



# Développement de cathodes performantes pour batteries lithium/air

Sophie Berenger

► **To cite this version:**

Sophie Berenger. Développement de cathodes performantes pour batteries lithium/air. Autre. Université Grenoble Alpes, 2014. Français. <NNT : 2014GRENI010>. <tel-01282370>

**HAL Id: tel-01282370**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01282370>**

Submitted on 3 Mar 2016

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

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

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Sophie BERENGER**

Thèse dirigée par **Jean-Yves SANCHEZ** et  
codirigée par **Carsten CREMERS**

préparée au sein du **Fraunhofer Institute for Chemical  
Technology ICT (Pfinztal, Allemagne)**  
dans l'**École Doctorale I-MEP<sup>2</sup> « Ingénierie – Matériaux,  
Mécanique, Environnement, Énergétique, Procédés,  
Production »**

## Développement de cathodes performantes pour batteries lithium/air

Thèse soutenue publiquement le **28 janvier 2014**, devant le jury  
composé de :

**Monsieur Marian CHATENET**

Professeur, LEPMI Grenoble, Président du jury

**Monsieur Franco DECKER**

Professeur, Sapienza Università di Roma – Italie, Rapporteur

**Madame Nathalie JOB**

Professeur, Université de Liège – Belgique, Rapporteur

**Madame Laure MONCONDUIT**

Directrice de recherche CNRS, Université Montpellier II, Examinateur

**Monsieur Jean-Yves SANCHEZ**

Professeur, LEPMI Grenoble, Directeur de thèse

**Monsieur Carsten CREMERS**

Chercheur, Fraunhofer ICT – Allemagne, Co-directeur de thèse





# Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du département d'électrochimie appliquée du Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT) à Pfinztal en Allemagne. Le travail a été encadré par Jean-Yves Sanchez du laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) de Grenoble. Je souhaite le remercier pour sa disponibilité malgré la distance, ses suggestions et conseils avisés.

J'adresse également mes remerciements à Dr. Carsten Cremers qui m'a encadré et soutenu dans la réalisation de mes travaux au Fraunhofer ICT.

Pour l'évaluation de ce travail, je tiens à remercier Monsieur Franco Decker, Professeur à l'université la Sapienza de Rome, et Madame Nathalie Job, Professeur à l'université de Liège, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse.

J'exprime mes sincères remerciements à la direction de la division électrochimie appliquée du Fraunhofer ICT, Dr. Jens Tübke et Dr. Karsten Pinkwart, pour m'avoir permis d'effectuer ma thèse au sein de leur laboratoire.

Enfin, je souhaite remercier tous les collègues du Fraunhofer ICT qui ont contribué à la réussite de cette thèse. Un grand merci à Martin Joos qui m'a fourni une grande aide dans tous les détails techniques du spectromètre de masse et à Ramona Speck pour les photos de MEB. J'exprime mes remerciements à Florina Jung pour ses précieux conseils pour la fabrication des électrodes, et à Dominik Müller pour son aide en chromatographie. J'ai également une pensée pour mes stagiaires qui ont réalisé et/ou participé à certaines études présentées dans ce mémoire : Bastien Médrinal, Pierre-Yves Olu et Stefanie Rau.

Je remercie Cornelius Hupbauer pour son aide et nos conversations constructives. Je tiens à remercier mes collègues de bureau, Katharina Ahlbrecht, Duygu Karabelli et Birgit Kintzel pour leur bonne humeur et leurs mots d'encouragement.

Mon remerciement très personnel revient à ma famille, surtout à mes parents qui m'ont permis de faire des études et m'ont toujours encouragé. Et enfin à Jürgen, pour son soutien inconditionnel, sa gentillesse et sa confiance.



# Nomenclature

Abbréviation	Signification
BMPyrTFSI	1-butyl-3-méthylpyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide
CNTs	<i>carbon nanotubes</i> , nanotubes de carbone
CVD	<i>chemical vapor deposition</i> , dépôt chimique en phase vapeur
DEC	carbonate de diéthyle
DIOX	1,3-dioxolane
DME	1,2-diméthoxyéthane
DRX	diffraction des rayons X
EDX	énergie dispersive de rayons X
GDL	<i>gas diffusion layer</i> , couche de diffusion
IL	<i>ionic liquid</i> , liquide ionique
LiClO <sub>4</sub>	perchlorate de lithium
LiPF <sub>6</sub>	hexafluorophosphate de lithium
LiTFSI	(trifluorométhylsulfonyl) imidure de lithium
m/z	rapport masse sur charge
MEB	microscopie électronique à balayage
MPPipTFSI	1-méthyl-3-propylpiperidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide
OER	<i>oxygen evolution reaction</i> , réaction d'évolution de l'oxygène
ORR	<i>oxygen reduction reaction</i> , réaction de réduction de l'oxygène
PC	carbonate de propylène
PEO	poly(oxyéthylène)
ppm	partie par million (10 <sup>-6</sup> )
PTFE	polytétrafluoroéthylène
RTIL	<i>room temperature ionic liquid</i> , liquide ionique liquide à température ambiante
TEGDME	tetraéthylèneglycol diméthyléther
TEGMME	tetraéthylèneglycol monométhyléther

Signe	Désignation	Unité
A	surface	cm <sup>2</sup>

a	rayon hydrodynamique	m
c	concentration	mol/cm <sup>3</sup>
D	coefficient de diffusion	cm <sup>2</sup> /s
F	constante de Faraday	96485 C/mol
I	courant	A
K	constante de cellule	cm <sup>-1</sup>
k <sub>B</sub>	constante de Boltzmann	1,381 × 10 <sup>-23</sup> J/K
M	masse molaire	g/mol
R	résistance	Ω
r	rayon	m
s	solubilité	mol/dm <sup>3</sup> (M)
T	température	K
η	viscosité	Pa/s
η <sub>charge</sub>	surtension de charge	V
η <sub>décharge</sub>	surtension de décharge	V
ρ	masse volumique	kg/m <sup>3</sup>
σ	conductivité ionique	S/cm

# Table des matières

<b>Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Etat de l’art et objectifs de l’étude .....</b>	<b>4</b>
<b>I.1. Les accumulateurs électrochimiques .....</b>	<b>4</b>
I.1.1. Définition .....	4
I.1.2. Caractéristiques .....	4
I.1.3. Principe de fonctionnement .....	5
I.1.4. Les différents types de batteries.....	6
<i>I.1.4.1. Les accumulateurs classiques .....</i>	<i>6</i>
<i>I.1.4.2. Les batteries métal/oxygène.....</i>	<i>6</i>
<i>I.1.4.3. Les batteries lithium-ion .....</i>	<i>7</i>
<i>I.1.4.4. Les batteries de nouvelle génération .....</i>	<i>8</i>
I.1.5. Comparatif .....	8
<b>I.2. Les batteries lithium/air .....</b>	<b>10</b>
I.2.1. Les différents types .....	10
<i>I.2.1.1. La batterie lithium/air en milieu aqueux .....</i>	<i>11</i>
<i>I.2.1.2. La batterie lithium/air en milieu non-aqueux.....</i>	<i>12</i>
I.2.2. Les différents composants.....	12
I.2.3. Avantages des batteries lithium/air .....	13
<b>I.3. Facteurs limitant la performance du système lithium/air.....</b>	<b>14</b>
I.3.1. Défis liés à la cathode .....	14
<i>I.3.1.1. Surtension .....</i>	<i>14</i>
<i>I.3.1.2. Catalyseur.....</i>	<i>15</i>
<i>I.3.1.3. Importance structurelle de la porosité et de la teneur en carbone.....</i>	<i>15</i>
<i>I.3.1.4. Relation entre surface spécifique et porosité.....</i>	<i>16</i>
<i>I.3.1.5. Influence des conditions opératoires .....</i>	<i>17</i>

