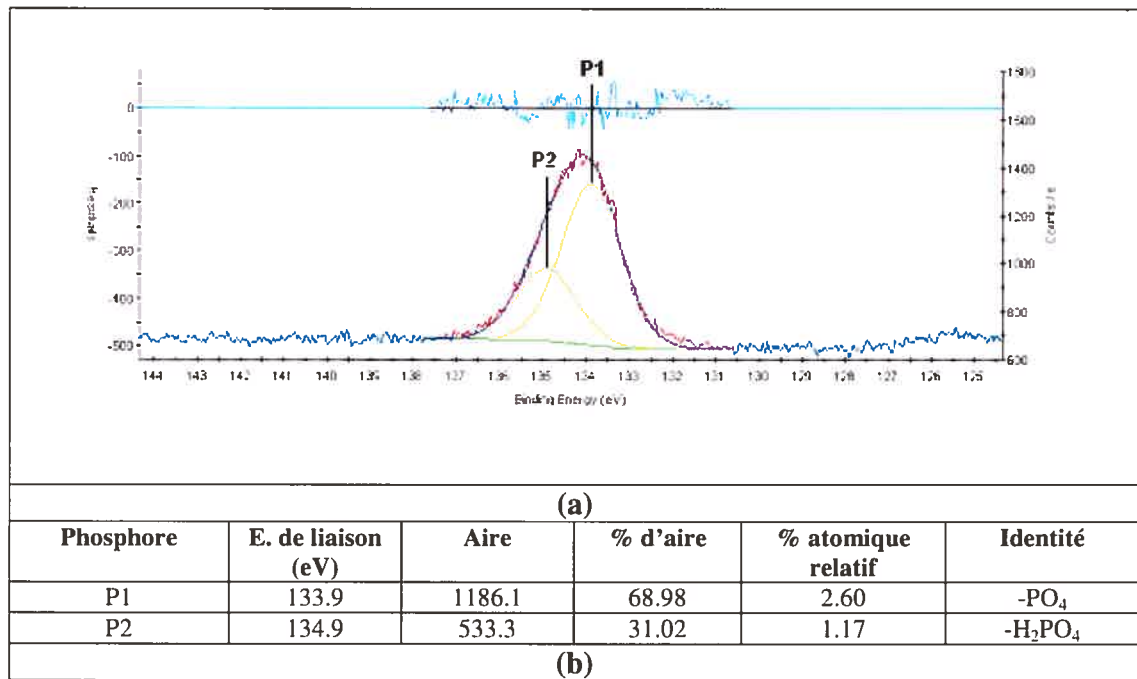


Figure 4.6 : Analyse XPS de la surface extérieure d'une bille de LiFePO_4 : (a) Déconvolution du signal P 2p du phosphore; (b) Identification des espèces et leurs proportions.

Pour le fer (Figure 4.7), nous avons choisi d'utiliser les pics (1) et (3) associés au Fe 2p 3/2 étant donné que ceux du Fe 2p 1/2 (identifiés (2) et (4)) se trouvent dans la montée du pic Auger de l'oxygène (O KLL, Figure 4.3 (a)). Notons également sur le spectre le «shake up» qui correspond aux transitions $\pi-\pi^*$.

Le pic Fe (1) est attribué au Fe^{3+} . L'autre espèce du fer associée au pic Fe (3) a été supposée comme étant du FePO_4 , car on l'a comparée dans les bases de données consultées²³ à un sulfate de fer qui se trouve à cette énergie de liaison. Il n'existait aucune donnée XPS spécifique pour FePO_4 ou LiFePO_4 . Comme le soufre et le phosphore ont à peu près la même électronégativité (environ 2.5 pour S contre 2.1 pour P), on peut présumer qu'un sulfate ou un phosphate de fer devraient apparaître sensiblement à la même énergie de liaison dans le signal du fer Fe 2p 3/2.

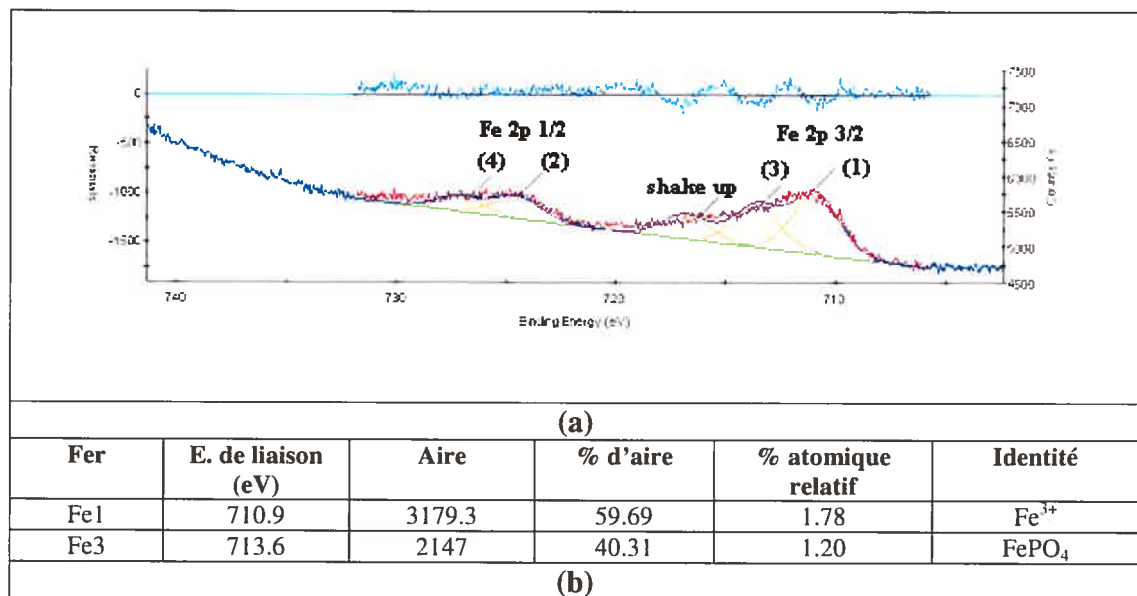


Figure 4.7 : Analyse XPS de la surface extérieure d'une bille de LiFePO_4 : (a) Déconvolution du signal Fe 2p du fer; (b) Identification des espèces pertinentes et leurs proportions.

Finalement, pour le lithium (Figure 4.8), on suppose du Li_2O , du Li_2CO_3 et du Li_3PO_4 . Ce dernier viendrait confirmer la présence de PO_4 lié, tel que noté dans l'analyse haute résolution de l'oxygène (Figure 4.5) et du phosphore (Figure 4.6). De plus, on pense également qu'il doit y avoir du lithium intercalé dans des phases de carbone amorphe, d'autant plus que l'ion CH_3Li avait été détecté en TOF-SIMS (Tableau 4.2).

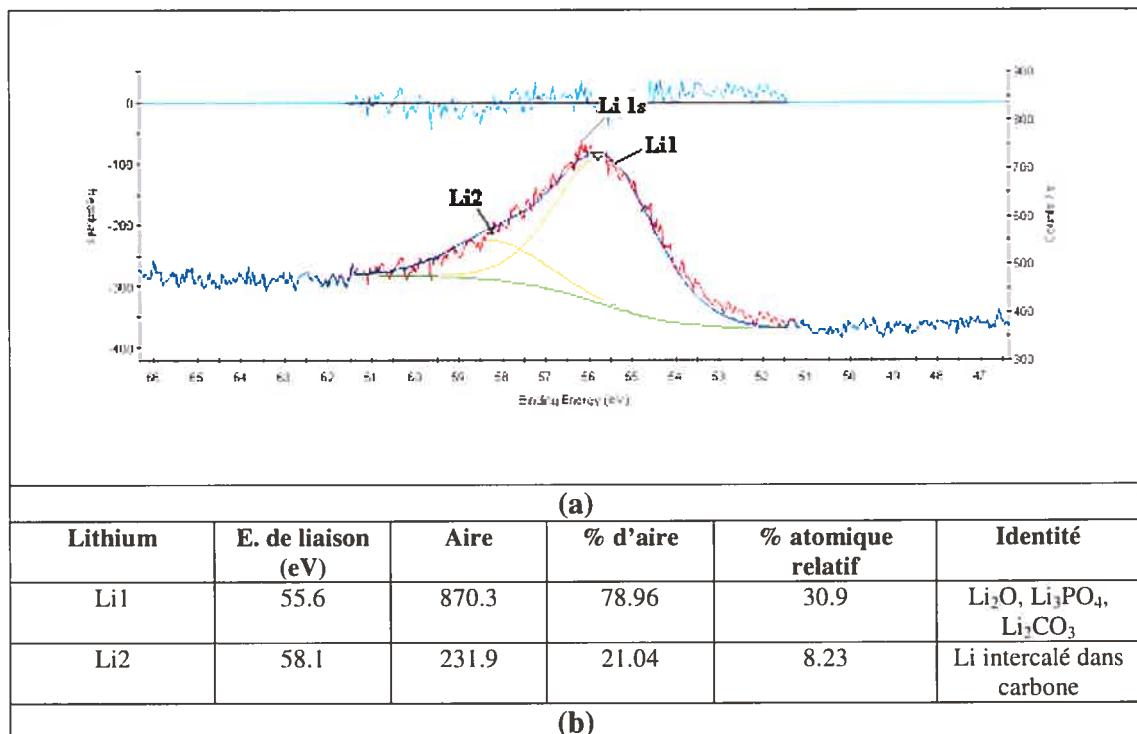


Figure 4.8 : Analyse XPS de la surface extérieure d'une bille de LiFePO_4 ; (a) Déconvolution du signal Li 1s du lithium; (b) Identification des espèces et leurs proportions.

Afin de mieux comprendre l'organisation du carbone, principalement son état d'hybridation, des analyses Raman (Figure 4.9) ont été effectuées sur deux échantillons identifiés 1 et 2. L'échantillon 1 est le même que celui analysé en XPS et TOF-SIMS. L'échantillon 2, quant à lui, provient d'une synthèse distincte et a été analysé en Raman à

titre comparatif. Nous avons choisi la spectroscopie Raman parce qu'elle nous permettait d'accéder directement à l'information recherchée en peu de temps et sans avoir besoin de modifier l'échantillon. Par exemple, en ^{13}C NMR un enrichissement en ^{13}C est nécessaire pour l'échantillon et la sensibilité est faible, en IR on ne peut voir que les sites qui sont liés à l'hydrogène et en EELS il faut des échantillons très minces et l'analyse est longue et destructrice pour l'échantillon.

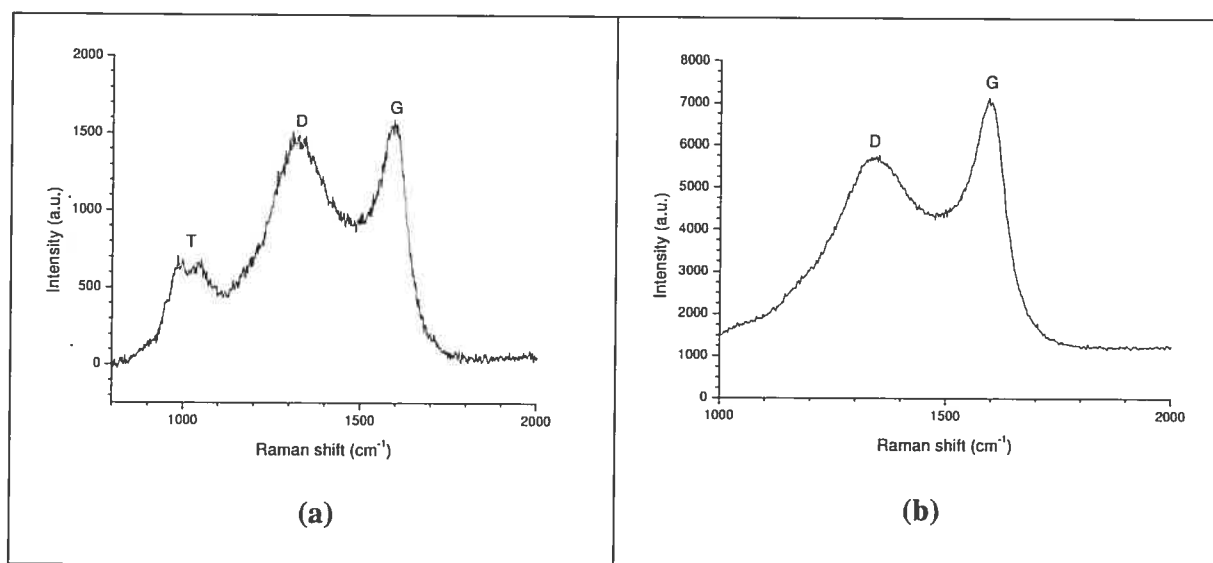


Figure 4.9 : Spectres Raman de la surface extérieure d'une bille de LiFePO_4 : (a) échantillon 1 (b) échantillon 2.

Comme on peut le constater à la figure 4.9, on note la présence de différentes bandes qui ont été attribuées : T, D et G, chaque pic correspondant à un état d'ordre ou d'hybridation. Le pic T (T pour tétraédrique), autour de 1000 cm^{-1} , qui figure dans l'échantillon 1 (Figure 4.9 (a)), a été identifié pour la première fois par Gilkes et al.²⁵ et correspond à des vibrations C-C provenant de sites tétraédriques (avec ou sans hydrogène)

ayant un état d'hybridation sp^3 . Quant aux pics D et G, ils correspondent tous deux à des sites graphitiques dont l'état d'hybridation est sp^2 . Notons que nous avons effectué nos analyses avec un laser à 514nm (2.4eV) qui correspond également à la transition $\pi-\pi^*$ des sites sp^2 , conduisant ainsi à une résonance Raman favorisant ces derniers.²⁶ Pour être plus proches des proportions réelles, il aurait été préférable d'utiliser un laser UV à 244nm (5.1eV) qui exciterait les états σ aussi bien des sites sp^2 que sp^3 .

Les travaux de Robertson et al.²⁷⁻²⁸ ont permis d'établir la relation entre les pics D et G et relie leurs proportions au degré d'ordre ou plus précisément à la formation ou non de petits agrégats. Ces derniers auraient un rôle déterminant sur les propriétés optiques, électroniques et mécaniques du matériau carbone. Le pic G, qui apparaît entre 1500 et 1630 cm^{-1} , correspond à des étirements relatifs, dans le plan, de paires d'atomes de carbone. Ce mode se produit à tous les sites sp^2 , que ce soient des chaînes C=C ou encore des cycles aromatiques. Le pic D, quant à lui, qu'on retrouve dans la zone autour de 1300 cm^{-1} , nécessite une certaine coordination à 6 atomes de carbone (type hexagone). Ce mode Raman est impossible dans le carbone parfaitement graphitique (où l'effet est coopératif dans tout le plan) ou dans les chaînes C=C, mais devient actif seulement quand il y a présence de désordre tel que: défauts d'angles ou de longueur de liaison et changement dans l'état d'hybridation. En effet, l'intensité de la bande D est directement reliée à la présence de cycles à 6 aromatiques « ponctuels », chacun orienté ou structuré différemment. Par ailleurs, l'élargissement du pic D serait corrélé à une distribution d'agrégats de différents degrés d'ordre et de dimensions variables. De plus, le ratio d'intensité I_D/I_G a été noté par Tuinstra et Koenig²⁹ comme étant inversement proportionnel au diamètre des agrégats (à condition qu'il soit supérieur à 2 nm, autrement la relation n'est

pas applicable). On peut ainsi dire, en comparant les échantillons 1 et 2 de la figure 4.9, que l'échantillon 2 (Figure 4.9 (b)) a un ratio I_D/I_G inférieur à celui de l'échantillon 1 (Figure 4.9 (a)), par conséquent, les agrégats de l'échantillon 2 seraient plus volumineux que ceux de l'échantillon 1.

Une étude menée par Kostecki et al.³⁰ suggère que le ratio I_D/I_G augmente et ainsi la taille des agrégats diminue lorsqu'on augmente la température de pyrolyse ($> 700^\circ\text{C}$) qui conduit à la formation du carbone à partir d'un précurseur polymérique. La présence d'espèces C=O et C-O, telles qu'observées en XPS dans nos échantillons (Figures 4.4 et 4.5), diminuerait de beaucoup en augmentant la température de pyrolyse et conduirait à la formation de films de plus faible résistance électrique. Par contre, le fait d'augmenter la température de pyrolyse causerait également un élargissement des pics D et G, signifiant une plus vaste distribution des degrés d'ordre présentant des imperfections.

4.1.4 Conclusion

Nous avons montré que la spectrométrie de masse de surface (TOF-SIMS) et la spectroscopie XPS étaient deux techniques efficaces pour l'analyse du LiFePO_4 carboné afin de déterminer les espèces chimiques présentes à la surface de ce matériau. La spectroscopie Raman, quant à elle, a permis de mettre en évidence l'état d'hybridation du carbone.

En TOF-SIMS, tel qu'attendu, on trouve des quantités de carbone plus importantes à la surface du matériau, comparativement au coeur. Les autres espèces ioniques présentes (entre autres à base de Li et de Fe) semblent aussi plus abondantes à la surface alors que plutôt l'inverse était attendu. On retrouve également du CH_3Li qui laisserait supposer une coexistence du carbone et du lithium à la surface. Il ne faut pas écarter la possibilité que la

surface de la bille sondée ait été contaminée par les ions provenant d'autres billes qui s'étaient désintégrées. Compte tenu de la très grande sensibilité de la technique TOF-SIMS, même certains contaminants tels que le sodium, le calcium, le silicium et le potassium ont pu être détectés. On ne note que quelques traces de phosphore, probablement à cause d'un rendement de pulvérisation et de génération d'ions relativement faible pour cet élément dans ce matériau.