---

I.3.2. Défis liés à l'électrolyte .....	18
I.3.2.1. Diffusion et solubilité de l'oxygène.....	18
I.3.2.2. Nature de l'électrolyte .....	18
I.3.2.3. Sel de lithium.....	20
I.3.3. Défis liés à l'anode.....	20
I.3.3.1. Formation de dendrites.....	20
I.3.3.2. Stabilité .....	21
<b>I.4. Motivation et objectifs de l'étude .....</b>	<b>21</b>
<b>Chapitre II : Techniques expérimentales.....</b>	<b>24</b>
<b>II.1. Produits chimiques utilisés .....</b>	<b>24</b>
<b>II.2. Test de batteries.....</b>	<b>24</b>
II.2.1. Assemblage des batteries .....	24
II.2.1.1. Cellule à deux électrodes.....	24
II.2.1.2. Cellule à trois électrodes .....	26
II.2.2. Test de cyclage .....	27
<b>II.3. Caractérisation des électrodes .....</b>	<b>27</b>
II.3.1. Analyse MEB-EDX.....	27
II.3.2. Analyse de la surface spécifique .....	27
II.3.3. Analyse XRD.....	27
<b>II.4. Techniques électrochimiques .....</b>	<b>28</b>
II.4.1. Voltammétrie cyclique .....	28
II.4.2. Microélectrode.....	29
II.4.3. Spectroscopie d'impédance .....	30
<b>II.5. Mesure de conductivité et de viscosité.....</b>	<b>31</b>
<b>II.6. Spectroscopie de masse in situ .....</b>	<b>32</b>
<b>Chapitre III : Choix de l'électrolyte non-aqueux pour batteries lithium/air .....</b>	<b>36</b>
<b>III.1. Présentation des différents types d'électrolytes étudiés.....</b>	<b>36</b>
III.1.1. Les électrolytes traditionnels à base de carbonates .....	36

---

III.1.2. Les liquides ioniques .....	38
III.1.3. Réactions électrochimiques dans les électrolytes à base d'éther : étude du TEGDME .....	41
<b>III.2. Détermination des caractéristiques clés .....</b>	<b>42</b>
III.2.1. Fenêtre de stabilité .....	43
III.2.2. Viscosité .....	46
III.2.3. Conductivité .....	48
III.2.4. Solubilité de l'oxygène.....	50
III.2.5. Coefficient de diffusion de l'oxygène .....	53
III.2.6. Comparatif.....	56
<b>III.3. Influence de la température .....</b>	<b>57</b>
<b>III.4. Tests en batterie .....</b>	<b>59</b>
III.4.1. Evaluation de l'erreur sur les mesures .....	60
III.4.2. Influence du régime.....	61
III.4.3. Cyclage.....	62
III.4.4. Influence de l'ajout d'un solvant volatil .....	63
III.4.5. Optimisation de la quantité d'électrolyte à base de TEGDME .....	64
<b>III.5. Conclusion .....</b>	<b>66</b>
<b>Chapitre IV : Etude de la cathode à air .....</b>	<b>70</b>
<b>IV.1. Préparation de l'électrode à air .....</b>	<b>70</b>
IV.1.1. Réalisation de l'électrode.....	70
IV.1.2. Influence du prétraitement de la matière active .....	72
<b>IV.2. Le catalyseur .....</b>	<b>73</b>
IV.2.1. Catalyseurs à base de platine .....	73
IV.2.2. Synthèse et caractérisation des catalyseurs à base de dioxyde de manganèse .....	75
IV.2.3. Influence de la nature du catalyseur.....	77
IV.2.4. Influence du pourcentage de catalyseur .....	81
<b>IV.3. Influence du collecteur de courant .....</b>	<b>82</b>
IV.3.1. Les types de collecteurs de courant étudiés .....	82

---

IV.3.2. Comparaison .....	83
<b>IV.4. Influence du carbone .....</b>	<b>84</b>
IV.4.1. Influence du grammage de l'électrode .....	84
IV.4.2. Type de carbone .....	84
<b>IV.5. Etude des produits de réaction .....</b>	<b>86</b>
<b>IV.6. Conclusion .....</b>	<b>89</b>
<b>Chapitre V : Etude du mécanisme réactionnel pour le TEGDME</b> .....	<b>92</b>
<b>V.1. Tests électrochimiques .....</b>	<b>92</b>
V.1.1. Voltammétrie cyclique .....	92
V.1.2. Spectroscopie d'impédance .....	93
<b>V.2. Spectroscopie de masse .....</b>	<b>100</b>
V.2.1. Calibration .....	100
V.2.2. Etude des produits de décomposition thermique du TEGDME .....	101
V.2.3. Etude des substances formées au cours de la décharge .....	103
V.2.4. Etude des substances formées au cours de la charge .....	104
<b>V.3. Conclusion .....</b>	<b>109</b>
<b>Conclusion et perspectives .....</b>	<b>111</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>115</b>



## Introduction

Depuis quelques années, la demande en sources d'énergie s'est fortement accrue, aussi bien pour les applications stationnaires que mobiles. Les énergies fossiles se raréfiant, l'attention se tourne vers le développement de nouvelles batteries qui doivent remplir des exigences de plus en plus élevées. Augmenter leur densité d'énergie et leur autonomie est notamment devenu un enjeu considérable dans l'optique d'une utilisation dans des véhicules électriques ou hybrides.

L'apparition des batteries lithium-ion, commercialisées pour la première fois en 1991 par Sony, a constitué une véritable révolution dans le domaine des appareils électriques portables. Les batteries lithium-ion sont aujourd'hui les plus répandues sur le marché et font l'objet de nombreuses recherches au niveau des matériaux d'anode et de cathode. Actuellement, les batteries lithium-ion commercialement disponibles, par exemple Panasonic NCR18650, possèdent des densités d'énergie de l'ordre de 230-245 Wh/kg à l'échelle de la cellule [1]. Des capacités de 250-260 Wh/kg sont attendues dans un futur proche. Néanmoins, la capacité maximale que peuvent délivrer les batteries lithium-ion reste limitée et insuffisante pour une application mobile sur le long terme. Ainsi, des recherches sur les batteries de nouvelle génération, lithium/soufre et lithium/air, se sont multipliées au cours de ces dernières années. Ces systèmes présentent des densités énergétiques nettement plus élevées que celles des batteries lithium-ion actuelles [2].

Le fait que l'oxygène ne soit pas stocké dans la batterie confère aux sources d'énergie basées sur un couple métal/air un caractère unique. La première batterie lithium/air en milieu organique a été rapportée en 1996 par Abraham et Jiang [3] et développée par la suite par de nombreux scientifiques dans le monde. L'énergie spécifique théorique des batteries lithium/air (11140 Wh/kg en excluant l'oxygène et 5200 Wh/kg en l'incluant) est la plus élevée parmi les batteries métal/air existantes. Les batteries lithium/air sont constituées d'une électrode à air poreuse, d'un séparateur imprégné d'électrolyte et d'une anode de lithium. La cathode est constituée d'un carbone mésoporeux et d'un catalyseur, déposés sur un collecteur de courant. L'électrolyte généralement employé est composé d'un sel de lithium dissous dans un solvant organique à base de carbonates. Au cours de la décharge, l'oxygène est réduit et forme avec les ions lithium des oxydes ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) ou peroxydes ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ ) de lithium. En milieu organique, ces produits de décharge sont insolubles et bloquent progressivement les pores de la cathode à air. Lors de la charge, le processus inverse se déroule : les oxydes et/ou peroxydes de lithium se décomposent avec formation de dioxygène. Ces réactions engendrent de fortes surtensions de charge. Afin d'augmenter la densité d'énergie de la batterie ainsi que sa rechargeabilité, une

meilleure compréhension du mécanisme réactionnel est nécessaire. L'influence de la nature de l'électrolyte ainsi que de la structure de la cathode sur la capacité de la batterie soulève de nombreuses interrogations et constitue l'axe essentiel de cette thèse.

Les recherches sur le système lithium/air au Fraunhofer ICT ont été initiées par ces travaux de thèse, l'objectif premier étant de se familiariser avec le système et de déterminer les principaux enjeux. Ce mémoire de thèse est divisé en 5 chapitres.

Le premier chapitre « Etat de l'art et objectifs de l'étude » situe le contexte de ce travail de thèse. Il offre un rappel général sur les accumulateurs avant de se consacrer à la description du système lithium/air. Les facteurs limitant la performance de cette technologie sont répertoriés. Enfin, les objectifs de l'étude sont présentés.

Dans le second chapitre sont décrites les techniques expérimentales qui ont été utilisées pour cette étude. L'accent est notamment porté sur les techniques électrochimiques. Ce chapitre présente également la spectroscopie de masse couplée à l'électrochimie qui a été mise à profit pour obtenir des informations sur le mécanisme réactionnel.

Le troisième chapitre est consacré à la recherche de l'électrolyte le plus approprié pour les batteries lithium/air. Des électrolytes alternatifs à ceux à base de carbonates tels que les liquides ioniques et électrolytes à base d'éther ont été ici étudiés. Leurs principales caractéristiques ont été déterminées et les électrolytes sont comparés au regard de leur performance électrochimique en demi-cellule et en batterie.

L'électrolyte étant choisi, le quatrième chapitre s'intéresse à l'optimisation de la cathode à air. Sa structure ainsi que le choix du catalyseur sont déterminants pour améliorer la densité d'énergie du système.

Enfin, le dernier chapitre s'intéresse à l'étude du mécanisme de la réaction par spectroscopie d'impédance et spectroscopie de masse. L'intérêt des données spectroscopiques obtenues par ces deux méthodes est démontré.



## Chapitre I : Etat de l'art et objectifs de l'étude

### I.1. Les accumulateurs électrochimiques

#### I.1.1. Définition

Un accumulateur est un dispositif de stockage d'électricité. Les accumulateurs électrochimiques restituent sous forme d'énergie électrique l'énergie chimique générée par des réactions électrochimiques se déroulant aux électrodes. Les accumulateurs se distinguent des piles par le fait qu'ils sont rechargeables.

#### I.1.2. Caractéristiques

- Tension électrique

Elle est fixée par le couple redox utilisé et est de l'ordre de quelques volts. La valeur de la tension varie en fonction de l'état de charge.

- Résistance interne

La résistance interne d'un accumulateur est toujours très faible (de l'ordre de quelques centièmes d'ohm) et est en général négligeable dans les applications numériques.

- Capacité

La capacité est la quantité d'électricité, généralement indiquée en ampère-heure (Ah) par le constructeur, qu'un accumulateur chargé peut faire circuler pendant la période de décharge.

- L'énergie

L'énergie stockée se mesure en watt-heure (Wh) ou joule (J) et correspond au produit de la capacité par la tension électrique.

- Densité massique

La densité massique correspond à la quantité d'électricité (Ah/kg) ou d'énergie (Wh/kg) stockée par unité de masse d'accumulateur.

- Densité volumique

La densité volumique est la quantité d'électricité (Ah/l) ou d'énergie (Wh/l) stockée par unité de volume d'accumulateur.

- Autodécharge

Le taux d'autodécharge d'un accumulateur représente la perte moyenne relative de capacité par mois pour une température donnée. Cette autodécharge est généralement liée aux conditions de stockage de la batterie (température) et à son âge.

- Vieillessement et usure

La durée de vie des accumulateurs dépend essentiellement du nombre et de l'amplitude des cycles charge décharge. En limitant la profondeur de décharge, on peut empêcher un vieillissement prématuré.

- Coût

Généralement donné en \$/kWh, le coût d'une batterie est déterminant en vue de sa commercialisation.

### I.1.3. Principe de fonctionnement

Un schéma présentant le principe de fonctionnement d'un accumulateur est donné en Figure I-1.

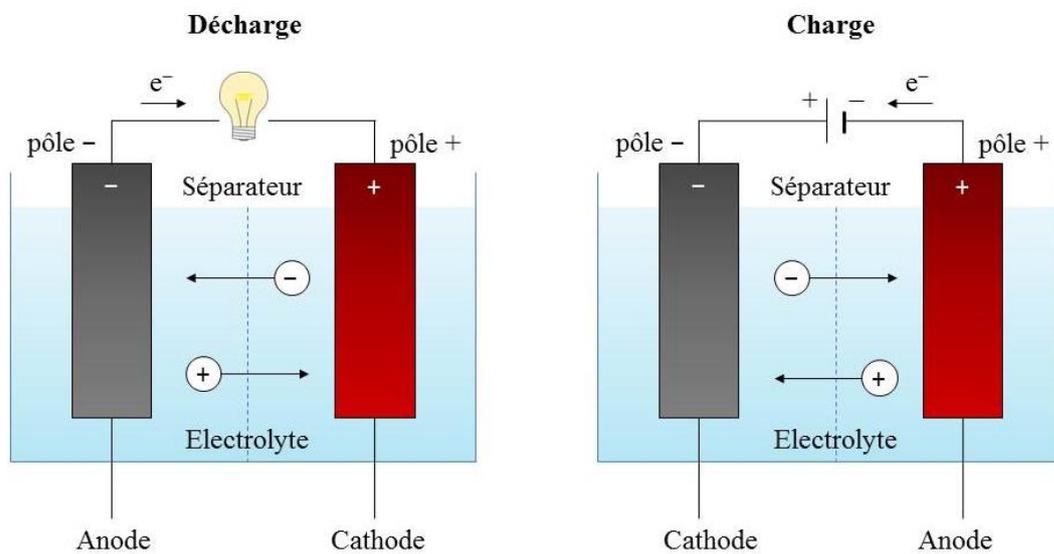


Figure I-1: Schéma de principe d'un accumulateur en décharge et en charge.

Un accumulateur électrochimique est constitué de deux électrodes baignant dans un électrolyte et isolées par un séparateur. La réaction chimique entre les électrodes et l'électrolyte provoque une oxydoréduction. L'anode est le siège d'une oxydation, des électrons y sont

libérés. La cathode est le siège d'une réduction, c'est-à-dire que la réaction nécessite des électrons. Cette différence de charges électriques génère la fem (force électromotrice) de l'accumulateur.

L'électrolyte, qui peut être solide, liquide ou gélifié, permet aux ions de se déplacer d'une électrode à l'autre lorsqu'un courant circule à l'extérieur de l'accumulateur.

#### I.1.4. Les différents types de batteries

Depuis la conception de la première pile électrique par Volta en 1800 (empilement de disques métalliques de zinc et de cuivre séparés par un carton imbibé d'eau salé), de nombreux types d'accumulateurs ont été développés jusqu'à aujourd'hui.

##### *I.1.4.1. Les accumulateurs classiques*

L'accumulateur au plomb a été inventé en 1859 par Gaston Planté. Il est constitué d'une plaque de plomb et d'une plaque de bioxyde de plomb immergées dans une solution d'acide sulfurique. Il présente l'avantage de pouvoir fournir des courants élevés mais souffre de faibles densités énergétiques. Il est adapté au démarrage des véhicules.

La batterie Nickel-Cadmium (Ni-Cd) est constituée d'une cathode à base de cadmium et d'une anode en nickel, plongées dans une solution alcaline. Elles ont été interdites à la vente en 2006 en raison de la toxicité du cadmium.

Les batteries Ni-Cd ont été remplacées par les batteries Nickel Métal-Hydrure (NiMH). Celles-ci sont commercialisées depuis 1990. Elles présentent de meilleures performances que les batteries Ni-Cd et équipent certains véhicules hybrides, la Toyota Prius par exemple.