Afin de mieux cerner la distribution spatiale des ions, il serait aussi possible d'effectuer du Rutherford Back Scattering (RBS) qui pourrait permettre de faire un profil en profondeur de l'échantillon en détectant les espèces à différents niveaux de pénétration.

En XPS, malgré l'incertitude sur les proportions de fer et de lithium à cause de l'énergie de liaison identique pour un électron 3p du fer et un électron 1s du lithium, certains résultats intéressants ont pu être extraits. On note la présence de groupements de surface C=O, O-C=O et C-O ainsi que des espèces telles que Li_2O , Li_2CO_3 et Li_3PO_4 . Augmenter la température de pyrolyse et garder les échantillons sous vide (ceci réduirait la présence de C=O et C-O notamment), effectuer une variante aux étapes de la synthèse ou ajouter une étape de purification sont des options qui pourraient être considérées.

Finalement, en Raman, on note la présence de sites hybridés sp^2 et sp^3 . Ces derniers avaient déjà été mis en évidence par la détection de liens C-C en XPS. Idéalement, maximiser le rendement en sites sp^2 de type graphitique serait plus avantageux, car il va sans dire que pour des applications comme matériaux d'électrodes, la conductivité électronique est cruciale.

4.1.5 Références

1. A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997), 1188.
2. C. Masquelier, A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* 135 (1998), 228.
3. N. Ravet, Y. Chouinard, J.F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier, M. Armand, *J. Power Sources* 97-98 (2001), 503.
4. A.S. Andersson, J.O. Thomas, *J. Power Sources* 97-98 (2001), 498.
5. M. Takahashi, S. Tobishima, K. Takei, Y. Sakurai, *J. Power Sources* 97-98 (2001), 508.
6. P.P. Prosini, M. Lisi, D. Zane, M. Pasquali, *Solid State Ionics* 148 (2002), 45.
7. P.P. Prosini, M. Carewska, S. Scaccia, P. Wisniewski, M. Pasquali, *Electrochimica Acta* 48 (2003), 4205.
8. S. Scaccia, M. Carewska, P. Wisniewski, P.P. Prosini, *Mater. Res. Bulletin* 38 (2003), 1155.
9. T.-H. Cho, H.-T. Chung, *J. Power Sources* 133 (2004), 272.
10. S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, H. Rouault, *J. Power Sources* 119-121 (2003), 252.
11. H.-S. Kim, B.-W. Cho, W.-I. Cho, *J. Power Sources* 132 (2004), 235.
12. N. Itchev, Y. Chen, S. Okada, J.-I. Yamaki, *J. Power Sources* 119-121 (2003), 749.
13. S. Okada, S. Sawa, M. Egashira, J.-I. Yamaki, M. Tabuchi, H. Kageyama, T. Konishi, A. Yoshino, *J. Power Sources* 97-98 (2001), 430.
14. G.B. Appetecchi, J. Hassoun, B. Scrosati, F. Croce, F. Cassel, M. Salomon, *J. Power Sources* 124 (2003), 246.
15. J. Shim, K.A. Striebel, *J. Power Sources* 119-121 (2003), 955.
16. A. Yamada, M. Hosoya, S.-C. Chung, Y. Kudo, K. Hinokuma, K.-Y. Liu, Y. Nishi, *J. Power Sources* 119-121 (2003), 232.
17. K. Zaghib, K. Striebel, A. Guerfi, J. Shim, M. Armand, M. Gauthier, *Electrochimica Acta* 50 (2004), 263.

18. N. Ravet, J.B. Goodenough, S. Besner, M. Simoneau, P. Hovington, M. Armand, *Electrochem. Soc. Abstr.* 99-2 (1999), 127.
19. S.L. Bewlay, K. Konstantinov, G.X. Wang, S.X. Dou, H.K. Liu, *Mater. Lett.* 58 (2004), 1788.
20. R. Dominko, M. Gaberscek, J. Drogenik, M. Bele, S. Pejovnik, J. Jamnik, *J. Power Sources* 119-121 (2003), 770.
21. S.-T. Myung, S. Komaba, N. Hirosaki, H. Yashiro, N. Kumagai, *Electrochimica Acta* 49 (2004), 4213.
22. D. Zane, M. Carewska, S. Scaccia, F. Cardellini, P.P. Prosini, *Electrochimica Acta* 49 (2004), 4259.
23. <http://www.lasurface.com>
24. D. Briggs & M.P. Seah editors, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons Ltd (1983).
25. K.W.R. Gilkes, H.S. Sands, D.N. Batchelder, J. Robertson, W.I. Milne, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997), 1980.
26. R.J. Nemanich, S.A. Solin, *Phys. Rev. B* 20 (1979), 392.
27. Ferrari A.C., J. Robertson, *Phys. Rev. B* 61 (2000), 14095.
28. J. Robertson, *Mater. Sci. Eng. R* 37 (2002), 129.
29. F. Tuinstra, J.L. Koenig, *J. Chem. Phys.* 53 (1970), 1126.
30. R. Kostecki, B. Schnyder, D. Allia, X. Song, K. Kinoshita, R. Kötz, *Thin Solid Films* 396 (2001), 36.

4.2-Étude de la réactivité de surface de cathodes et d'anodes au contact d'un liquide ionique

4.2.1 Introduction

Les cathodes LiCoO_2 sont couramment utilisées dans les piles rechargeables à base de lithium de type Li-ion disponibles sur le marché.^{1,2} Elles s'avèrent maintenant suffisamment sécuritaires du point de vue de la stabilité thermique et l'insertion et la désinsertion du lithium s'effectuent autour de 4V (versus Li^0). Elles peuvent très bien être couplées à des anodes diverses:³ de type graphite, lithium métallique ou encore de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Cette dernière structure présente une très bonne réversibilité et une absence de variation de volume⁴ lors des processus de charge et de décharge autour de 1.5V. Par exemple, une pile à base de LiCoO_2 et de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ opérant autour de 2.5V peut être construite. Plusieurs études rapportent l'utilisation de ces matériaux en présence d'électrolytes liquides,⁵⁻⁹ céramiques¹⁰ ou polymères.¹¹⁻¹⁴ Un problème commun est la perte de capacité¹⁵⁻²¹ après un certain nombre de cycles en piles.

Afin de mieux comprendre cette perte de capacité observée et les processus de dégradation qui l'induisent, nous avons effectué des analyses XPS sur la surface de cathodes LiCoO_2 et d'anodes $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ prélevées de montages de piles ayant déjà effectué plusieurs cycles de charge et de décharge. Nous avons décelé la présence de nouvelles espèces qui proviennent notamment de réactions secondaires à l'interface entre l'électrolyte et l'électrode.

4.2.2 Section expérimentale

Préparation des échantillons. Pour préparer les cathodes de LiCoO_2 et les anodes de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, les poudres de ces échantillons respectifs sont mélangées à du graphite (HS-100, fourni par Toyota) et mises en suspension dans un solvant approprié (N-méthylpyrrolidinone) en présence d'un polymère fluoré (de type PTFE ou PVDF) qui confère une certaine résistance mécanique et assure un meilleur contact entre les particules et le collecteur de courant (feuille d'aluminium). On applique une couche uniforme de la suspension sur cette feuille et on laisse le solvant s'évaporer. Les feuilles d'aluminium sont ensuite séchées dans un four sous vide afin de s'assurer qu'il ne reste plus de traces de solvant; le polymère reste comme liant. Les cathodes et anodes ainsi formées sont ensuite découpées en disques et insérées dans un assemblage pile bouton dans lequel un électrolyte est placé. Dans ce cas-ci, il s'agit d'un séparateur (membrane de méthylcellulose) imbibé d'un sel fondu fluoré (EMI-FSI, composé du cation éthyle-méthyle-imidazolium et de l'anion FSI: $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2$) auquel on a rajouté un sel de lithium fluoré (LiTFSI : $\text{Li}^+ [\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$). La pile ainsi formée est cyclée pendant plusieurs jours (environ 60 cycles à une puissance constante qui assure que la pile se charge ou se décharge en environ 1 heure). Le montage pile bouton est ensuite défait et les cathodes et anodes récupérées et rincées sous faible agitation dans de l'acétonitrile afin d'enlever toutes les traces d'électrolyte. Après rinçage à l'acétone et évaporation sous vide de ce solvant, les échantillons sont prêts pour l'analyse XPS.

L'hypothèse de départ était que le fluor provenant du milieu électrolytique ou du polymère liant pouvait réagir à la cathode ou à l'anode et former des produits fluorés à base de cobalt ou de titane. Afin de déterminer si la contribution en fluor venait du polymère liant ou de l'électrolyte (sel de lithium et sel fondu fluorés), une autre catégorie

d'échantillons a été préparée. Il s'agit de grilles support de platine imprégnées par compactage du mélange carboné obtenu après ajout d'environ 20% w/w de graphite au matériau actif: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ou LiCoO_2 . Ces grilles imprégnées sont ensuite séchées dans un four sous vide et cyclées dans une cellule électrochimique de verre contenant la solution électrolytique de sel fondu et de sel de lithium. Finalement, les électrodes sont rincées à l'acétonitrile et à l'acétone, séchées sous vide et ensuite examinées en XPS. À titre de référence, nous avons aussi analysé les matériaux natifs: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et LiCoO_2 (fournis par Toyota) n'ayant jamais été en contact avec le liant ou le milieu électrolytique.

XPS. Voir section 4.1.2 pour les paramètres de l'appareil et les détails de l'analyse. Soulignons que pour l'identification des espèces, plusieurs articles ont aussi été indispensables.²²⁻²⁷

4.2.3 Résultats et Discussion

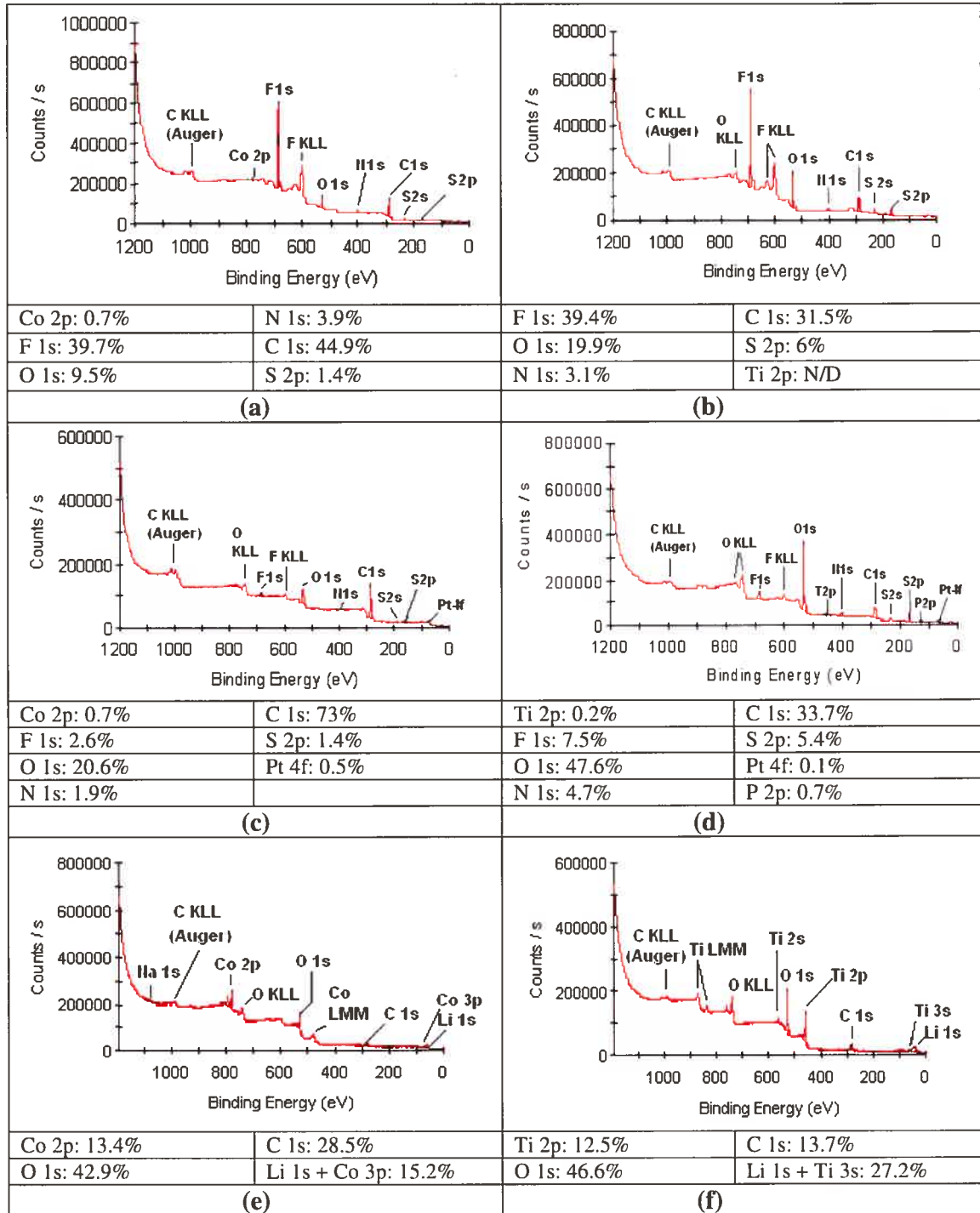


Figure 4.10 : Analyse XPS des électrodes. Spectres de survol et pourcentages atomiques relatifs des espèces: (a) cathode complète de LiCoO_2 (b) anode complète de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (c) cathode de LiCoO_2 sur grille de platine (d) anode de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sur grille de platine (e) LiCoO_2 natif (f) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ natif.

La Figure 4.10 présente les spectres de survol XPS des différentes cathodes et anodes analysées. On constate que, pour la cathode et l'anode complètes (Figure 4.10 (a) et (b)), sur environ les 5 premiers nanomètres de la surface analysée, les éléments qui se partagent les proportions les plus importantes sont le carbone et le fluor. Ceci indique que des espèces carbonées et fluorées sont majoritaires à la surface. Il faut rappeler que lors de la préparation de ces échantillons, le LiCoO_2 et le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sont mélangés à du graphite et du polymère fluoré qui sont dispersés dans tout le matériau. Il n'est donc pas surprenant de retrouver en surface des espèces du fluor et du carbone en grande majorité. La présence d'azote et de soufre, par contre, nous porte à croire que, malgré le rinçage, des espèces découlant de l'électrolyte (sel fondu et sel de lithium) ont quand même persisté. Soulignons que le signal du cobalt est très faible (Figure 4.10 (a)) et celui du titane non détecté (Figure 4.10 (b)), sans doute à cause du fait que la surface est principalement imprégnée par les espèces mentionnées.

En ce qui a trait à la cathode et à l'anode sur grille de platine (Figure 4.10 (c) et (d)), soit sans présence du polymère fluoré liant, on constate effectivement que le signal du fluor est beaucoup moins important en proportion comparativement à celui détecté lorsqu'il y a présence de polymère fluoré, donc dans les électrodes complètes (Figure 4.10 (a) et (b)). Si le signal du carbone semble toujours majoritaire pour la cathode (Figure 4.10 (c)), c'est plutôt l'oxygène qui prend légèrement le dessus pour l'anode (Figure 4.10 (d)). Les signaux pour l'azote et le soufre, dus à l'électrolyte, sont quand même présents dans les deux cas (Figure 4.10 (c) et (d)), mais en plus faibles proportions pour la cathode (Figure 4.10 (c)). On détecte de très faibles signaux pour le cobalt et le titane, encore une fois masqués (comme dans le cas des électrodes complètes), mais dans ce cas-ci par la dispersion de graphite pour la cathode (Figure 4.10 (c)) et par, de plus, l'électrolyte pour l'anode (Figure

4.10 (d)). Cette dernière présente aussi un léger signal de contaminant phosphore que l'analyse nous a permis d'associer à des phosphates en faibles proportions (< 1%).

Pour les matériaux natifs (Figure 4.10 (e) et (f)), on retrouve les espèces attendues, mais également une certaine quantité de carbone à la surface provenant sans doute de la contamination par l'air ambiant et peut-être d'une certaine quantité de carbone provenant de traces du réactif précurseur (probablement du Li_2CO_3). Comme le LiCoO_2 et le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ n'ont pas été en contact avec l'électrolyte et/ou le liant, on note l'absence de tout élément (fluor, soufre ou azote) associé à ces derniers.

Procédons maintenant à l'analyse plus spécifique des espèces présentes. Suite à la déconvolution du signal de chaque élément détecté dans les spectres de survol, nous avons pu retrouver les proportions relatives des espèces dérivées. Considérons d'abord les cathodes.

À la Figure 4.11 se trouvent les espèces à base de cobalt. Tel qu'attendu pour LiCoO_2 , on retrouve du cobalt au degré d'oxydation III, mais également de plus faibles, mais quand même présentes, quantités de Co(II). Le ratio Co (III)/Co(II) est de 2 : 1 pour les cathodes complètes et les cathodes sur grille de platine alors qu'il est d'environ 9 : 1 pour le LiCoO_2 natif. Une bonne proportion de Co(III) serait donc réduite, après cyclage au sein des cathodes, de façon irréversible. Le plus surprenant pour les cathodes est la présence de liaisons Co-F et ce, même dans la cathode sans polymère fluoré qui n'a que l'électrolyte comme source de fluor. La présence de Co(II) et de liaisons Co-F nous porte à croire qu'il serait possible que du CoF_2 soit formé.