La batterie Zebra, brevetée en 1975 par J. Werth, a une température de fonctionnement comprise entre 270 et 350°C. Le système sodium-chlorure de nickel (Na-NiCl<sub>2</sub>) possède une densité d'énergie élevée et un bon rendement énergétique.

##### *I.1.4.2. Les batteries métal/oxygène*

Les sources d'énergie basées sur des couples métal/oxygène sont uniques car l'oxygène peut être prélevé directement de l'environnement et n'a pas besoin d'être stocké. Les caractéristiques de quelques couples métal/oxygène sont répertoriées dans le Tableau I-1. De nombreux systèmes ont été développés en milieux alcalins. On peut citer comme exemple les batteries Zn/O<sub>2</sub>, Al/O<sub>2</sub> ou Ca/O<sub>2</sub>. Seule la batterie Zn/O<sub>2</sub> a été commercialisée pour alimenter des appareils auditifs. Elle offre des densités d'énergie élevées et une longue durée de vie.

Néanmoins, cette technologie ne peut remplir les exigences d'applications à haute énergie. Depuis quelques années, les regards se tournent vers le système lithium/air qui possède des densités d'énergie très élevées.

Tableau I-1: Caractéristiques de quelques couples métal/oxygène [3].

Batterie	Réaction idéale	Tension à vide (V)	Energie spécifique théorique (Wh/kg)	
			Oxygène inclus	Oxygène exclu
Li/O <sub>2</sub>	$4Li + O_2 \rightarrow 2Li_2O$	2,91	5200	11140
Al/O <sub>2</sub>	$4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$	2,73	4300	8130
Ca/O <sub>2</sub>	$2Ca + O_2 \rightarrow 2CaO$	3,12	2990	4180
Zn/O <sub>2</sub>	$2Zn + O_2 \rightarrow 2ZnO$	1,65	1090	1350

La première batterie lithium/air basée sur un électrolyte organique a été rapportée par Abraham et Jiang en 1996 [3]. Si l'on considère uniquement la masse atomique du lithium, la densité énergétique massique de la batterie lithium/air est de 11140 Wh/kg.

#### 1.1.4.3. Les batteries lithium-ion

Les batteries lithium-ion ont été commercialisées pour la première fois en 1991 par Sony et ont révolutionné le marché de l'appareil électronique. Actuellement, elles équipent également de nombreux véhicules électriques et hybrides. Elles offrent une densité énergétique élevée et un faible taux d'auto-décharge. La technologie est basée sur l'échange réversible d'un ion lithium entre une électrode positive et une électrode négative. L'électrode positive est constituée d'un oxyde de métal de transition lithié, tels que le dioxyde de cobalt LiCoO<sub>2</sub> ou de manganèse LiMnO<sub>2</sub>. L'électrode négative est en graphite.

Parallèlement, des technologies similaires au lithium-ion offrant une plus grande sûreté ont été développées : les accumulateurs lithium polymère et lithium phosphate. Les accumulateurs lithium polymère possèdent un électrolyte polymère gélifié. Ceux-ci permettent des architectures flexibles et variées.

Dans les accumulateurs lithium phosphate, l'électrode positive est constituée de phosphate de fer. Ceux-ci présentent des densités d'énergie élevées, bien qu'inférieures à celle du système Li-C/LiCoO<sub>2</sub> et une très bonne cyclabilité. Ils sont également plus sûrs que les systèmes lithium-ion.

#### *1.1.4.4. Les batteries de nouvelle génération*

Si la densité d'énergie des batteries lithium-ion s'est beaucoup accrue au début, elle semble aujourd'hui avoir atteint un plafond et la technologie ne pourra satisfaire les besoins des véhicules électriques de demain. C'est pourquoi, de nombreux groupes de chercheurs se sont tournés vers des batteries de nouvelle génération, présentant des fonctionnements bien différents de celui des batteries lithium-ion. Les batteries lithium/soufre et lithium/air font partie de ces nouveaux systèmes.

Bien qu'elles possèdent en commun la même anode, les batteries Li/S et Li/O<sub>2</sub> se distinguent nettement par leurs cathodes aux caractéristiques différentes. Le système Li/S a été développé dans les années 1940. De grandes avancées ont été réalisées ces dernières années mais de nombreux obstacles restent encore à surmonter. La technologie Li/air a fait son apparition plus récemment et doit également faire face à de multiples défis. La renaissance des batteries Li/S et l'intérêt accru pour les batteries Li/O<sub>2</sub> reflètent le besoin d'une augmentation significative des densités d'énergie et de puissance pour alimenter les véhicules sur environ 500 km.

Le système Li/S repose sur la réaction de réduction du soufre en décharge. Cette réduction entraîne la formation de divers polysulfides, qui se combinent pour au final produire Li<sub>2</sub>S [4,5]. Lors de la décharge de la batterie Li/O<sub>2</sub> ; l'oxygène est réduit pour former des oxydes de lithium insolubles Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et Li<sub>2</sub>O. Une description plus détaillée des réactions se déroulant dans le système lithium/air se trouve dans le paragraphe I.2. L'oxygène est disponible dans l'air et le soufre est bon marché, de plus le constituant principal de la cathode dans les deux cas est le carbone. Cela constitue des avantages indéniables pour minimiser le prix de ces cellules en comparaison avec les batteries lithium/ion.

#### I.1.5. Comparatif

Pour remplacer les accumulateurs classiques, plomb (Pb) et nickel/cadmium (Ni-Cd), de nouvelles familles d'accumulateur, nickel-hydrure métallique (Ni-MH) et lithium-ion (Li-ion), ont vu le jour. Ces nouveaux systèmes présentent des densités d'énergie plus élevées et ont supplanté les systèmes traditionnels dans les applications portables. Les principales caractéristiques des accumulateurs développés jusqu'à aujourd'hui sont présentées dans le Tableau I-2.

Tableau I-2: Données comparatives pour quelques technologies de batteries rechargeables traditionnelles [6].

	Plomb	Ni-Cd	Ni-MH	ZEBRA	Li phosphate	Li-ion	Li polymère
Tension nominale d'un élément (V)	2,0	1,2	1,2	2,47	3,2	3,6	3,7
Energie spécifique (Wh/kg)	35	35	65	120	130	150	140
Densité d'énergie (Wh/L)	80	80	220	180	205	400	300
Puissance spécifique (W/kg)	200	260	850	200	-	-	-
Nombre de cycles	800	1000	900	1500	>2000	1200	2000
Autodécharge par mois (%)	3	10	30	-	<3,5	-	<2,5
Gamme de température de fonctionnement (°C)	-20 à 50	-40 à 60	-30 à 65	250 à 350	0 à 45 (charge) -20 à 60 (décharge)	-20 à 50	-20 à 60
Avantages	Pas de maintenance Faible coût	Fiabilité Performances à froid	Puissance spécifique élevée	Energie spécifique et densité d'énergie élevées	Très bonne densité d'énergie Sécurité Cyclabilité	Energie spécifique élevée Cyclabilité	Energie spécifique élevée
Inconvénients	Faible énergie spécifique	Faible énergie spécifique Toxicité	Coût des matériaux élevé	Température de fonctionnement élevée	Charge à basse température	Coût	Développement requis

Les batteries lithium-ion ont ainsi transformé l'électronique portable et joueront un rôle important dans l'électrification du transport. Cependant, l'énergie des batteries Li-ion actuelles est insuffisante pour satisfaire les attentes des utilisateurs sur le long terme ; notamment pour les véhicules électriques. Pour une application dans les transports, les batteries de nouvelle génération, lithium/soufre (Li/S) et lithium/air (Li/O<sub>2</sub>), sont des systèmes prometteurs. En effet, ils possèdent des densités d'énergie et de puissance élevées, favorables aux véhicules hybrides. La Figure I-2 présente la densité massique de puissance en fonction de la densité massique d'énergie de quelques systèmes de stockage de l'énergie (diagramme de Ragonne). Si la densité d'énergie pratique des batteries Li/O<sub>2</sub> est très élevée, le système souffre d'une basse densité de puissance pratique.