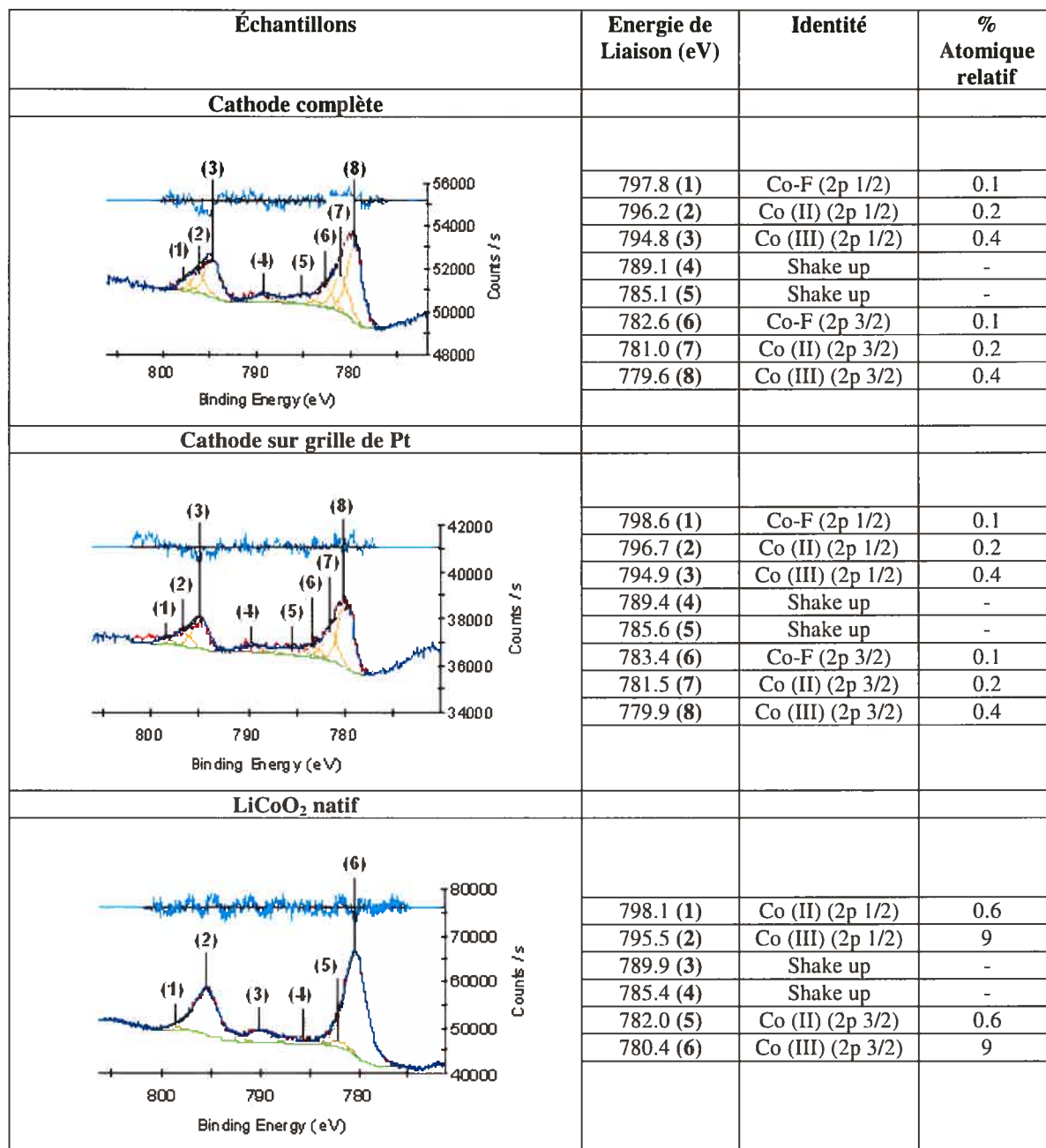


Figure 4.11: Analyse XPS des cathodes de LiCoO₂. Identification et proportions des espèces à base de cobalt.

La Figure 4.12 vient confirmer la présence de ces liaisons Co-F, suite à l'analyse du signal du fluor. On constate qu'elles sont plus abondantes pour la cathode complète qui a deux sources de fluor: le polymère et l'électrolyte (sel de lithium et sel fondu fluorés). La réaction du LiCoO_2 avec le fluor a bel et bien lieu, la source d'atomes de fluor labiles provenant soit du polymère ou soit de l'électrolyte.

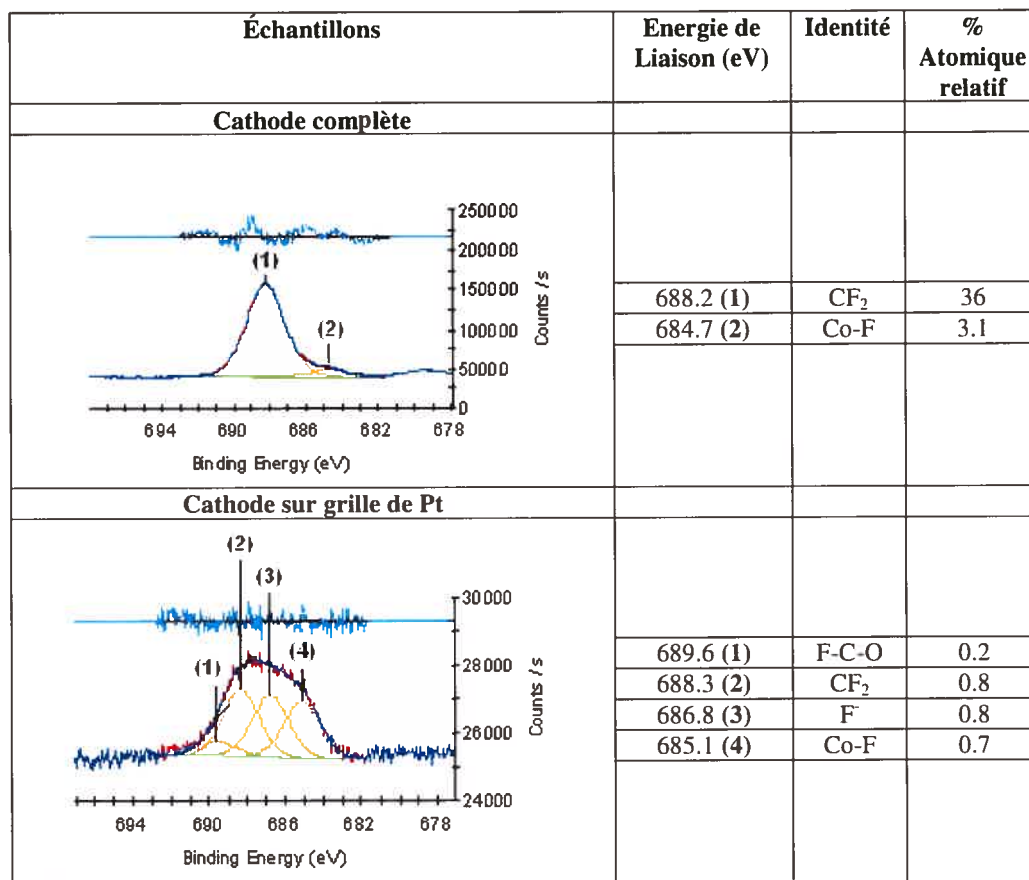


Figure 4.12: Analyse XPS des cathodes de LiCoO_2 . Identification et proportions des espèces à base de fluor.

On note, par ailleurs, la présence de liens CF_2 , plus abondants dans la cathode complète à cause de la présence du polymère, mais quand même présents dans la cathode sur grille de platine étant donné la présence du sel $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ou $\text{EMI-N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$

provenant de l'échange d'anions dans l'électrolyte. Plus surprenant, on détecte même des ions F^- (dans la cathode sur platine) qui montrent que du fluor ionique est présent dans le milieu. On retrouve ainsi des liaisons F-C-O provenant sans doute de la réaction de ces ions F^- avec des groupements C=O de la surface du graphite.

On constate, en outre, que l'énergie de liaison pour le Co-F de la cathode sur grille de platine est légèrement plus élevée que celle pour la cathode complète, fait observé également sur le signal du cobalt (Figure 4.11). On pourrait penser que les liaisons Co-F formées dans le cas de la cathode sur grille de platine proviennent principalement de la réaction des ions F^- libres détectés avec le Co. Par contre, dans le cas de la cathode complète, la liaison Co-F est formée, mais l'atome de fluor dans ce cas peut provenir du polymère liant ayant des liaisons CF_2 . Ainsi, la présence du carbone, moins électronégatif que le fluor (l'électronégativité est de 4.0 pour F contre 2.5 pour C), comme proche voisin dans cette liaison abaisserait l'énergie de liaison.

En regardant le signal de l'oxygène (Figure 4.13), on note la présence de liens C=O et C-O qui proviennent de la surface du graphite utilisé (confirmé par l'analyse, en parallèle, d'un échantillon de ce graphite), mais aussi de la contamination par le CO_2 de l'air qui s'adsorbe en surface ou par des traces de Li_2CO_3 . Ceci d'ailleurs expliquerait pourquoi on retrouve également des liens C=O dans le matériau natif $LiCoO_2$ qui, en principe, ne devrait pas contenir de carbone. On retrouve par ailleurs les espèces O-Co(II) et O-Co(III) pour les deux types de cathodes, la proportion de liaisons O-Co(III) étant plus élevée. Pour le $LiCoO_2$ natif, on détecte les espèces O-Co(II) en majorité ainsi qu'une plus faible quantité de O-Co(I), mais pas de O-Co(III). Dans le cas de la cathode sur platine, on constate la présence des liens F-C-O présents aussi sur le signal du fluor analysé précédemment (Figure 4.12). Soulignons qu'il existe aussi dans ce cas deux types de

liaisons F-X-O, X désignant un élément se situant entre les atomes d'oxygène et de fluor. Il est fort probable qu'il s'agisse de Co(II) et de Co(III) et la liaison avec ce dernier apparaîtrait avec la plus haute énergie.

Échantillons	Energie de Liaison (eV)	Identité	% Atomique relatif
Cathode complète			
	533.8 (1)	C-O	1
	532.6 (2)	C=O	2.8
	531.4 (3)	O-Co(III)	3.4
	529.3 (4)	O-Co(II)	1.4
Cathode sur grille de Pt			
	537.3 (1)	F-X-O	2.1
	536.2 (2)	F-X-O	4.1
	535.1 (3)	F-C-O	4.4
	533.6 (4)	C-O	2.3
	532.5 (5)	C=O	3.6
	531.3 (6)	O-Co(III)	3
	529.6 (7)	O-Co(II)	0.8
LiCoO₂ natif			
	532.1 (1)	C=O	16
	529.8 (2)	O-Co(II)	20
	526.8 (3)	O-Co(I)	4.9

Figure 4.13: Analyse XPS des cathodes de LiCoO₂. Identification et proportions des espèces à base d'oxygène.

Les espèces du carbone se trouvent à la Figure 4.14. En plus des liens C-C attendus, on retrouve, comme dans le cas du signal de l'oxygène (Figure 4.13), des liens C-O et C=O associés au graphite ainsi qu'à la contamination (CO_2 et traces de Li_2CO_3). En outre, on retrouve des liens O-C=O pour la cathode sur grille de platine et le LiCoO_2 natif. Pour ce dernier, on note également la présence de liaisons C-Co.

Des liaisons O=C-N sont observées par ailleurs pour les deux types de cathodes. Ceci laisse supposer qu'il y a eu réaction entre l'anion du sel fondu ($\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2$) et des C=O de surface conduisant ainsi à la formation de liaisons O=C-N. Leurs proportions prennent plus d'ampleur dans l'échantillon sur grille de platine (23% contre 3.5% pour la cathode complète) pour lequel il n'y a pas d'enrobage par le polymère liant et donc les groupements de surface, particulièrement les C=O au carbone électrophile, sont plus disponibles pour réagir avec le sel fondu. On retrouve, par ailleurs, des liaisons C-F associées au polymère (C*-C-F et C-C*-F) ou au TFSI (C-F), dans le cas de la cathode complète, et uniquement au TFSI pour la cathode sur grille de platine.

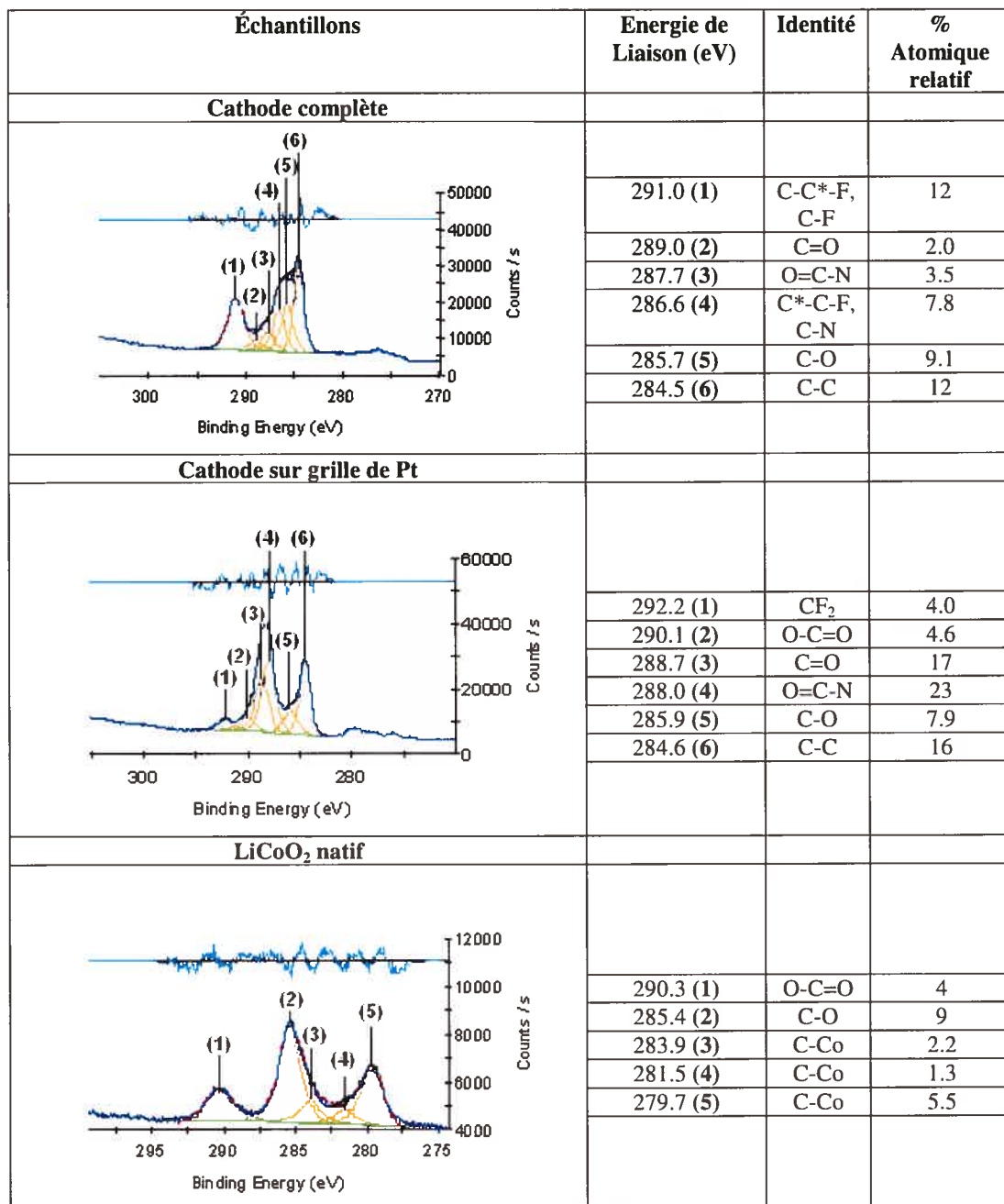


Figure 4.14: Analyse XPS des cathodes de LiCoO₂. Identification et proportions des espèces à base de carbone.

L'analyse du signal de l'azote (Figure 4.15) nous permet de constater qu'il existe plusieurs types d'atomes d'azote liés différemment. Nous ne nous sommes pas attardés à l'analyse plus détaillée. Nous savons qu'il s'agit des azotes de l'électrolyte provenant soit du sel fondu, dont le cation est un composé cyclique diazoté et l'anion le $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2$, soit du TFSI: $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$. De plus, nous avons vu sur le signal du carbone (Figure 4.14) que la principale nouvelle liaison formée avec l'azote était de type N-C=O.

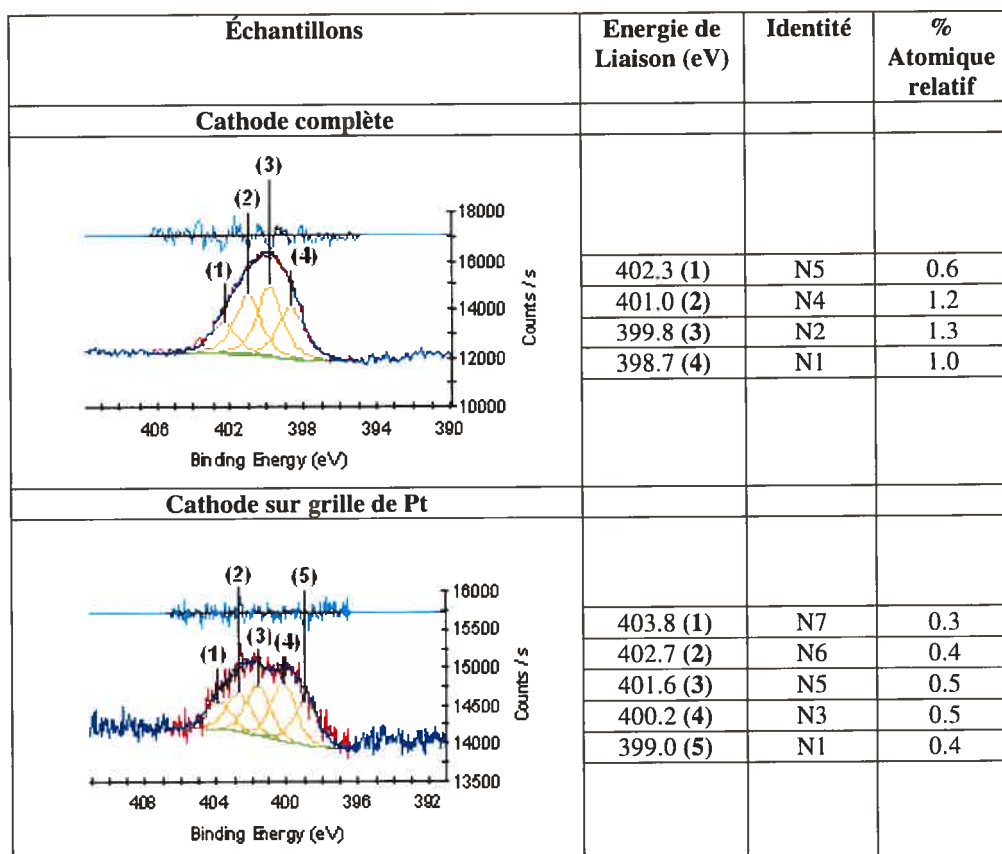


Figure 4.15: Analyse XPS des cathodes de LiCoO_2 . Identification et proportions des espèces à base d'azote.

Finalement, la Figure 4.16 regroupe les résultats de l'analyse du signal du soufre. Tel qu'attendu, on retrouve les liaisons $\text{SO}_2\text{-F}$ dues au sel fondu. On retrouve également des liaisons SO_x et SO_y associées à des stoechiométries variables en oxygène et qui peuvent provenir soit du sel fondu ou soit du LiTFSI. On retrouve aussi en très faible proportion (0.1%), la présence d'un atome de soufre ayant un environnement différent des autres, sans doute à cause de la formation d'une liaison nouvelle avec ce soufre (S5).

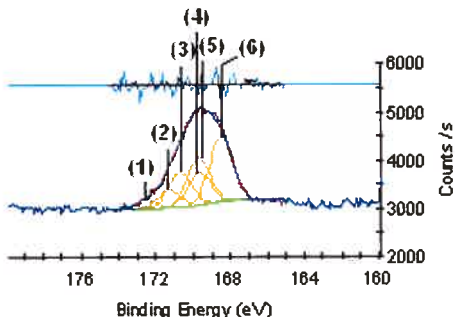
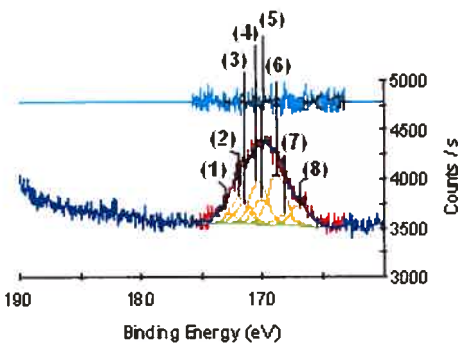
Échantillons	Energie de Liaison (eV)	Identité	% Atomique relatif
Cathode complète			
	172.4 (1)	S5 (2p 1/2)	0.1
	170.7 (3)	$\text{SO}_2\text{-F}$ (2p 1/2)	0.2
	169.6 (5)	SO_y (2p 1/2)	0.2
	171.2 (2)	S5 (2p 3/2)	0.1
	169.7 (4)	$\text{SO}_2\text{-F}$ (2p 3/2)	0.3
	168.5 (6)	SO_y (2p 3/2)	0.4
Cathode sur grille de Pt			
	173.1 (1)	S5 (2p 1/2)	0.04
	171.5 (3)	$\text{SO}_2\text{-F}$ (2p 1/2)	0.1
	170.0 (5)	SO_y (2p 1/2)	0.1
	168.1 (7)	SO_x (2p 1/2)	0.1
	171.9 (2)	S5 (2p 3/2)	0.1
	170.3 (4)	$\text{SO}_2\text{-F}$ (2p 3/2)	0.1
	168.8 (6)	SO_y (2p 3/2)	0.1
	167.0 (8)	SO_x (2p 3/2)	0.1

Figure 4.16: Analyse XPS des cathodes de LiCoO_2 . Identification et proportions des espèces à base de soufre.

En ce qui a trait aux anodes de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, l'analyse du signal du titane apparaît à la Figure 4.17. Elle nous révèle, dans le cas du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ natif, la présence de Ti(IV) tel qu'attendu. Pour l'anode sur grille de platine (rappelons que pour l'anode complète il n'a pas été possible de détecter le signal du titane dans le spectre de survol, Figure 4.10 (b)), on note la présence de liens Ti-F_x et F-Ti-O . Il est donc évident que le fluor réagit à l'anode tout comme il le fait à la cathode tel que vu précédemment (Figures 4.11 et 4.12).

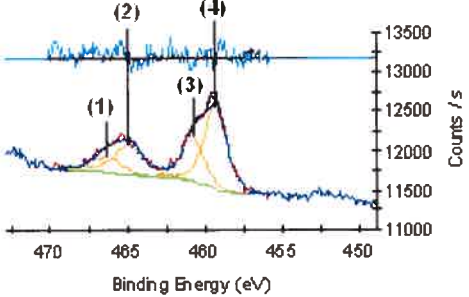
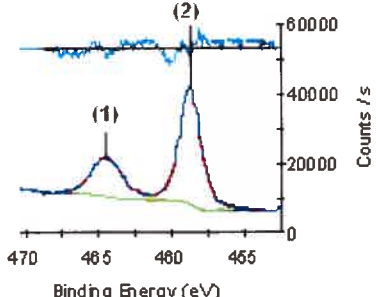
Echantillons	Energie de Liaison (eV)	Identité	% Atomique relatif
Anode complète	N/D	N/D	N/D
Anode sur grille de Pt			
	466.3 (1)	Ti-F _x (2p 1/2)	0.1
	464.8 (2)	F-Ti-O (2p 1/2)	0.2
	460.7 (3)	Ti-F _x (2p 3/2)	0.1
	459.3 (4)	F-Ti-O (2p 3/2)	0.2
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ natif			
	464.4 (1)	Ti (IV) (2p 1/2)	10
	458.8 (2)	Ti (IV) (2p 3/2)	10

Figure 4.17: Analyse XPS des anodes de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Identification et proportions des espèces à base de titane.

La présence de ces liens Ti-F est confirmée par l'analyse du signal du fluor (Figure 4.18) qui nous révèle de surcroît que l'anode complète présente une proportion relative en F^- particulièrement élevée (36 %).

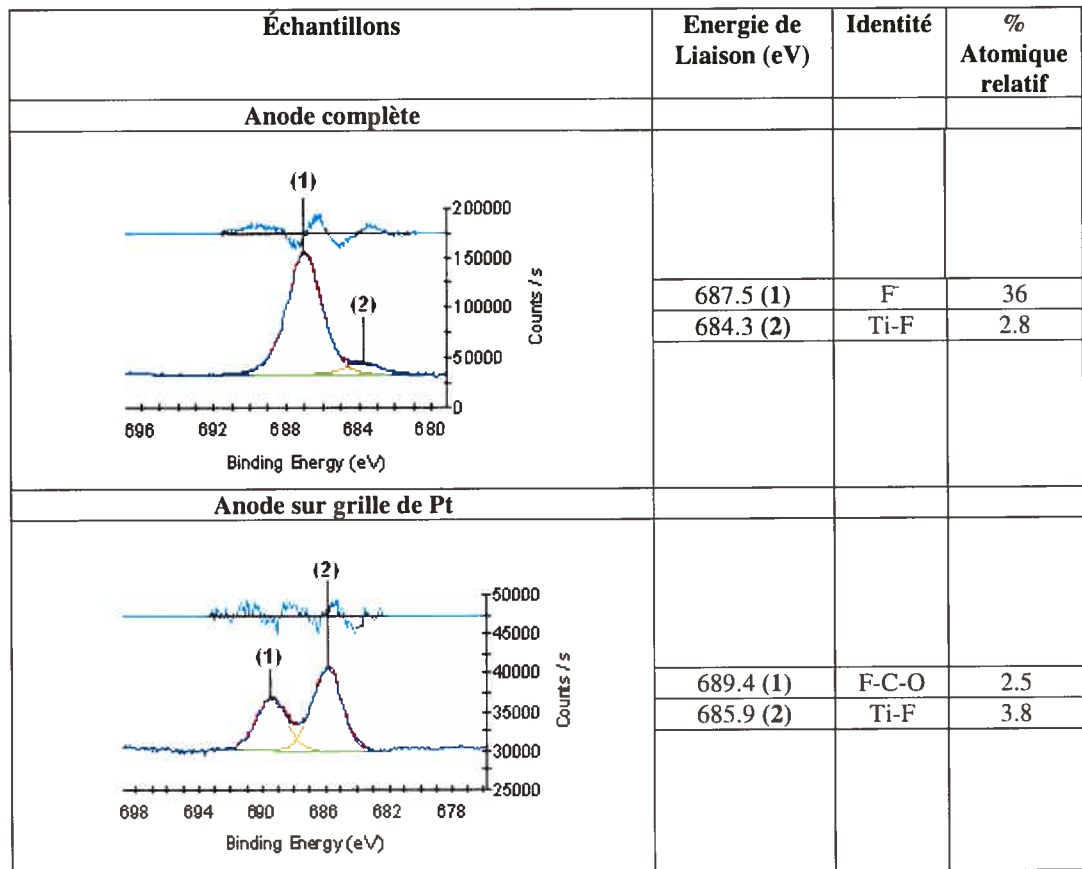


Figure 4.18: Analyse XPS des anodes de $Li_4Ti_5O_{12}$. Identification et proportions des espèces à base de fluor.

On avait également noté la présence de ces ions F^- pour la cathode sur platine (Figure 4.12), mais en plus faibles proportions relatives (0.8%). Le milieu électrolytique semble ainsi plus propice à libérer des atomes de fluor labiles à proximité de l'anode. Les liaisons Ti-F créées par la suite ont une énergie de liaison plus élevée dans le cas de l'anode sur grille de platine comparée à l'anode complète. Tel qu'évoqué pour les cathodes (Figure

4.12), dans le cas de l'anode sur grille de platine, les liaisons Ti-F formées proviennent principalement de la réaction avec des ions F⁻ libres. Pour l'anode complète, il y a la possibilité pour le polymère liant de réagir. Dans ce cas, les liaisons CF₂ du polymère supposent également la présence du carbone (moins électronégatif que le fluor) comme proche voisin de la liaison Ti-F, abaissant ainsi son énergie de liaison.

Dans le cas du signal de l'oxygène (Figure 4.19), on retrouve tel qu'attendu les liaisons Ti-O pour l'anode complète et pour le Li₄Ti₅O₁₂ natif, mais elles ne sont pas détectées pour l'anode sur grille de platine. On constate la récurrence des liens C=O et C-O de la surface. Des liens F-C-O sont aussi détectés pour l'anode sur grille de platine comme c'était le cas également du côté de la cathode (Figure 4.13).

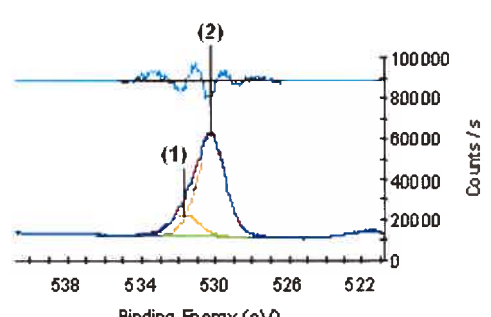
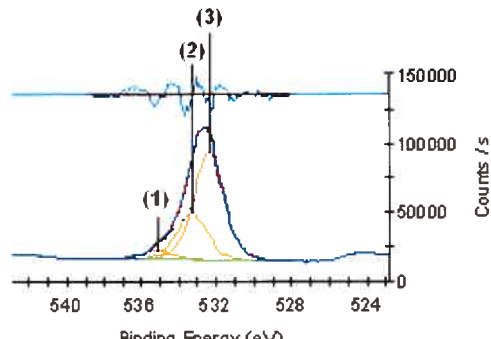
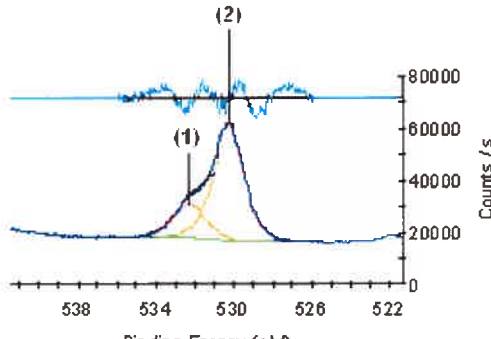
Échantillons	Energie de Liaison (eV)	Identité	% Atomique relatif
Anode complète			
	532.1 (1)	C=O	3.5
	530.7 (2)	Ti-O	17
Anode sur grille de Pt			
	535.1 (1)	F-C-O	2.6
	533.3 (2)	C-O	14
	532.4 (3)	C=O	32
Li₄Ti₅O₁₂ natif			
	532.3 (1)	C=O	8.3
	530.2 (2)	Ti-O	28

Figure 4.19: Analyse XPS des anodes de Li₄Ti₅O₁₂. Identification et proportions des espèces à base d'oxygène.

La situation est la même pour les anodes comparativement aux cathodes (Figure 4.14) en ce qui a trait au signal du carbone (Figure 4.20). Les mêmes types d'espèces du carbone sont détectées avec une fois de plus particulièrement les liaisons O=C-N formées par réaction du sel fondu avec les C=O de surface. Pour le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ natif, on constate la présence de liens Ti-C. Rappelons que des liens Co-C avaient été détectés pour le LiCoO_2 natif (Figure 4.14).

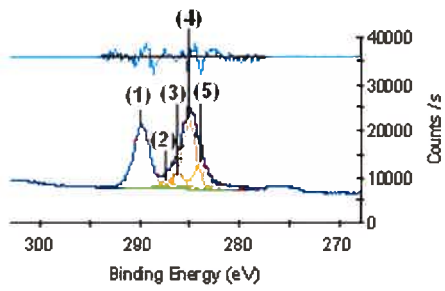
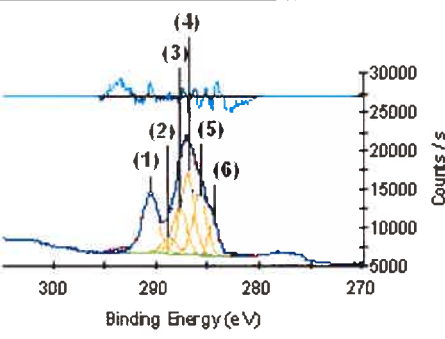
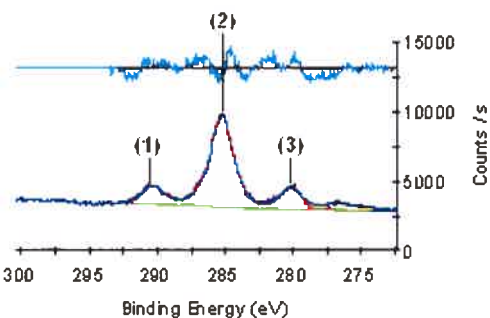
Échantillons	Energie de Liaison (eV)	Identité	% Atomique relatif
Anode complète			
	290.3 (1)	C-C*-F, C-F	12
	287.7 (2)	O=C-N	1.5
	286.7 (3)	C*-C-F, C-N	2.5
	285.6 (4)	C-O	12
	284.5 (5)	C-C	4.2
Anode sur grille de Pt			
	290.6 (1)	C-C*-F, C-F	7.4
	288.7 (2)	C=O	1.9
	287.7 (3)	O=C-N	5.3
	287.0 (4)	C*-O-C=O	9.4
	285.7 (5)	C-O	7.0
	284.5 (6)	C-C	2.7
Li₄Ti₅O₁₂ natif			
	290.3 (1)	O-C=O	2.3
	285.2 (2)	C-C	12
	280.2 (3)	Ti-C	2.7

Figure 4.20: Analyse XPS des anodes de Li₄Ti₅O₁₂. Identification et proportions des espèces à base de carbone.

Le signal de l'azote, quant à lui, est présenté à la Figure 4.21 avec les différentes catégories d'atomes d'azote associées au cation et à l'anion du sel fondu et au LiTFSI.

Échantillons	Energie de Liaison (eV)	Identité	% Atomique relatif
Anode complète			
	401.3 (1)	N4	0.3
	400.2 (2)	N3	0.7
	399.2 (3)	N2	1.2
	398.1 (4)	N1	0.8
Anode sur grille de Pt			
	403.1 (1)	N6	0.4
	402.0 (2)	N5	1.2
	400.8 (3)	N4	1.9
	399.7 (4)	N2	1.3

Figure 4.21: Analyse XPS des anodes de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Identification et proportions des espèces à base d'azote.