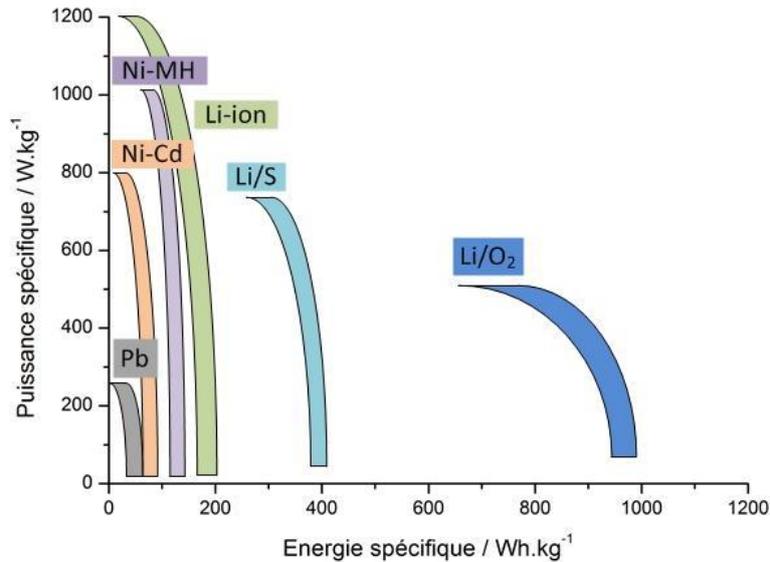


Figure I-2: Comparaison de différents systèmes d'accumulateur en termes d'énergie et de puissance.

## I.2. Les batteries lithium/air

### I.2.1. Les différents types

Deux systèmes ont été envisagés : le système aqueux et le système non-aqueux. Une représentation schématique d'une batterie lithium/air en milieu aqueux et en milieu organique est donnée en Figure I-3. Lors de la décharge, l'anode métallique de lithium est oxydée, libérant des ions  $\text{Li}^+$  dans l'électrolyte et la réaction s'inverse lors de la charge. A l'électrode positive, l'oxygène entre dans l'électrode poreuse, se dissout dans l'électrolyte et est réduit à la surface de l'électrode lors de la décharge. Lorsqu'un électrolyte organique adéquate est employé, l'ion  $\text{O}_2^{2-}$  est formé et réagit avec les ions  $\text{Li}^+$  de l'électrolyte pour former des peroxydes de lithium  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . Ce produit de réaction est ensuite décomposé lors de la charge selon la réaction :



En milieu aqueux,  $\text{LiOH}$  est formé à la cathode lors de la décharge :



Nous considérons ici un milieu alcalin, les électrolytes acides faisant l'objet de moins de recherche. En présence d'un solvant protique tel que l'eau, le lithium métal réagit et il est nécessaire d'employer une membrane céramique de type LISICON (lithium superionic conductor).



### I.2.1.2. La batterie lithium/air en milieu non-aqueux

En milieu non-aqueux, les réactions pouvant se déroulant aux électrodes lors de la décharge sont les suivantes :



A l'anode, le lithium est oxydé selon la réaction :



Les électrons circulent par le circuit extérieur et les ions lithium réagissent avec l'oxygène réduit pour former  $Li_2O_2$  et éventuellement  $Li_2O$  à la cathode :



Dans les électrolytes aprotiques, l'anode de lithium forme une couche de passivation nommée SEI (solid electrolyte interface), qui protège le lithium de réactions ultérieures avec l'électrolyte. A l'électrode à air, la réduction de l'oxygène entraîne la formation de produits de réaction insolubles :  $Li_2O_2$  et éventuellement  $Li_2O$ . En présence d'un catalyseur approprié et si le potentiel appliqué est suffisant,  $Li_2O_2$  et  $Li_2O$  se décomposent lors de la charge pour libérer de l'oxygène, formant ainsi un système rechargeable. Les réactions cathodiques sont les suivantes :



Comprendre le mécanisme détaillé de la réaction électrochimique ainsi que l'origine des surtensions est un facteur clé pour améliorer les performances de la batterie.

### I.2.2. Les différents composants

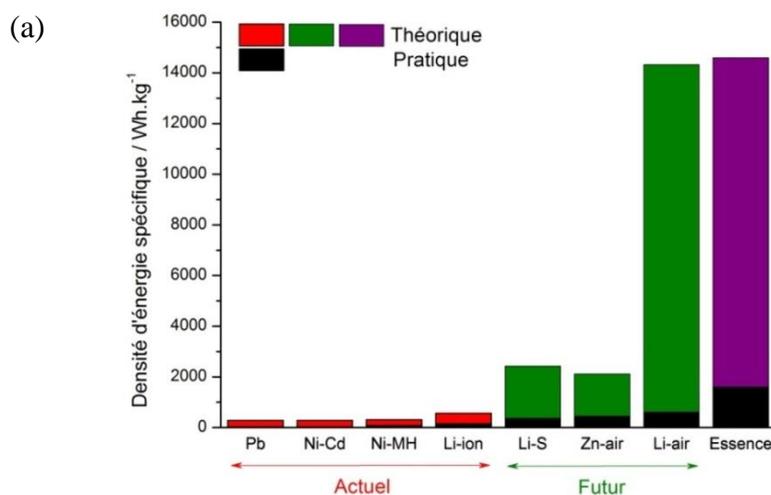
Une cellule lithium/air se compose d'une anode de lithium et d'une cathode à air, séparées par une membrane imbibée d'électrolyte.

- L'anode est constituée de lithium métallique. De par son très faible potentiel, le lithium métal permet d'atteindre des tensions de cellule élevées. De plus, les densités d'énergie obtenues avec une anode de lithium sont importantes car la capacité massique du lithium est très forte.
- Le séparateur est un isolant électronique. Dans l'idéal, il doit être très fin, hautement tortueux pour gêner la croissance dendritique, et chimiquement inerte.
- L'électrolyte peut être aprotique ou aqueux selon l'architecture étudiée. Il contient un sel de lithium dissous.
- La cathode à air est composée de carbone à surface spécifique élevée, d'un catalyseur et d'un liant, déposés sur un substrat

### I.2.3. Avantages des batteries lithium/air

Figure I-4 présente les densités d'énergie pour différents types de batteries rechargeables en comparaison avec l'essence.

Les batteries lithium/air possèdent une densité d'énergie théorique très élevée (11140 Wh/kg), comparable à celle de l'essence. Néanmoins la densité d'énergie pratique est nettement moindre et se situe autour de 500 Wh/kg. Avec un travail de développement à long terme, une densité d'énergie pratique de 1700 Wh/kg est envisageable, ce qui représente 15 % de la teneur énergétique théorique du lithium. Pour comparaison, le ratio est de 40 – 50 % pour les batteries métal/air existantes, telle que la batterie Zn/air.



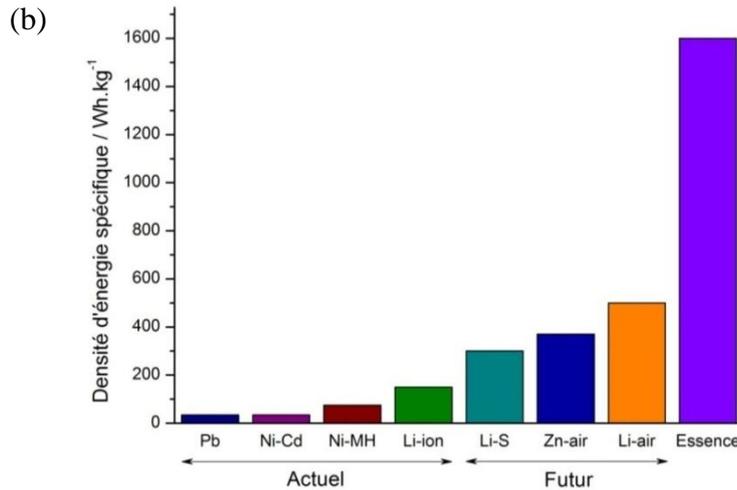


Figure I-4: Densité d'énergie spécifique(a) théorique et (b) pratique (grossissement) pour différents types de batteries rechargeable, en comparaison avec l'essence, adapté d'après [2,11].