En dernier lieu, le signal du soufre (Figure 4.22), comme pour les cathodes (Figure 4.16), met en évidence la présence des espèces SO_x , SO_y et SO_2-F . Par contre, l'atome de soufre identifié S1 est associé ici à un environnement différent de celui qui avait été identifié S5 pour le signal du soufre des cathodes (Figure 4.16). On pourrait penser à des liaisons Ti-S dans un cas et Co-S dans l'autre.

Échantillons	Energie de Liaison (eV)	Identité	% Atomique relatif
Anode complète			
	170.1 (1)	SO_y (2p 1/2)	0.2
	169.1 (3)	SO_x (2p 1/2)	0.6
	167.4 (5)	S1 (2p 1/2)	1.4
	168.9 (2)	SO_y (2p 3/2)	0.3
	167.9 (4)	SO_x (2p 3/2)	1.1
	166.2 (6)	S1 (2p 3/2)	2.7
Anode sur grille de Pt			
	171.0 (1)	SO_2-F (2p 1/2)	1.6
	168.8 (3)	SO_x (2p 1/2)	0.1
	169.8 (2)	SO_2-F (2p 3/2)	3.1
	167.6 (4)	SO_x (2p 3/2)	0.2

Figure 4.22: Analyse XPS des anodes de $Li_4Ti_5O_{12}$. Identification et proportions des espèces à base de soufre.

Il est évident, suite à ces analyses, que le milieu électrolytique est particulièrement réactif à cause des atomes de fluor labiles du polymère, du sel fondu et du sel de lithium ainsi que de l'azote de l'anion du sel fondu. La présence d'un polymère fluoré comme enrobage et liant des électrodes semble quand même limiter l'accès de l'anion du sel fondu aux C=O de surface, mais est par contre une source de fluor supplémentaire qui favoriserait la création de davantage de liaisons Co-F et Ti-F.

Il faut souligner qu'une étude réalisée par Choi et al.¹² mentionne qu'il faut un contenu optimal en polymère liant, le plus faible possible, afin d'assurer le maintien de la capacité de piles ayant une cathode de LiCoO₂, par exemple. Peut-être peut-on faire une corrélation directe entre la quantité de polymère et la possibilité pour celui-ci de réagir? Des études réalisées par Carlo et al.²² et Shi et al.²³ mettent justement en évidence la formation de liens Ti-F lors de l'évaporation de titane métallique sur du teflon, entre autres. Selon l'étude de Carlo et al.,²² il y aurait rupture de liaisons C-F du polymère conduisant à la formation d'espèce F⁻ actives qui réagiraient ensuite avec le titane pour former du TiF₃. Notons que nous avons aussi détecté ces espèces F⁻ dans nos échantillons respectivement pour la cathode sur grille de platine (Figure 4.12) et pour l'anode complète (Figure 4.18). Cependant, nous estimons qu'une certaine proportion de liaisons CF₂ du polymère deviennent des liaisons C-F-Ti et C-F-Co. La présence du carbone comme proche voisin justifierait ainsi la baisse d'énergie de liaison observée quand on compare (Figures 4.12 et 4.18) respectivement les liaisons Ti-F et Co-F des électrodes complètes (contenant le polymère liant) et des électrodes sur grille de platine (sans polymère liant).

Même s'il apparaît très covalent et plus stable électrochimiquement (comparativement au sel fondu ou au sel de lithium), le polymère fluoré peut donc très bien réagir à la surface des électrodes compte tenu également du fait que les voltages atteints

sont assez élevés et peuvent favoriser certaines réactions. L'utilisation de polymères non-fluorés serait peut-être une alternative. Quant au sel fondu et au sel de lithium, il s'agirait d'essayer de développer de nouveaux composés plus stables. La présence du fluor dans les anions est particulièrement prisée étant donné que la faible basicité induite par l'effet électro-attracteur de cet élément²⁸ améliore la conductivité ainsi que la résistance de l'anion à l'oxydation, ce qui est crucial pour les anodes du type Li_xCoO_2 .

En ce qui a trait au choix du graphite dans la préparation de ces cathodes et anodes, plusieurs études^{8, 29} confirment que celui-ci aide au maintien de la capacité des piles. Une étude réalisée par Dominko et al.²⁹ indique que le carbone doit être particulièrement bien distribué sur les particules de cathode afin d'assurer le maintien de la capacité. Un plus faible contenu en graphite (environ 2% du poids total) serait plus favorable qu'un contenu plus élevé ($\geq 10\%$), car il permet la répartition uniforme sur toutes les particules de LiCoO_2 . Dans notre cas, les électrodes comptaient entre 10 et 20% en poids de graphite. Une alternative au carbone serait les poudres à base d'oxydes: ZrO_2 , MgO , SnO_2 , Al_2O_3 ou SiO_2 qui favoriseraient un maintien de la capacité.³⁰⁻³⁴ Un avantage d'utiliser ces poudres d'oxydes serait d'éviter les espèces C=O et C-O que l'on retrouve inévitablement sur le graphite utilisé. Une autre option serait aussi de trouver du graphite de meilleure qualité présentant moins de ces groupements de surface qui s'avèrent d'autant plus nuisibles quand ils commencent à réagir avec le sel fondu pour former des liaisons N-C=O ou F-C-O. Ces liaisons peuvent aussi apparaître à cause d'autres sources de groupements C=O, notamment la contamination par le CO_2 de l'air et par des traces de Li_2CO_3 . Garder les échantillons sous vide et obtenir des matériaux natifs de plus grande pureté serait un avantage.

D'autres hypothèses ont été formulées en ce qui a trait aux processus de dégradation conduisant à la perte de capacité dans les piles solides au lithium. La première catégorie

d'hypothèses repose sur la structure même du matériau. Selon Gabrisch et al.¹⁹, la perte de capacité serait associée à un changement de structure cristalline ou une transition de phase dans LiCoO_2 . Selon cette étude¹⁹, le LiCoO_2 synthétisé à haute température³⁵ ($> 700^\circ\text{C}$), qui est de structure hexagonale, après plusieurs cycles de charge et de décharge formerait en surface une phase spinelle cubique moins active électrochimiquement. De plus, la qualité même des cristaux de LiCoO_2 se détériorerait en surface des particules ce qui affecterait les contacts nécessaires entre ces particules pour le déplacement des électrons au sein de la cathode. En parallèle, Alcantara et al.³⁶ mentionnent que pour le LiCoO_2 synthétisé à basse température³⁵ ($< 400^\circ\text{C}$), qui est de structure cubique pseudo-spinelle, la chute rapide de capacité observée serait due à une instabilité de la structure ne contenant pas de lithium pour laquelle une séparation de phase se produit lors de la migration du cobalt de sites octaédriques à des sites tétraédriques.

En ce qui a trait à $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Kubiak et al.⁴ ont montré que les performances électrochimiques dépendent de l'existence de défauts dans le matériau. Lors de l'insertion du lithium dans $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, de structure spinelle, il se produit une transition de phase réversible qui conduit normalement à une structure type NaCl de $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Cependant, des défauts présents sur les sites octaédriques réduiraient la capacité alors que les défauts aux sites tétraédriques conduiraient à un mécanisme d'insertion irréversible. Si l'on garde à l'esprit que le principe d'une pile rechargeable de type Li-ion est justement l'insertion de lithium lors de la charge et la désinsertion lors de la décharge, la création d'une structure irréversible est bien sûr préjudiciable.

La deuxième catégorie d'hypothèses fait référence aux réactions de surface et rejoint notre étude. L'équipe de Rabou et al.,²⁰ indique que les pertes de capacité seraient

dues à la détérioration des contacts électriques entre les particules de la cathode, suite à la réaction entre LiCoO_2 et l'électrolyte à des voltages élevés. Par ailleurs, Aurbach et al.¹⁵⁻¹⁶ associent ces pertes à des phénomènes de surface qui conduisent à une augmentation de l'impédance à cause des problèmes de contact électrique entre la masse active et le collecteur de courant, comme précédemment. Les systèmes d'électrolytes utilisés dans ces deux études étaient des mélanges d'éthylène carbonate et éthyle-méthyle carbonate ou encore de propylène carbonate en présence de LiPF_6 . Malgré les différences de systèmes d'électrolytes, il reste que les réactions de surface aux électrodes sont un facteur important qui semble jouer un rôle non négligeable dans la perte de capacité des piles après un certain nombre de cycles.

4.2.4 Conclusion

Cette analyse détaillée nous a permis de mettre en évidence des phénomènes de surface dus à l'électrolyte et conduisant principalement à la formation de liaisons Co-F pour les cathodes et Ti-F pour les anodes, en plus de la création de liaisons O=C-N et F-C-O, dans les deux cas, à cause de la réaction entre l'anion du sel fondu ou des atomes F libres (provenant soit du sel fondu ou du polymère fluoré) et des C=O de surface. Nous pensons que l'incidence de ces processus de dégradation augmente avec le nombre de cycles effectués dans la pile et expliqueraient en partie les pertes de capacité observées.

Une alternative serait d'utiliser un polymère non-fluoré comme liant ainsi que des sels plus stables, ce qui limiterait la quantité d'atomes de fluor disponibles dans le milieu et susceptibles de réagir à la surface des électrodes, surtout à des voltages élevés. En ce qui a trait à la présence des groupements C=O, garder les échantillons sous vide, obtenir des matériaux natifs très purs et utiliser du graphite de haute qualité en des proportions plus

faibles (environ 2% du poids total) seraient envisageables. En outre, une substitution du graphite par des oxydes de type ZrO_2 , MgO , SnO_2 , Al_2O_3 ou SiO_2 pourrait être considérée, surtout que les essais réalisés sur ces types d'oxydes semblent indiquer que la capacité est maintenue.

4.2.5 Références

1. J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature* 414 (2004), 359.
2. M.M. Thackeray, J.O. Thomas, M.S. Whittingham, *MRS Bulletin* (2000), 39.
3. K. Zaghbi, K. Kinoshita, *J. Power Sources* 125 (2004), 214.
4. P. Kubiak, A. Garcia, M. Womes, L. Aldon, J. Olivier-Fourcade, P.-E. Lippens, J.-C. Jumas, *J. Power Sources* 119-121 (2003), 626.
5. A.N. Jansen, A.J. Kahaian, K.D. Kepler, P.A. Nelson, K. Amine, D.W. Dees, D.R. Vissers, M.M. Thackeray, *J. Power Sources* 81-82 (1999), 902.
6. Y.H. Rho, K. Kanamura, M. Fujisaki, J.-I. Hamagami, S.-I. Suda, T. Umegaki, *Solid State Ionics* 151 (2002), 151.
7. A. Du Pasquier, I. Plitz, S. Menocal, G. Amatucci, *J. Power Sources* 115 (2003), 171.
8. A. Guerfi, S. Sévigny, M. Lagacé, P. Hovington, K. Kinoshita, K. Zaghbi, *J. Power Sources* 119-121 (2003), 88.
9. K. Zaghbi, M. Simoneau, M. Armand, M. Gauthier, *J. Power Sources* 81-82 (1999), 300.
10. T. Brousse, P. Fragnaud, R. Marchand, D.M. Schleich, O. Bohnke, K. West, *J. Power Sources* 68 (1997), 412.
11. P.P. Prosini, R. Mancini, L. Petrucci, V. Contini, P. Villano, *Solid State Ionics* 144 (2001), 185.
12. N.-S. Choi, Y.-G. Lee, J.-K. Park, *J. Power Sources* 112 (2002), 61.
13. J. Kyokane, K. Shima, H. Sawada, H. Ueda, K. Saito, *Thin Solid Films* 438-439 (2003), 257.

14. H.-C. Shiao, D. Chua, H.-P. Lin, S. Slane, M. Salomon, J. Power Sources 87 (2000), 167.
15. D. Aurbach, B. Markovsky, A. Rodkin, M. Cojocar, E. Levi, H.-J. Kim, Electrochimica Acta 00 (2002), 1.
16. D. Aurbach, B. Markovsky, A. Rodkin, E. Levi, Y.S. Cohen, H.-J. Kim, M. Schmidt, Electrochimica Acta 47 (2002), 4291.
17. M. Broussely, S. Herreyre, P. Biensan, P. Kasztejna, K. Nechev, R.J. Staniewicz, J. Power Sources 97-98 (2001), 13.
18. S.S. Choi, H.S. Lim, J. Power Sources 111 (2002), 130.
19. H. Gabrisch, R. Yazami, B. Fultz, J. Power Sources 119-121 (2003), 674.
20. L.P.L.M. Rabou, A. Roskam, J. Power Sources 54 (1995), 316.
21. M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, J. Garche, J. Power Sources 127 (2004), 58.
22. S.R. Carlo, C.C. Perry, J. Torres, A.J. Wagner, C. Vecitis, D.H. Fairbrother, Appl. Surf. Sci. 195 (2002), 93.
23. M.K. Shi, B. Lamontagne, A. Selmani, L. Martinu, E. Sacher, M.R. Wertheimer, A. Yelon, J. Vac. Sci. Technol. A 12 (1994), 807.
24. C. Mousty-Desbuquoit, J. Riga, J.J. Verbist, Inorg. Chem. 26 (1987), 1212.
25. C.A. Chang, Y.K. Kim, A.G. Schrott, J. Vac. Sci. Technol. A 8 (1990), 3304.
26. J.C. Carver, G.K. Schweitzer, J. Chem. Phys. 57 (1972), 973.
27. T. J. Chuang, C.R. Brundle, D.W. Rice, Surface Science 59 (1976), 413.
28. W. Linert, A. Camard, M. Armand, C. Michot, Coordination Chemistry Reviews 226 (2002), 137.
29. R. Dominko, M. Gaberscek, J. Drogenik, M. Bele, S. Pejovnik, J. Jamnik, J. Power Sources 119-121 (2003), 770.
30. Z. Chen, J.R. Dahn, Electrochimica Acta 49 (2004), 1079.
31. H.-J. Kweon, J.-J. Park, Seo J.W., K. GeunBae, B. Jung, H.S. Lim, J. Power Sources 126 (2004), 156.
32. S. Oh, J.K. Lee, D. Byun, W.I. Cho, B.W. Cho, J. Power Sources 132 (2004), 249.

33. Z. Wang, L. Liu, L. Chen, X. Huang, *Solid State Ionics* 148 (2002), 335.
34. H. Zhao, L. Gao, W. Qiu, X. Zhang, *J. Power Sources* 132 (2004), 195.
35. E. Antolini, *Solid State Ionics* 170 (2004), 159.
36. R. Alcantara, P. Lavela, J.L. Tirado, E. Zhecheva, R. Stoyanova, *J. Electroanalytical Chemistry* 454 (1998), 173.

Chapitre 5

Matériaux hybrides : Confinement du poly(oxyéthylène) dans des nanotubes d'oxyde de titane

5.1-Threading Polymer into Nanotubes: Evidence of Poly(ethylene oxide) Inclusion in Titanium Oxide[†]

Maritza Volel* and Michel Armand

International Laboratory on Electroactive Materials, CNRS-UMR 2289, Université de Montréal, C.P. 6128, Succursale Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3J7, Canada

Wladimir Gorecki

Laboratoire de Spectrométrie Physique, Université Joseph Fourier, 140 Avenue de la Physique, B.P 87, 38402 Saint Martin d'Hères, France

Marie-Louise Saboungi

Centre de Recherche sur la Matière Divisée, CNRS-UMR 6619, 1B rue de la Férollerie, 45071 Orléans, Cedex 2, France

[†] Reproduced with permission from *Chemistry of Materials*, 2005, 17, 2028-2033. Copyright: American Chemical Society, 2005.

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: [REDACTED]

5.1.1 Abstract

We introduce novel materials consisting of hydrated titanium oxide nanotubes filled with poly(ethylene oxide) (PEO) via a simple synthesis route. MAS NMR, TEM, TGA, PAS-FTIR, and ATR-FTIR measurements provide clear evidence of polymer inclusion in these nanotubes. PEO has been widely studied in the field of solid-state electrolytes, and its behavior in this confined environment shows unusual properties: faster relaxation times (as seen by PFGSE-NMR) and absence of transitions in DSC data, two criteria that hint of a potential enhancement of segmental mobility controlling ion diffusion. Conversely, the polymer serves as an efficient template when the inclusion compound is pyrolyzed to yield well-defined TiO₂ nanorods.

5.1.2 Introduction

Much interest has been aroused recently in the scientific community at large for the use of hybrid organic-inorganic materials,¹ for example, for catalysis, chiral synthesis, or enhancing optoelectronic properties.²⁻⁴ Concurrently, several studies have been carried out on carbon-polymer⁵⁻⁶ and intercalated⁷⁻⁹ or dispersed polymer-clay composites to improve mechanical,¹⁰⁻¹¹ thermal, and transport properties.¹²⁻¹⁵

More specifically, the structure and dynamics of polymers in a confined environment¹⁶⁻¹⁷ have shown that confinement constitutes an attractive approach to further the understanding and control of thermal properties such as the glass transition¹⁸⁻¹⁹ and melting, which are closely coupled to transport properties²⁰⁻²¹ in these systems. Moreover, in the fast growing field of solid-state lithium batteries, transfer phenomena²²⁻²³ at the polymer/electrode interface are often factors limiting either fluxes or lifetimes.