### I.3. Facteurs limitant la performance du système lithium/air

#### I.3.1. Défis liés à la cathode

##### I.3.1.1. Surtension

Une courbe typique de charge/décharge d'une batterie lithium/air est représentée en Figure I-5.

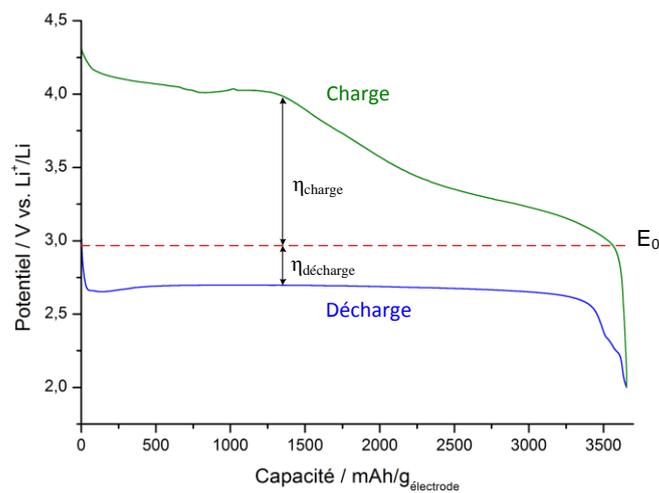


Figure I-5: Courbe typique de charge/décharge d'une batterie lithium/air avec pour potentiel standard  $E_0$ . Les surtensions sont indiquées par les flèches.

La cathode est constituée de Super P et de nanofils de  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>. Le potentiel standard du système lithium/air peut être calculé à partir de l'équation de Nernst et est de  $E_0 = 2,96$  V. Le potentiel à l'abandon de la cellule se situe autour de 3,1 V et est donc plus élevé que  $E_0$ . Cette différence est probablement due à un potentiel mixte provenant de l'intercalation des ions Li<sup>+</sup> dans les particules de  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>. Les potentiels de charge et décharge dévient du potentiel standard, il intervient alors des surtensions. Ces surtensions traduisent l'énergie supplémentaire nécessaire à la réaction pour qu'elle puisse se dérouler. Elles dépendent de la cinétique de la réaction. Les systèmes lents entraînent de fortes surtensions alors que celles-ci sont minimales pour les systèmes rapides. Le potentiel du plateau lors de la décharge est de 2,7 V, ce qui est nettement inférieur à  $E_0$ . Cette différence correspond à la surtension de décharge  $\eta_{\text{décharge}}$ . La surtension lors de la décharge est négative tandis que la surtension de charge  $\eta_{\text{charge}}$  est positive. En effet lors de la décharge, des peroxydes de lithium se forment dans les pores de la cathode augmentant la résistance interne de la cellule et réduisant la cinétique de la réaction, ce qui se traduit par une surtension négative. Lorsque les pores de la cathode sont bloqués, le potentiel chute brutalement. Lors de la charge, une large différence de potentiel est nécessaire pour décomposer les peroxydes de lithium en oxygène et lithium métal. La surtension de charge est plus importante que la surtension de décharge. D'intensives recherches sont menées afin de trouver un catalyseur approprié pour réduire le potentiel de charge.

#### *1.3.1.2. Catalyseur*

Le potentiel de charge peut être réduit par l'emploi d'un catalyseur. Le catalyseur idéal doit catalyser aussi bien la réduction de l'oxygène (ORR) que la formation d'oxygène (OER). Des catalyseurs métalliques et à base d'oxydes ont été considérés pour les batteries lithium/air [12–17]. Les métaux nobles tels que le platine Pt, l'or Au, le ruthénium Ru et le palladium Pd ont fait l'objet de nombreuses recherches [18]. Jusqu'à aujourd'hui, les catalyseurs à base de MnO<sub>2</sub> sont considérés comme les candidats les plus intéressants en termes de prix et d'activité [13].

Shao-Horn et al. ont montré que l'incorporation de catalyseurs bifonctionnels platine-or/carbone (PtAu/C) dans l'électrode permet d'améliorer nettement l'efficacité de cyclage de la batterie [17,19]. Ce catalyseur diminue le potentiel de charge et augmente également le potentiel de décharge.

#### *1.3.1.3. Importance structurelle de la porosité et de la teneur en carbone*

Les recherches au sujet de la structure de l'électrode à air sont peu nombreuses [20–22]. La formation des produits de réactions durant la décharge est en relation directe avec la porosité de l'électrode. Les produits de réaction ne sont pas solubles dans les électrolytes organiques ; ils se

forment à la surface de l'électrode, bouchant ainsi les pores de la cathode. De plus, le peroxyde de lithium étant un isolant électrique, son dépôt gêne le transfert des électrons. Zheng et al ont montré par une étude théorique que lorsque la porosité augmente, la capacité augmente également [23]. Néanmoins, des recherches doivent encore être menées pour déterminer la taille des pores permettant une amélioration de la cinétique.

En outre, le grammage de l'électrode joue un rôle important [24]. Lorsque le grammage de l'électrode augmente, la porosité diminue, entraînant une chute de la capacité. Il faut trouver un compromis entre la teneur en carbone qui permet d'assurer une bonne conductivité électronique et la porosité élevée nécessaire à la bonne diffusion de l'oxygène.

#### *1.3.1.4. Relation entre surface spécifique et porosité*

Les performances des batteries lithium/air sont limitées notamment par le fait que la décharge se termine avant que tout le volume de pore disponible ne soit occupé par les oxydes de lithium [25]. De récentes recherches suggèrent que les précipités ne bloquent pas les sites actifs mais les orifices des pores [26–28]. Ainsi la diffusion d'oxygène et des ions lithium dans le volume de pore interne est stoppée avant que tout le volume de pore ne soit occupé par les produits de réaction. Généralement, de larges surfaces spécifiques permettent une bonne dispersion du catalyseur et offrent plus de sites actifs pour le déroulement des réactions électrochimiques. Mais il a été montré que la capacité n'est pas proportionnelle à la surface spécifique du carbone employé pour le système lithium/air. En effet, plus que la surface spécifique, c'est la porosité, et plus précisément le diamètre des pores, qui joue un rôle clé dans l'amélioration de la cinétique [28]. Figure I-6 montre une relation de proportionnalité entre le diamètre de pore moyen et la capacité de décharge. L'utilisation de carbones mésoporeux et macroporeux est à privilégier car ceux-ci permettent d'accueillir plus de produits de réaction sans gêner le transfert de l'oxygène et des ions  $\text{Li}^+$ .