As a first approach to modeling this electrolyte/electrode interface on the nanoscale, we synthesized novel hybrid materials consisting of poly(ethylene oxide) (PEO) confined in the recently reported hydrated titanium oxide ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, trititanate) nanotubes.²⁴⁻²⁷ We carried both in situ and ex situ generation of the hybrids: either by allowing the polymer to be wrapped by the tubes while they are being formed in aqueous medium (the nanotubes are believed to be generated by a scrolling of the titanium oxide planes),²⁶⁻²⁷ or by contacting already synthesized empty tubes with a solution of the polymer. Both approaches were successful as confirmed by TEM, TGA, MAS NMR, PAS-FTIR, and ATR-FTIR analysis. We also addressed the dynamics of these systems through DSC and PFGSE-NMR studies. The measurement of the decay curves with T_1 (spin-lattice) and T_2 (spin-spin) relaxation time constants for the bulk and the confined polymers allowed us to compare the respective time scales of these dynamics.

5.1.3 Experimental Section

SYNTHESIS. TiF_4 99.9% (Aldrich) was used as the titanium oxide precursor. A 0.04 M aqueous solution of TiF_4 was prepared. The pH of the as-prepared solution was around 1.9, an adequate pH for the homogeneous precipitation of anatase TiO_2 at 60 °C.²⁸ 100 mL of this solution was poured into a series of sealed Teflon vials containing various amounts of PEO (M_w 5×10^6 , Aldrich) to give weight percents of PEO to TiF_4 of 0% (blank sample), 10%, 20%, and 30%. The PEO-containing samples were allowed to become homogeneous by a complete dissolution of the PEO in the TiF_4 aqueous solutions at room temperature. All samples were then placed into an oven at 60°C for 24h for precipitation of plain TiO_2 and TiO_2 -PEO hybrids to occur. The precipitated TiO_2 was in the form of anatase as

confirmed by X-Ray diffraction analysis. The titanium oxide nanotubes were generated by following the procedure described by Kasuga and co-workers.²⁴ A 10 M aqueous NaOH (pellets from Aldrich) solution was poured onto a few milligrams of the respective plain TiO₂ and TiO₂-PEO hybrids inside a homemade assembly consisting of a sealed Teflon vial slid into a sealed stainless steel vessel. The whole system was then heated at 110 °C for 24h. After cooling to room temperature, the generated plain nanotubes and the respective PEO hybrids (resulting from the resistance of PEO to these highly basic conditions) were isolated by centrifuging at 7000 rpm for 15 min. A series of washings with water each followed by centrifuging and isolating were made until a neutral pH was reached. The compounds were then finally rinsed with methanol (Aldrich), isolated, and dried at 60 °C for 24 h.

For the ex-situ generation of a hybrid, a few milligrams of plain nanotubes were placed into an aqueous homogeneous gel of PEO (5×10^6) consisting of 0.5 g of PEO dissolved in 100 mL of water. The nanotubes were dispersed in the gel by placing the mixture in an ultrasonic bath for 30 min. The system was then allowed to rest for 48 h for the PEO to impregnate the nanotubes. The hybrid was then isolated after centrifuging and rinsing three times with water and one time with methanol. The compound was finally dried at 60 °C for 24 h.

TEM. All samples were imaged with a Philips CM-20 transmission electron microscope equipped with a LaB₆ crystal for electron generation. A few milligrams of each sample were suspended in methanol, and the solution was dispersed by sonication for 5 min. A drop of this solution was then placed on a TEM grid (copper grid covered by electric arc-

deposited carbon) and allowed to dry in air under a lamp. For image acquisition, the applied voltage was set between 80 and 200 kV.

MAS NMR. A Bruker DSX-300 solid-state nuclear magnetic resonance spectrometer operating at 7 T was used. ^1H (resonance frequency: 300.18 MHz) solid-state NMR spectra consisting of at least 8000 points and four co-added scans within a spectral window of 10 kHz were acquired for each sample. A Bloch decay experiment with magic angle spinning (magic angle, 54.7° ; spin rate, 12 kHz), with an impulse of 90° for 4.5 μs , was performed.

PAS-FTIR. We used a Bio-Rad FTS 6000 spectrometer equipped with a ceramic IR source and a photoacoustic detector. For each sample, a spectrum consisting of 128 co-added scans with a resolution of 4 cm^{-1} was acquired in the rapid scan mode with a speed of 2.5 kHz. A background done on carbon black under the same conditions was subtracted from the spectra.

ATR-FTIR. Each spectrum was acquired on a Nicolet Nexus 870 spectrometer equipped with an attenuated total reflectance cell (ATR Smart ARK accessory) with a ZnSe window, a XT-KBr beam splitter and a DTGS-TEC detector. The samples were placed directly on the ZnSe window, and the spectra were recorded with a resolution of 4 cm^{-1} and averaged over 128 scans from which a background was subtracted. The spectra were Fourier transformed and processed with a Happ-Genzel apodization function and a Mertz phase correction.

DSC/TGA. A Pyris 1 Perkin-Elmer differential scanning calorimeter was used. Each sample (~2.5 mg) was crimp-sealed in an aluminum pan and scanned at 5 °C/min from 20 to 120 °C. The melt was then quenched at 500 °C/min from 120°C to –150°C, and a second scan was then done at 5 °C/min from –150 to 120 °C. TGA analysis was carried out by a Perkin-Elmer TGA 7 thermogravimetric analyzer. Each sample (~2.5-6 mg) was placed in a platinum pan and heated in a furnace under nitrogen flow between 20°C and 800 °C at a rate of 10 °C/min.

PFGE-NMR. A homemade spectrometer equipped with a superconducting coil providing a direct magnetic field of 6.6 T was used. For the blank PEO samples, we applied a pulsed magnetic field gradient technique (PMFG) with spin echo (SE) using the pulse sequence ($\pi/2$, τ , π) described by Stejskal and Tanner.²⁹ The ^1H free induction decay (FID) curve in the XY plane, due to transverse (or spin-spin) relaxation with a characteristic time (T_2), was reconstructed by measuring the amplitude of the echo signal for different τ values at a temperature of 360 K. The measured echo amplitude ($A(2\tau)$), for each τ value, was normalized to the maximum intensity at $\tau = 0$. Due to the high crystallinity of the hybrid samples, no echo signal was observed. In those cases, the free induction decay curve was directly generated by applying a $\pi/2$ pulse and allowing the magnetic moments to relax over time.

The longitudinal (or spin-lattice) relaxation time (T_1) was estimated by applying a (π , τ , $\pi/2$) sequence and measuring the magnetization on the Z axis (M_z) for different τ values. The decay of $M_0 - M_z$ as a function of τ is proportional to T_1 , M_0 being the

measured magnetization for $\tau = 1$ s. More details on these types of measurements can be found elsewhere.³⁰

5.1.4 Results and Discussion

By examining Figure 5.1, we can tell from the morphologies of plain trititanate nanotubes (Figure 5.1a) as compared to those prepared in the presence of various amounts of polymer (Figure 5.1b-e) that the polymer has a marked influence on the titanium oxide structure. In the case of pristine trititanate, the tubular structure is well defined, whereas in the presence of PEO, folding of the titanium oxide scroll is incomplete in some areas.

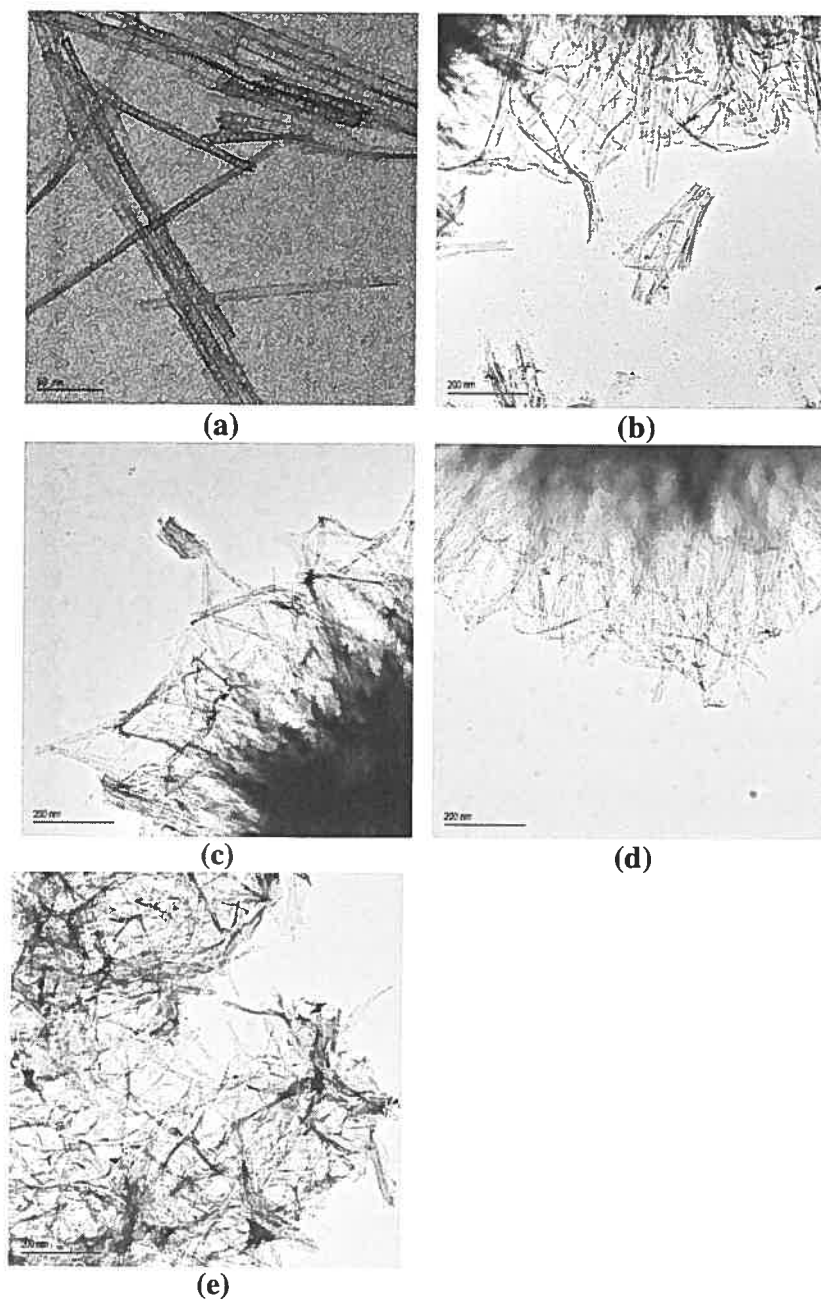


Figure 5.1: TEM images of the samples: (a) plain titanium oxide nanotubes, (b) 10% PEO, (c) 20% PEO, (d) 30% PEO, and (e) X PEO.

Proton MAS NMR data (Figure 5.2) revealed the presence of two types of protons: hydroxyl protons associated with the oxide surface of the trititanate structure,²⁷ and aliphatic protons from PEO. In fact, the polymer can provide strong hydrogen bonding between ether oxygens and acidic surface protons of the trititanate structure. Water, if present, is believed to be confined but to exchange rapidly with the hydroxyl protons and be part of the broad “inorganic” protons peak. We suggest that during synthesis (see Experimental Section) PEO bonds to the initially formed trititanate sheets (during the thermal treatment in the presence of the strong base), which in turn confine the polymer to the medullar space when the scrolling process²⁶ takes place, leading to a multiwalled tube.²⁷

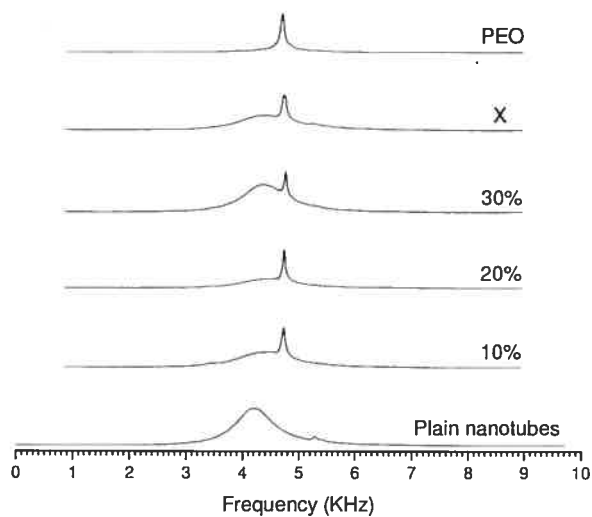


Figure 5.2: MAS NMR of the hybrid PEO-titanium oxide samples versus PEO and plain nanotubes.

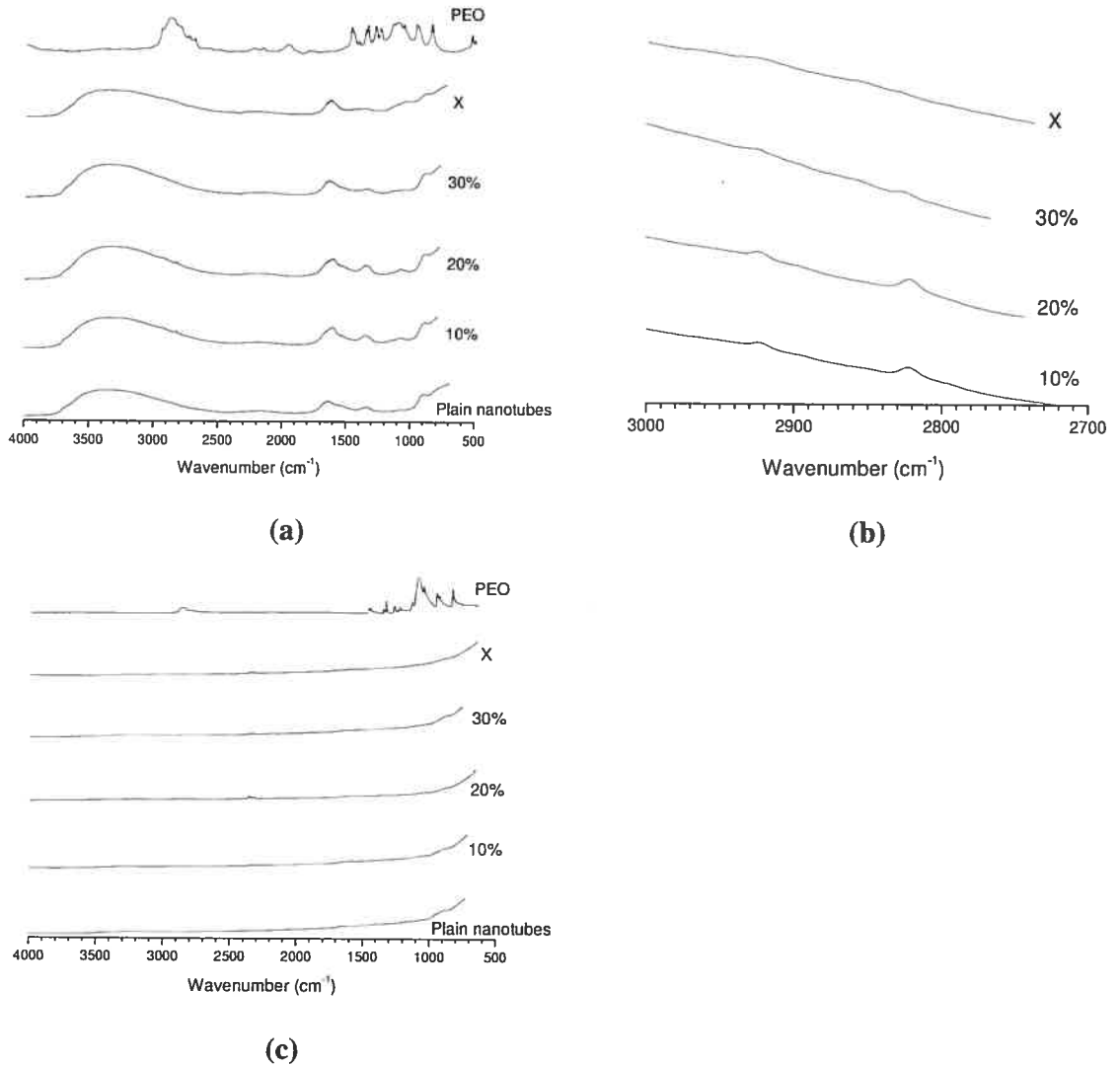


Figure 5.3: PAS-FTIR of (a) hybrid PEO-titanium oxide samples versus PEO and plain nanotubes; (b) hybrid samples, zoom in of a specific spectral region; and (c) ATR-FTIR spectra of all samples.

PAS-FTIR spectra (Figure 5.3a) show the O-H stretching mode around 3400 cm^{-1} for all compounds. Around 1650 cm^{-1} it is also possible to see H-O-H bending modes that confirm the hydrogen bonding in the structures and/or water. PEO has been reported to form a stable complex with water involving 3 molecules of water per ethylene oxide unit.³¹ Bands for plain PEO are barely apparent for the hybrid samples, corroborating the idea that PEO is trapped inside the tube scroll. By zooming in the region between 2700 and 3000 cm^{-1} (Figure 5.3b), it is possible to see for the hybrid compounds the C-H (from the aliphatic CH_2 in the ethylene oxide units) symmetric and asymmetric stretch modes, at 2850 and 2920 cm^{-1} respectively. These bands are similar to those observed, for instance, in self-assembled monolayers.³² These C-H stretch modes are less pronounced for the sample designated as X, which was brought into contact with PEO after the synthesis of empty trititanate tubes. We hypothesize that the PEO is only allowed to enter the hollow center of the scroll as evidenced by the surface-sensitive ATR-FTIR spectra where no bands could be detected for PEO at the surface of the hybrid samples (Figure 5.3c). For the in-situ preparation, higher contents of imperfect scrolling regions leave more “IR accessible” PEO as detected by bulk-sensitive PAS-FTIR. PEO is unlikely to intercalate between the layers of $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Although reminiscent of the clay structures with intercalated polyethers,⁷⁻⁹ the density of OH groups in the interlayer space (0.78 nm) is much higher, implying strong plane-to-plane hydrogen bonding.²⁷ The trititanate is not known to form adducts from propping up the layers.

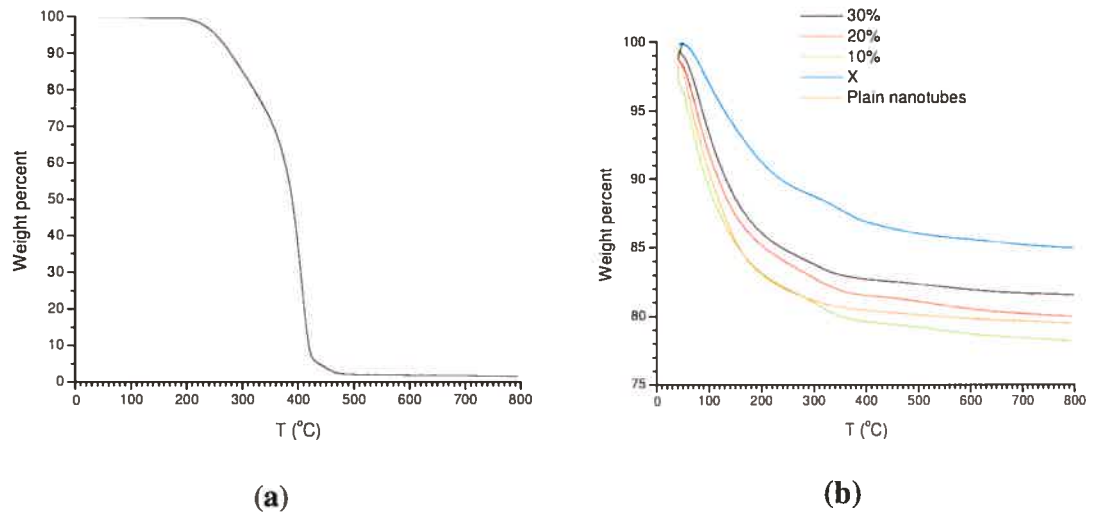


Figure 5.4: TGA of (a) PEO and (b) hybrid PEO-titanium oxide and plain nanotubes.

TGA data (Figure 5.4) show that PEO is totally decomposed into volatile components around 400°C (Figure 5.4a). On the other hand, the dehydration of $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ to give TiO_2 corresponds to ~7 % weight loss. The pristine nanotubes lose ~21 %, and thus 14 % is accountable for water, tightly held in the tubes, whose loss occurs concomitantly with the $2\text{OH}_{\text{surface}} \Rightarrow \text{O}_{\text{surface}} + \text{H}_2\text{O}$ condensation reaction. As can be seen, the amount of polymer present initially for the in-situ procedure does influence the weight loss, but not proportionally. When the polymer replaces the “pipe” water, it is now possible to see a knee between 300 and 350 °C (Figure 5.4b). This change in regime is likely due to an accelerated polymer fragmentation, catalyzed by the surface OH groups, becoming increasingly acidic with dehydration and temperature. Ethers are known for their sensitivity to depolymerization via oxonium formation. Dioxane is the main product formed from PEO. The global weight loss tendency seems to be less pronounced for the samples containing increased amounts of polymer. The fact that PEO can allow hydrogen bonding favors water retention, leading to a more gradual water weight loss. In the case of tubes containing less polymer, more water molecules can be incorporated into the tubes, and at the same time this water is free to evaporate, so that a steeper water weight loss occurs.

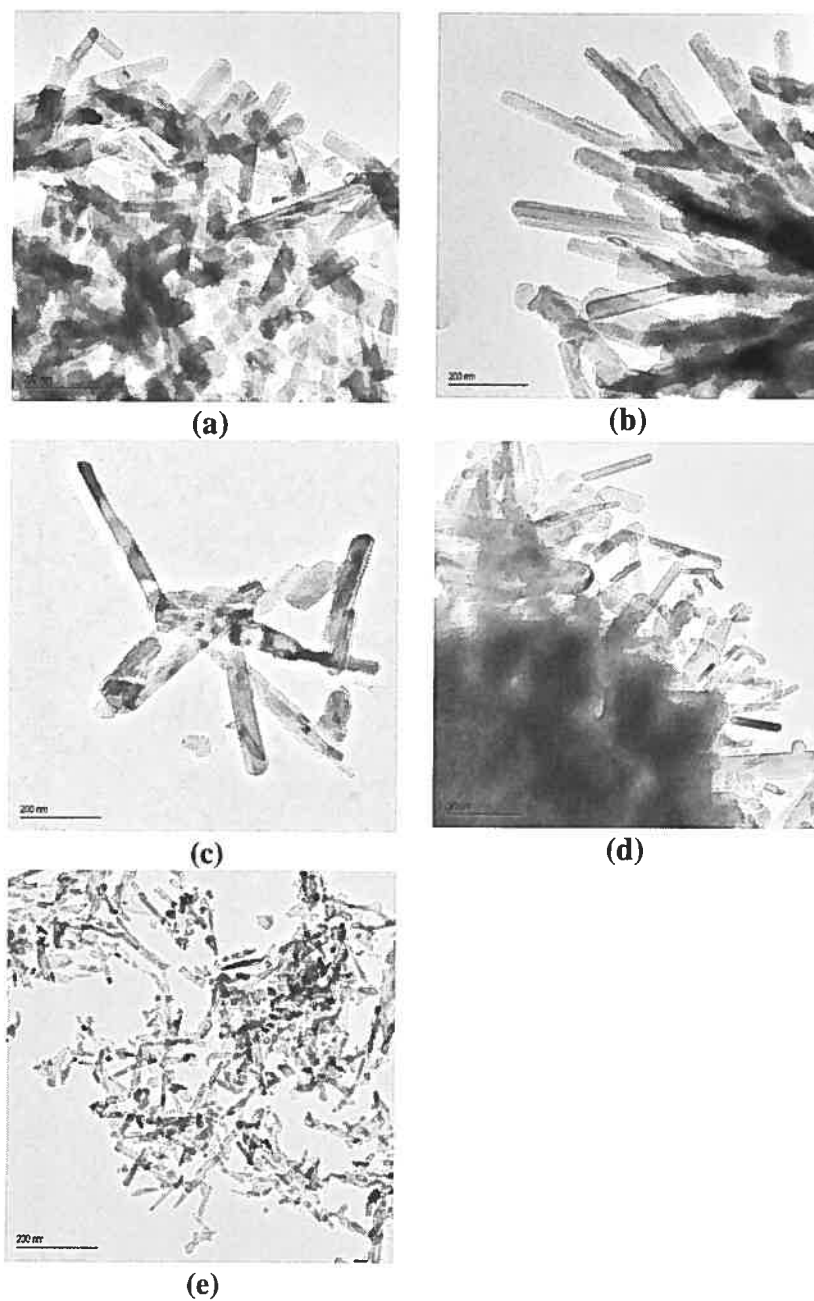


Figure 5.5: TEM images of the samples after TGA up to 800 °C: (a) plain titanium oxide nanotubes, (b) 10% PEO, (c) 20% PEO, (d) 30% PEO, and (e) X PEO.

Interestingly, TEM analysis of the samples after TGA up to 800 °C reveals new morphologies (Figure 5.5). The nanotubes of Figure 5.1 are now converted into TiO₂ compact nanorods (Figure 5.5), except for the ex-situ hybrid that generates disrupted structures. Surprisingly, for the incompletely folded structures observed in the in-situ samples (Figure 5.1b-d), the final shape is a rodlike feature (Figure 5.5b-d), implying that the polymer strands act as a transient template to allow the dehydration process to maintain the initial aspect ratio of perfectly scrolled empty tubes. For the ex-situ sample, containing less incompletely folded regions, it is more difficult for the polymer degradation products to escape, resulting in bursting. The imperfect tubes obtained from the in-situ synthesis are more permeable and thus allow the volatile products to escape progressively. This is, to our knowledge, the first report of titania nanorod synthesis³³⁻³⁷ from nanotubes, using a polymer template that affects the transformation. The TiO₂ nanorods could be of interest for light harvesting³⁸ and are susceptible to be topochemically transformed into the well-known electrode material Li₄Ti₅O₁₂³⁹ by reaction with LiOH or Li₂CO₃ and subsequent heating to high temperatures for several hours.

From the DSC data, no transitions, due to a confinement¹⁶⁻²¹ of the polymer, could be observed. However, the very small size of the samples (~2.5 mg) is borderline in terms of detection limit, and the polymer content of our samples (up to 30%) is small as opposed to the case of oxide additives dispersed in polymers¹⁵ where the polymer makes at least 80% w/w of the sample.

To further investigate the confinement effect, we turned to NMR, and more specifically to the proton PFGSE-NMR measurements of relaxation times. As a first approach, we measured the ¹H decay curves, with T₁ (spin-lattice) and T₂ (spin-spin) time

constants, for plain PEO and the in-situ generated hybrids (Figures 5.6 and 5.7). From Figure 5.6, it is possible to see that the free induction decay (FID) curve for free PEO (Figure 5.6a) drops to zero following an exponential decay over a time scale in the range of 20 ms, whereas for the confined samples (Figure 5.6b) the scale drop is in the range of 500 μ s. Roughly, the relaxation dynamics in the confined samples are about 40 times faster than for the free PEO. Moreover, the free induction decay is faster for the sample containing 30% weight PEO, and then in increasing order of time, we find the 20% and 10% weight samples. Intuitively, we would expect the opposite because more polymer means less possible confinement by the titanium oxide matrix. One explanation for this behavior could be that the less polymer introduced in the sample, the smaller the population of polymer molecules in each tube; therefore, each polymer molecule is more likely to be able to move freely as compared to the other case (more polymer) where it would be sterically hindered by its neighbors thus leading to faster relaxation times.

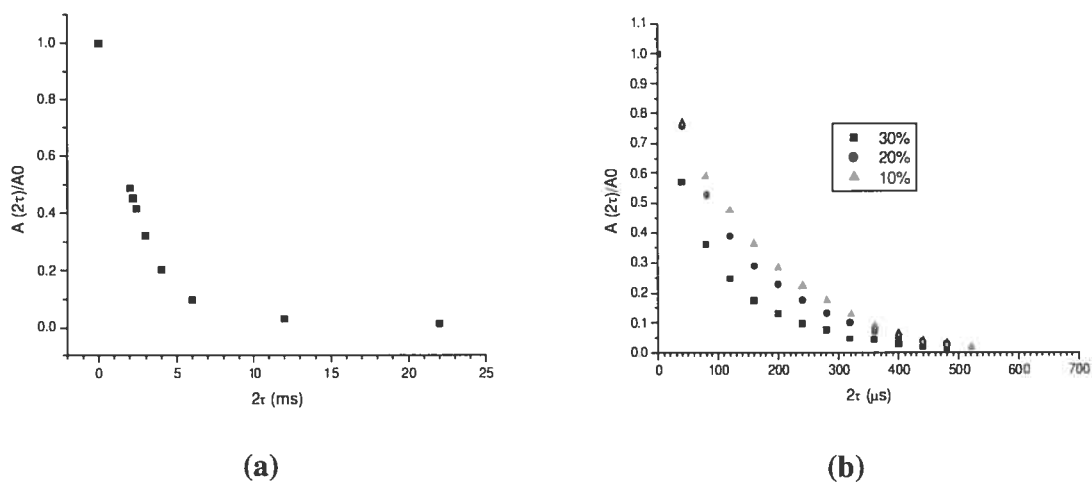


Figure 5.6: ^1H free induction decay, with a time constant T_2 , as measured by PFGSE-NMR for: (a) plain PEO and (b) hybrid PEO-titanium oxide nanotubes.

We see likely a maximum effect on the chain dynamics at 30%, probably a tradeoff between the confinement by more polymer neighbors (causing faster chain dynamics) and the strong interactions of the polymer with the surface TiOH.

The magnetization decay along the Z axis (Figure 5.7) shows again slower relaxation processes for the free PEO (Figure 5.7a) as compared to the confined samples (Figure 5.7b), roughly by a factor of 4 on the time scale. A similar tendency to the FID curves (Figure 5.6b) is observed for the magnetization decay as a function of polymer concentration (Figure 5.7b).

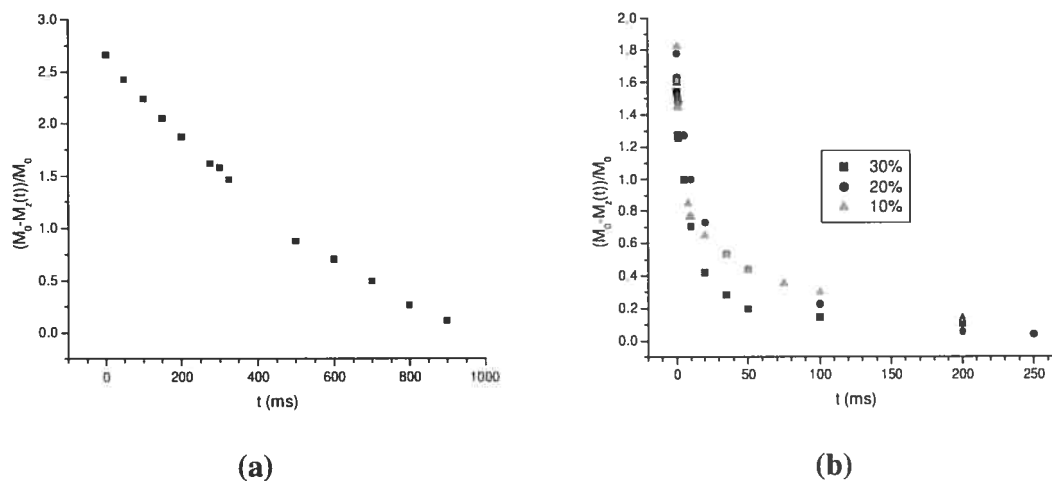


Figure 5.7: ^1H magnetization decay, with a time constant T_1 , as measured by PFGSE-NMR for: (a) plain PEO and (b) hybrid PEO-titanium oxide nanotubes.

One interesting phenomenon is that it is possible to see that the exponential decays have two regimes or, more accurately, a distribution between two extremes: the first one is a drastic drop before 10 ms and the second one a smooth decay over 240 ms. We attribute the slower regime to the amount of polymer away from the surface (i.e., closer to the center of the tube cavity), where it is confined but with dipolar interactions from its neighbors that

are weaker to those that are experienced by the amount of polymer that is chemisorbed via hydrogen bonds on the inner walls of the tubes. The faster regime is therefore associated with the latter that is expected to be relatively immobile (except for local segmental and/or rotational dynamics), leading to a faster decay of the magnetization along the Z axis.

5.1.5 Conclusions

Successful confinement of PEO into a titanium oxide matrix was achieved. To our knowledge, this is the first time that polymers are thread into nanotubes. The fact that the polymer can enter the already scrolled trititanate indicates a strong affinity between the ether oxygens and the OH groups lining the inner cavity. The confined polymer presents faster relaxation dynamics than the bulk material. If this system is viewed as a nanoscale mimic of the electrode/polymer electrolyte interface (as found in lithium batteries), the faster relaxation dynamics implies faster local segmental and/or rotational polymer motions and would favor enhanced ionic transport.⁴⁰ The effect seems to be larger than the “inverse” configuration in which ceramic nanoparticles are dispersed in a PEO matrix.^{12, 15,}
⁴¹ Our findings may eventually translate into practical improvements of the transfer kinetics at this poorly mastered electrode/electrolyte interface. Also, the transformation from nanotubes to nanorods only in the presence of the polymer is novel and, although not fully understood, significant for designing new nanomaterials. Further work will emphasize neutron studies to probe the improvement on structure and kinetics, thus obtained, and NMR studies following lithium salt complexing with the confined PEO.⁴²⁻⁴³

5.1.6 Acknowledgment

We are grateful to the French government, through Madame Dominique Sotteau from the General Consulate of France in Montréal, for providing an EGIDE scholarship to M.V. for experiments at the Centre de Recherche sur la Matière Divisée in Orléans and at the Université Joseph Fourier in Grenoble. Special thanks are due to Dr. Cédric Malveau for MAS NMR experiments. The work in France was supported by a special grant from the Region Centre, Orléans.

5.1.7 References

1. Langley, P. J. & Hulliger, J. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 279-291.
2. Chen, W.-C., Lee, S.-J., Lee, L.-H. & Lin, J.-L. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2999-3003.
3. Wang, B., Xi, H.-A., Yin, J., Qian, X.-F. & Zhu, Z.-K. *Synth. Met.* **2003**, *139*, 187-190.
4. Zhang, J., Wang, B., Ju, X., Liu, T. & Hu, T. *Polymer* **2001**, *42*, 3697-3702.
5. Céspedes, F. & Alegret, S. *Trends Anal. Chem.* **2000**, *19*, 276-285.
6. Dai, L., He, P. & Li, S. *Nanotechnology* **2003**, *14*, 1081-1097.
7. Lemmon, J. P., Wu, J., Oriakhi, C. & Lerner, M. M. *Electrochim. Acta* **1995**, *40*, 2245-2249.
8. Krishnamoorti, R., Vaia, R. A. & Giannelis, E. P. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1728-1734.
9. Anastasiadis, S. H., Karatasos, K., Vlachos, G., Manias, E. & Giannelis, E. P. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 915-918.
10. Ahmad, Z., Sarwar, M. I., Wang, S. & Mark, J. E. *Polymer* **1997**, *38*, 4523-4529.
11. Nowaczyk, G., Glowinkowski, S. & Jurga, S. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2004**, *25*, 194-199.
12. Croce, F., Appetecchi, G. B., Persi, L. & Scrosati, B. *Nature* **1998**, *394*, 456-458.
13. Adebahr J., Byrne, N., Forsyth, M., MacFarlane, D. R. & Jacobsson, P. *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 2099-2103.
14. Strümpfer R. & Glatz-Reichenbach, J. *J. Electroceram.* **1999**, *3*, 329-346.