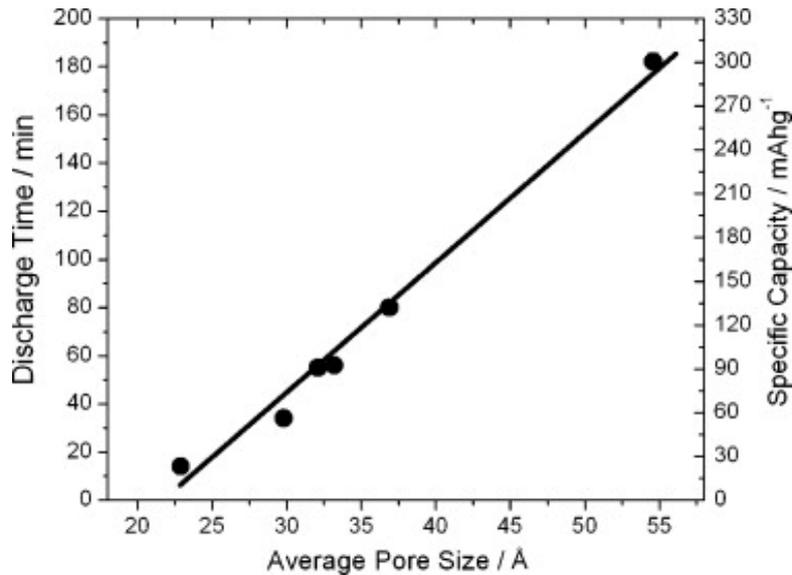


Figure I-6: Temps de décharge et capacité spécifique ( $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ) en fonction du diamètre de pore moyen [28].

#### 1.3.1.5. Influence des conditions opératoires

Les conditions opératoires peuvent jouer un grand rôle sur les performances de la batterie, c'est pourquoi il est important de les spécifier afin d'avoir des résultats comparables. En premier lieu, il incombe d'indiquer avec quel gaz les mesures sont réalisées : oxygène, air ou air synthétique. Les mesures dans l'air nécessitent l'emploi de membrane sélective à l'oxygène [29–32]. Dans ce travail, toutes les mesures ont été réalisées sous oxygène 5.0 pour éviter les réactions parasites.

Dans la littérature, la capacité de la batterie est rapportée soit à la masse de l'électrode, soit à la masse de carbone ou encore à la masse de catalyseur. Selon la masse choisie et la proportion de catalyseur dans l'électrode, les valeurs de capacité peuvent ainsi varier énormément et les comparaisons ne sont plus possibles. Dans ce mémoire de thèse, les capacités sont, sauf mention contraire, rapportées à la masse de substance active (carbone + catalyseur + liant, collecteur de courant exclu).

La pression d'oxygène présente dans la cellule a une grande influence sur les résultats. Plus la pression est élevée, plus les capacités atteintes sont importantes. Toutes les expériences ici ont été réalisées sous 1 atm.

D'autres paramètres affectent également les performances du système comme la densité de courant, le volume de l'électrolyte, les potentiels limites et doivent être contrôlés.

### I.3.2. Défis liés à l'électrolyte

#### I.3.2.1. Diffusion et solubilité de l'oxygène

L'électrolyte est un composant clé de la batterie lithium/air et fait l'objet de nombreuses recherches. L'électrolyte idéal devrait remplir les critères suivants [33]:

- Il doit être stable en présence d'oxygène et d'espèces réduites de l'oxygène ainsi qu'avec les oxydes de lithium formés lors de la décharge.
- Il doit posséder une conductivité suffisante pour les ions  $\text{Li}^+$  et avoir une faible viscosité.
- Une solubilité et diffusion élevées de l'oxygène assurent de bonnes performances à haut régime.
- Il doit mouiller la surface de l'électrode et avoir une faible volatilité pour éviter toute évaporation à la cathode.

#### I.3.2.2. Nature de l'électrolyte

Le Tableau I-3 présente les principaux électrolytes utilisés dans les batteries lithium-ion et leurs caractéristiques clés.

Tableau I-3: Caractéristiques clés des principaux électrolytes organiques utilisés dans les accumulateurs [34].

Solvant	M (g/mol)	Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>eb</sub> (°C)	Point éclair (°C)	Viscosité (cP)	Constante diélectrique $\epsilon$	Moment dipolaire (debye)	Donor number (DN)
PC	102,089	1,2047	-48,8	242	132	2,53	64,92	4,81	15
EC	88	1,321	36,4	248	160	1,90 (40°C)	89,78	4,61	16,4
DMC	90	1,063	4,6	91	18	0,59 (20°C)	3,107	0,76	8,7
DEC	118	0,969	-74,3	126	31	0,75	2,805	0,96	8
DME	90	0,86	-58	41	0	0,33	7,2	1,15	-
THF	72	0,88	-109	66	-17	0,46	7,4	1,7	20
AN	41	0,3	-49	82	2	0,3409	35,95	0,7768	14
DMSO	78	1,0955	18,55	189	87	1,991	46,45	3,89	29,8
Sulfolane	120	1,2619	28,86	287,3	177	10,284 (30°C)	43,26 (30°C)	4,80	14,8

- Les électrolytes organiques

Le développement d'électrolytes pour les batteries lithium-ion vise à augmenter leur sécurité pour une densité d'énergie et de puissance équivalente ou supérieure. Les systèmes d'électrolytes traditionnels des batteries lithium-ion contiennent en général des solvants organiques volatils et inflammables ainsi que des composants qui se corrodent au contact de l'eau. De plus larges fenêtres de potentiels sont recherchées afin d'augmenter la densité d'énergie. La stabilité électrochimique des systèmes d'électrolyte standards est ici insuffisante.

La plupart des études disponibles sur le système lithium/air ont été réalisées dans des électrolytes organiques traditionnels tels que le carbonate de propylène (PC), le carbonate d'éthylène (EC) ou le carbonate de diéthyle (DEC). Ces solvants sont utilisés seuls ou en mélange. Les électrolytes organiques à base de carbonates ont longtemps été étudiés pour les systèmes lithium-ion de par leur compatibilité avec le graphite lithié, leur faible volatilité (pour la plupart d'entre eux) ainsi que leur haute stabilité en oxydation. Néanmoins, les électrolytes organiques peuvent subir une attaque nucléophile par les espèces réduites de l'oxygène. En effet, des études récentes ont montré une importante dégradation de l'électrolyte lors de la décharge avec la formation des produits suivants :  $(C_3H_6(OCO_2Li)_2)$ ,  $Li_2CO_3$ ,  $HCO_2Li$ ,  $CH_3CO_2Li$ ,  $CO_2$  et  $H_2O$  [35,36]. Il n'a pas été prouvé que cette décomposition de l'électrolyte s'accompagne de la formation de  $Li_2O_2$ .

- Les électrolytes à base d'éthers

Récemment, les recherches se sont tournées vers d'autres électrolytes, notamment les éthers comme le diméthoxyéthane (DME) [37–39] ou le tétraéthylèneglycol diméthyléther (TEGDME) [40]. Ces éthers sont plus stables que les électrolytes à base de carbonates en décharge. Néanmoins, la formation de  $Li_2CO_3$ ,  $HCO_2Li$  et  $CH_3CO_2Li$  a été démontrée et indique une décomposition de l'électrolyte qui s'accroît lors du cyclage.

- Les liquides ioniques

Parallèlement, des électrolytes hydrophobes basés sur des liquides ioniques ont été explorés. Mais leur étude a été moins développée que celle des électrolytes organiques. Les liquides ioniques sont très peu volatils et empêchent ainsi l'évaporation de l'électrolyte. Une capacité de 5360 mAh/g<sub>carbone</sub> a été rapportée dans le 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethane sulphonyl)imide pour une durée de fonctionnement de 56 jours [27]. Aucune donnée n'est disponible concernant les performances en cyclage de ces batteries. En outre, la nature des produits de réaction et le mécanisme réactionnel restent à éclaircir pour apporter des conclusions quant à leur utilisation dans les batteries lithium/air.

Si les liquides ioniques n'ont pas fait l'objet de nombreuses recherches pour le système lithium/air, ceux-ci ont été étudiés pour les batteries lithium-ion à haut potentiel [41–46], de par leur grande stabilité électrochimique.