15. Zhou, J. & Fedkiw, P. S. *Solid State Ionics* **2004**, *166*, 275-293.
16. Schönhals, A., Goering, H. & Schick, C. *J. Non-Cryst. Solids* **2002**, *305*, 140-149.
17. Venuti, V., Crupi, V., Galli, G., Majolino, D. & Migliardo, P. *J. Mol. Struct.* **2002**, *615*, 83-88.
18. Schüller, J., Mel'nichenko, Y. B., Richert, R. & Fischer, E. W. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 2224-2227.
19. Zeng, Y., Shi, Y. & Chen, G. *Physica A* **2003**, *319*, 80-98.
20. Vorrey, S. & Teeters, D. *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 2137-2141.
21. Wu, J., Gross, A. F. & Tolbert, S. H. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 2374-2384.
22. Orsini, F.; Du Pasquier, A.; Beaudoin, B.; Tarascon, J. M.; Trentin, M.; Langenhuizen, N.; De Beer, E.; Notten, P. *J. Power Sources* **1998**, *76*, 19-29.
23. Tarascon, J. M. & Armand, M. *Nature* **2001**, *414*, 359-367.
24. Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T. & Niihara, K. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1307-1311.
25. Du, G. H., Chen, Q., Che, R. C., Yuan, Z. Y. & Peng, L.-M. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 3702-3704.
26. Wang, Y. Q., Hu, G. Q., Duan, X. F., Sun, H. L. & Xue, Q. K. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *365*, 427-431.
27. Chen, Q., Du, G. H., Zhang, S. & Peng, L.-M. *Acta Crystallogr.* **2002**, *B58*, 587-593.
28. Shimizu, K., Imai, H., Hirashima, H. & Tsukuma, K. *Thin Solid Films* **1999**, *351*, 220-224.
29. Stejskal E.O. & Tanner, J. E. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 288-292.
30. Gorecki, W., Jeannin, M., Belorizky, E., Roux, C. & Armand, M. *Physical J. Phys. Condens. Matter* **1995**, *7*, 6823-6832.
31. Graham, N. B., Zulfiqar, M., Nwachuku, N. E. & Rashid, A. *Polymer* **1990**, *31*, 909-916.
32. Nuzzo, R. G., Dubois, L. H. & Allara, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 558-569.
33. Pradhan, S. K., Reucroft, P. J., Yang, F. & Dozier, A. *J. Cryst. Growth* **2003**, *256*, 83-88.
34. Nad, S., Sharma, P., Roy, I. & Maitra, A. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *264*, 89-94.
35. Wu, J.-M. *J. Cryst. Growth* **2004**, *269*, 347-355.

36. Miao, L., Tanemura, S., Toh, S., Kaneko, K. & Tanemura, M. *J. Cryst. Growth* **2004**, *264*, 246-252.
37. Armstrong, A. R., Armstrong, G., Canales, J. & Bruce, P. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2286-2288.
38. Kay, A. & Grätzel, M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1996**, *44*, 99-117.
39. Nakahara, K., Nakajima, R., Matsushima, T. & Majima, H. *J. Power Sources* **2003**, *117*, 131-136.
40. Volel, M., Gorecki, W. & Armand, M. *Macromolecules* **2004**, *37*, 8373-8380.
41. Bloise, A. C. et al. *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 1571-1579.
42. Mao, G., Fernandez Perea, R., Howells, W. S., Price, D. L. & Saboungi, M.-L. *Nature* **2000**, *405*, 163-165.
43. Mao, G., Saboungi, M.-L., Price, D. L. & Armand, M. B. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 5536-5538.

Chapitre 6

Conclusions Générales et Perspectives

6.1-Conclusions Générales

Cette thèse nous a permis de mieux comprendre l'effet de l'organisation nanométrique sur les propriétés de divers matériaux utilisés dans les piles solides à base de lithium.

Dans le cas des électrolytes-polymères, particulièrement le PEO dopé par des sels de lithium (LiTFSI, LiBF₄, LiClO₄), des caractérisations par AFM, PFGSE-NMR et impédancemétrie ont mis en évidence un effet passé inaperçu jusqu'ici, soit celui du solvant utilisé dans la préparation des films sur la morphologie et les propriétés de transport observées. Aucune modification chimique n'est effectuée et les propriétés thermiques ne sont pas affectées comme peuvent en témoigner les mesures ATR-FTIR et DSC. Il apparaît évident en AFM que les morphologies sont nettement différentes et, lorsque les films sont préparés à partir du formate de méthyle, la conductivité est plus faible que lorsqu'ils sont préparés à partir de l'acétonitrile (par un facteur compris entre 1.1 et 2.5 selon le sel de lithium). Cet effet demeure malgré plusieurs cycles d'impédancemétrie en variation de température et ce, au-delà du point de fusion.

Un effet mémoire du solvant persiste donc. Une plus grande constante diélectrique pour l'acétonitrile, comparativement au formate de méthyle, suppose au préalable une meilleure dissociation des sels de lithium dans ce milieu et par suite une conductivité plus favorable au sein des films préparés à partir de l'acétonitrile. Également, l'organisation spatiale du polymère est maintenue. Les courbes de précession libre du proton selon une constante de temps spin-spin (T_2) chutent plus rapidement pour les films (PEO seul ou dopé) préparés à partir d'acétonitrile. Ceci témoigne d'une dynamique moléculaire (rotationnelle et/ou translationnelle) plus rapide pour ces films où le PEO doit se trouver

dans des conformations qui favorisent la rapidité des mouvements segmentaux qui se traduit ensuite par des conductivités plus élevées. Celles-ci sont principalement attribuées au mouvement des anions étant donné que la diffusion des cations est plus rapide, par opposition, dans les films préparés à partir du formate de méthyle. Dans ce cas, les chaînes de PEO doivent adopter une organisation spatiale qui favorise une distribution de volumes libres plus importante permettant ainsi une diffusion plus rapide du lithium et par conséquent un nombre de transport cationique (t^+) plus élevé pour les films préparés à partir du formate de méthyle.

Pour des applications dans des piles contenant des matériaux d'intercalation comme électrodes, il est clair qu'un t^+ élevé est préférable étant donné qu'il permet de contrôler le gradient de concentration défavorable qui peut apparaître. Notre étude sur l'effet du solvant, en montrant pour la première fois une manipulation des nombres de transport ainsi que de la conductivité, permet ainsi d'ouvrir de nouvelles possibilités pour d'autres solvants ou mélanges de solvants afin d'améliorer les performances d'électrolytes-polymères.

En ce moment, les électrolytes-polymères à base de PEO sont limités à des températures supérieures à 60°C, la température de fusion du polymère, pour des applications avec une conductivité suffisante (de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3} S/cm). Comme alternative, il y aurait les cristaux plastiques avec une conductivité du matériau natif déjà de l'ordre de 10^{-3} S/cm et pouvant atteindre 10^{-2} S/cm lorsque dopé avec un sel de lithium.^{1,2} La vaste gamme de transitions de phase où les mécanismes de conductivité sont quand même possibles et où les propriétés mécaniques sont intéressantes en termes de contact avec les électrodes rendent ces matériaux très attrayants pour des applications à diverses températures. Dans le cas particulier des pyrazolium imides, nous avons montré (par

imagerie AFM en variation de température et nanoindentation simultanée) qu'au fil de leurs transitions de phase (observées par DSC et sondées en AFM) ces matériaux passent par différents états (type cassant, élastoplastique et viscoplastique de rugosités, module d'Young et dureté distincts), lesquels sont intimement liés à la diffusion (mesurée par PFGSE-NMR) et à la conductivité dans ces systèmes. Nous avons montré que plus le module d'Young est faible et plus la diffusion sera élevée dans le matériau et par conséquent plus la conductivité sera favorisée. Les cations pyrazolium qui diffusent plus vite que les anions imide sont responsables du transport de 60% du courant total dans ces matériaux natifs. Étant donné les proportions relativement proches pour les nombres de transport du cation et de l'anion et la mauvaise concordance entre les valeurs de $\sigma_{\text{mesuré}}$ et σ_{NMR} , dans le domaine plastique, nous supposons la formation de paires d'ions.

En termes de matériaux d'électrode, il a été possible de mieux comprendre l'organisation de surface du LiFePO_4 recouvert de carbone: distribution des ions (par TOF-SIMS), espèces en surface (par XPS) et état d'hybridation du carbone (par Raman). On a constaté que l'état d'hybridation ainsi que les espèces chimiques à la surface du carbone doivent être pris en considération pour des améliorations futures de la performance électrochimique, particulièrement la conductivité électronique, de ce matériau. On retrouve à la surface des groupements C=O , O-C=O et C-O ainsi que des espèces telles que CH_3Li , Li_2O , Li_2CO_3 et Li_3PO_4 . Le carbone, quant à lui, présente des sites hybridés sp^2 ou sp^3 , alors qu'idéalement seuls des sites sp^2 seraient préférés.

Quant aux électrodes de LiCoO_2 et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ extraites de montages de piles ayant cyclé dans du sel fondu, des analyses XPS nous ont permis de mettre en évidence des produits provenant de la dégradation du milieu électrolytique (sel fondu à base d'azote et de

fluor) ainsi que du liant (polymère fluoré) utilisé dans la préparation de ces électrodes. On retrouve des liaisons Co-F pour les cathodes et Ti-F pour les anodes, ainsi que des liaisons O=C-N et F-C-O, dans les deux cas, dues à la réaction de l'anion du sel fondu ou des atomes F libres (provenant du sel fondu ou du polymère fluoré) avec des C=O de surface (venant du graphite utilisé dans la préparation des électrodes ou encore de contaminants tels que le CO₂ de l'air ou des traces de Li₂CO₃). Ceci expliquerait en partie les pertes de capacité observées après plusieurs cycles en piles.

Finalement, la synthèse de nanotubes d'oxyde de titane contenant du PEO et la caractérisation de ce nouveau matériau par TEM, TGA, MAS-NMR, PAS-FTIR et PFGSE-NMR ont été présentées. La structure tubulaire de l'oxyde de titane (tritanate : H₂Ti₃O₇) a été observée en TEM et l'inclusion du PEO confirmée par TGA, MAS-NMR et PAS-FTIR.

En PFGSE-NMR, on a constaté par les décroissances respectives de l'aimantation selon T₁ (spin-réseau) et de la précession libre selon T₂ (spin-spin) que les temps de relaxation sont plus courts pour le polymère lorsqu'il est confiné. Ceci témoigne d'une dynamique moléculaire plus rapide qui pourrait favoriser la vitesse d'un éventuel transport ionique si ces matériaux sont dopés avec des sels de lithium. Ces résultats pourraient éventuellement permettre d'améliorer la cinétique de transfert à l'interface (organique-inorganique) électrolyte/électrode qui est très peu maîtrisée.

De plus, ces nanotubes hybrides PEO-tritanate, lorsque pyrolysés, se transforment en nanotiges de TiO₂. Nous avons ainsi montré que le polymère pouvait servir de «template» pour la synthèse de nanotiges de TiO₂.

6.2-Perspectives

Afin de mieux caractériser la dynamique moléculaire au sein des électrolytes polymères mis en présence des deux solvants ainsi qu'au niveau du PEO natif confiné dans des nanotubes de trititanate, des études au faisceau de neutrons³ pourraient être réalisées sur ces systèmes. De même, une fois dopés avec des sels de lithium, il serait possible d'effectuer des mesures de coefficient de diffusion par PFGSE-NMR afin de voir si la diffusion des cations et des anions est plus rapide lorsque le polymère est confiné dans cette matrice tubulaire. Nos résultats sur le PEO natif confiné, qui témoignent de temps de relaxation plus courts et donc de mouvements segmentaux plus rapides pour le polymère, laissent supposer que la diffusion des ions serait effectivement favorisée.

Dans le cas des cristaux plastiques, pour la famille de pyrazolium imides étudiée, des mesures de PALS (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy)⁴ permettraient de mieux caractériser les structures lacunaires de ces matériaux. Ceci donnerait une meilleure idée de la taille et de la proportion des lacunes présentes et un modèle de diffusion plus efficace pourrait ainsi être construit dans le but d'avoir une meilleure compréhension de la conductivité dans ces systèmes. De plus, des expériences en Infra-Rouge et Raman pourraient s'appliquer à estimer les concentrations en paires d'ions, le cas échéant.

Quant aux électrodes de LiFePO_4 , une étude en RBS (Rutherford Back Scattering) permettrait de faire un profil en profondeur en détectant les espèces à différents niveaux de pénétration du faisceau d'ions excitateur afin d'avoir une meilleure idée de la distribution spatiale des ions dans cet échantillon. De plus du «Raman mapping» permettrait de mieux vérifier l'homogénéité du carbone de l'échantillon (proportions en sites sp^2 et sp^3 et nature des sites sp^2). Des modifications aux conditions de synthèse, par exemple de la température

de pyrolyse, pourraient réduire la présence d'espèces C=O et C-O notamment. Idéalement, il serait préférable d'augmenter le rendement en sites sp^2 graphitiques afin de s'assurer des meilleures conditions de conductivité électronique.

En ce qui a trait aux cathodes de $LiCoO_2$ et aux anodes de $Li_4Ti_5O_{12}$. Afin d'éviter la présence des produits de dégradation (qui affectent le maintien de la capacité au fil des cycles), la synthèse de sels fondus plus stables, le remplacement du liant par un polymère non-fluoré ainsi que du carbone par des oxydes (ex : ZrO_2 , MgO , SnO_2 , Al_2O_3 ou SiO_2) pourraient être envisagés. Si le maintien du carbone dispersé est voulu au sein de l'électrode, il serait alors préférable de diminuer la proportion (de 10 à 20% actuellement) jusqu'à 2% du poids total et d'utiliser un carbone de haute qualité ne présentant pas beaucoup de groupements C=O à la surface.

Les nanotiges de TiO_2 obtenues pourraient très bien avoir des applications dans des dispositifs photovoltaïques⁵ nanostructurés, dans ce cas. La synthèse de nanotiges contenant du lithium, du type $Li_4Ti_5O_{12}$, par exemple, serait à considérer à partir des nanotiges de TiO_2 obtenus. Il suffirait de faire réagir ces nanotiges de TiO_2 avec $LiOH$ ou Li_2CO_3 et de chauffer à haute température durant plusieurs heures.

Finalement, pour regrouper plusieurs des systèmes étudiés, il serait particulièrement intéressant de tester la performance d'une pile qui aurait une cathode de $LiFePO_4$ carboné optimisée, une anode faite de nanotiges de $Li_4Ti_5O_{12}$ et un milieu électrolytique constitué d'un pyrazolium imide de faible module d'Young (Pyr5m) dopé avec, par exemple, du LiTFSI.

6.3-Références

1. Abu-Lebdeh, Y., Alarco, P. J. & Armand, M. Conductive Organic Plastic Crystals Based on Pyrazolium Imides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 4499-4501 (2003).
2. Alarco, P. J., Abu-Lebdeh, Y., Abouimrane, A. & Armand, M. The plastic-crystalline phase of succinonitrile as a universal matrix for solid-state ionic conductors. *Nature Materials* **3**, 476-481 (2004).
3. Mao, G., Fernandez Perea, R., Howells, W. S., Price, D. L. & Saboungi, M.-L. Relaxation in polymer electrolytes on the nanosecond time scale. *Nature* **405**, 163-165 (2000).
4. Hill, A. J., Huang, J., Efthimiadis, J., Meakin, P., Forsyth, M. & MacFarlane, D. R. Microstructural and molecular level characterisation of plastic crystal phases of pyrrolidinium trifluoromethanesulfonyl salts. *Solid State Ionics* **154-155**, 119-124 (2002).
5. Kay, A. & Grätzel, M. Low cost photovoltaic modules based on dye sensitized nanocrystalline titanium dioxide and carbon powder. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **44**, 99-117 (1996).

Annexe

ANNEXE 1

Table d'énergies de liaison de référence¹ (XPS)

Éléments	Position des raies XPS (eV)	Position des raies Auger (eV)
Li	1s : 56	-
C	1s : 287	KLL : 993
N	1s : 402	KLL : 875
O	1s : 531	KLL (1) : 779 KLL (2) : 764 KLL (3) : 743
F	1s : 686	KLL (1) : 645 KLL (2) : 626 KLL (3) : 599
P	2s : 191 2p1/2 : 134 2p3/2 : 133	-
S	2s : 229 2p1/2 : 166 2p3/2 : 165	LMM : 1103
Ti	2s : 565 2p1/2 : 464 2p3/2 : 458	LMM (1) : 873 LMM (2) : 839
Fe	2s : 847 2p1/2 : 723 2p3/2 : 710	LMM (1) : 659 LMM (2) : 608 LMM (3) : 553
Co	2s : 927 2p1/2 : 798 2p3/2 : 781	LMM (1) : 604 LMM (2) : 597 LMM (3) : 546 LMM (4) : 541 LMM (5) : 483 LMM (6) : 468

¹ Avec une source Mg K α