### *1.3.2.3. Sel de lithium*

La stabilité de l'électrolyte a fait l'objet de beaucoup d'études ; en revanche, peu d'attention a été portée sur l'influence du sel de lithium. Des mesures de spectroscopie XPS [47] ont montré que lorsque  $\text{LiPF}_6$  est en contact avec  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , il y a formation de fluorure de lithium  $\text{LiF}$  sur le  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . Il a également été rapporté que le lithium bis(oxalate)borate ( $\text{LiBOB}$ ) se décomposait par réaction chimique avec  $\text{Li}_2\text{O}_2$  ou  $\text{LiO}_2$ .  $\text{LiClO}_4$  est plus stable vis-à-vis du  $\text{Li}_2\text{O}_2$  mais est potentiellement explosif. Tableau I-4 compare les avantages et inconvénients des sels de lithium utilisés dans les batteries lithium/air [48]. Le trifluorométhylsulfonyl imidure de lithium ( $\text{LiTFSI}$ ) est le sel le plus stable pour une application dans les batteries  $\text{Li}/\text{O}_2$ , il a donc été retenu pour les mesures de cette thèse [49].

Tableau I-4: Comparaison des principaux sels de lithium utilisés dans les batteries lithium/air.

<b>Solvant</b>	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
$\text{LiClO}_4$	Conductivité Stabilité	Explosif
$\text{LiTFSI}$	Stabilité thermique Non toxique Stabilité électrochimique	Conductivité
$\text{LiPF}_6$	Conductivité	Instabilité thermique Formation de HF en présence de traces d'eau
$\text{LiBOB}$	Stabilité thermique	Coût

## I.3.3. Défis liés à l'anode

### *1.3.3.1. Formation de dendrites*

La formation de dendrites de lithium se déroulant dans la batterie en fonctionnement peut engendrer des courts-circuits et a longtemps été un obstacle au développement de batteries secondaires basées sur du lithium métal [50,51]. Les dendrites constituent un dépôt de métal irrégulier et sont dues à des distributions de courant inhomogènes à l'interface anode/électrolyte. Lorsque le lithium est immergé dans un solvant aprotique, il se forme rapidement une couche de passivation stable (appelée SEI, solid electrolyte interface). Elle est constituée d'une déposition de sels de lithium qui forment une barrière protectrice entre le lithium et l'électrolyte,

empêchant ainsi sa corrosion [52]. La composition hétérogène de la SEI engendre une structure fragile qui peut comporter des défauts dus à l'électrodéposition répétée du lithium lors du cyclage. Ces défauts peuvent créer des distributions de courant non uniformes, à l'origine de la déposition préférentielle du lithium. La formation de dendrites entraîne souvent une perforation du séparateur et des courts-circuits.

Pour limiter les problèmes liés à la formation de dendrites, différentes approches sont envisageables. La première consiste à utiliser un électrolyte polymère, tel que le poly(oxyéthylène) (PEO) [53]. Ces électrolytes doivent permettre de bloquer la formation de dendrite grâce à une matrice polymère solide tout en maintenant une conductivité ionique élevée. Une autre possibilité réside dans l'utilisation de membranes céramiques fines conductrices pour les ions lithium (LiSICON) [7]. Cette membrane présente également l'avantage de protéger le lithium des contaminants atmosphérique comme l'eau ou le dioxyde de carbone et permet le développement de systèmes en milieu aqueux. Néanmoins, ces membranes céramiques n'offrent pas une grande stabilité mécanique et des défauts de structure pourraient engendrer des réactions parasites.

#### *1.3.3.2. Stabilité*

Le lithium réagit avec de nombreux électrolytes en formant des couches de passivation qui ne sont pas homogènes. Le lithium n'est pas stable au contact d'électrolytes aqueux. Avec certains électrolytes, il se forme une mousse de lithium métal très réactive qui peut entraîner des réactions explosives. La surface subit des modifications constantes, et de nouvelles couches se forment. A chaque cycle, une partie du lithium disparaît de manière irréversible.

### **1.4. Motivation et objectifs de l'étude**

Le développement de batteries lithium/air plus performantes présente un fort attrait scientifique. Une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels et facteurs limitants liés au système est notamment indispensable. En outre, ce thème de recherche est d'un intérêt économique incontestable avec en arrière-plan une possible utilisation dans les véhicules électriques. Malgré des recherches intensives depuis la fin des années 1990, le sujet est loin d'être entièrement compris. Comme pour de nombreux types d'accumulateurs, la compréhension de problèmes fondamentaux comme l'influence de l'électrolyte ou de la structure de la cathode est un point déterminant dans le développement de batteries commercialisables.

L'aperçu des recherches bibliographiques actuelles sur le sujet donné précédemment a montré que certains domaines ont déjà fait l'objet de nombreuses recherches. Par exemple, de

nombreux chercheurs se sont intéressés à l'emploi d'électrolytes à base de carbonates pour les batteries lithium/air et l'utilisation de métaux nobles comme catalyseurs dans la cathode. Néanmoins, certaines pistes n'ont été que très rarement explorées. C'est le cas notamment de l'emploi de solvants alternatifs aux électrolytes à base de carbonates qui sera étudié dans ce travail.

On trouve dans la littérature des indications intéressantes concernant l'utilisation de catalyseurs non-nobles à base d'oxydes métalliques présentant une activité élevée pour la réaction de réduction et d'oxydation de l'oxygène. A partir de ces résultats, une électrode à air présentant une porosité adaptée et un catalyseur actif devra être mise au point et ses performances devront être testées.

Enfin, le mécanisme réactionnel devra être étudié plus en détail au moyen de méthodes électrochimiques. Un montage expérimental permettant de coupler des mesures électrochimiques à des mesures de spectroscopie de masse devra notamment être mis en place pour pouvoir étudier en direct les produits de réactions volatils formés au cours de la charge.



## Chapitre II : Techniques expérimentales

Dans la partie expérimentale, les paramètres des études qui ont été menées sont indiqués. La description des dispositifs expérimentaux constitue le fondement des résultats présentés dans les chapitres suivants.

### II.1. Produits chimiques utilisés

Avant chaque expérience, l'ensemble de la verrerie a été soigneusement lavée avec de l'eau distillée puis placée à l'étuve pour éliminer toute trace d'eau. Les gaz utilisés pour les mesures électrochimiques étaient Argon 6.0 et Oxygène 5.0. Les électrolytes utilisés (par exemple, 0,7 M LiTFSI dans TEGDME) ont été préparés par pesée dans la boîte à gants où les teneurs en eau et oxygène sont maintenus inférieurs à 0,1 ppm. Les teneurs en eau des liquides ioniques et du TEGDME tels qu'ils ont été livrés, ont été mesurées par titration Karl Fisher. Elles étaient inférieures à 100 ppm. Elles ont été abaissées en dessous de 20 ppm par ajout de tamis moléculaire de 4 Angström. Un aperçu des produits chimiques utilisés ainsi que leur pureté est donné en Tableau II-1.

Tableau II-1: Produits chimiques utilisés, pureté et fournisseur.

Produit	Pureté	Fournisseur
Argon	6.0 (99,9999%)	Linde
Oxygène	5.0 (99,999%)	Linde
BMPyrTFSI	99%	Iolitec
MPPipTFSI	99%	Iolitec
TEGDME	≥99%	Merck
LiTFSI	99,95%	Sigma-Aldrich

### II.2. Test de batteries

#### II.2.1. Assemblage des batteries

##### II.2.1.1. Cellule à deux électrodes

Une cellule lithium/air expérimentale a été créée pour la réalisation des tests électrochimiques en modifiant une cellule préexistante. Lors de sa conception, une attention

particulière a été portée sur l'étanchéité et la résistance chimique des matériaux en contact avec les électrodes et l'électrolyte. La cellule en verre présente l'avantage d'être transparente, ce qui permet l'observation de certains phénomènes (croissance dendritique, coloration de l'électrolyte, etc...) au cours du cyclage. Les cellules ont été assemblées au sein de la boîte à gants, où la teneur en eau et en oxygène est maintenue inférieure à 0,1 ppm. Un schéma du montage de la cellule est présenté en Figure II-1.

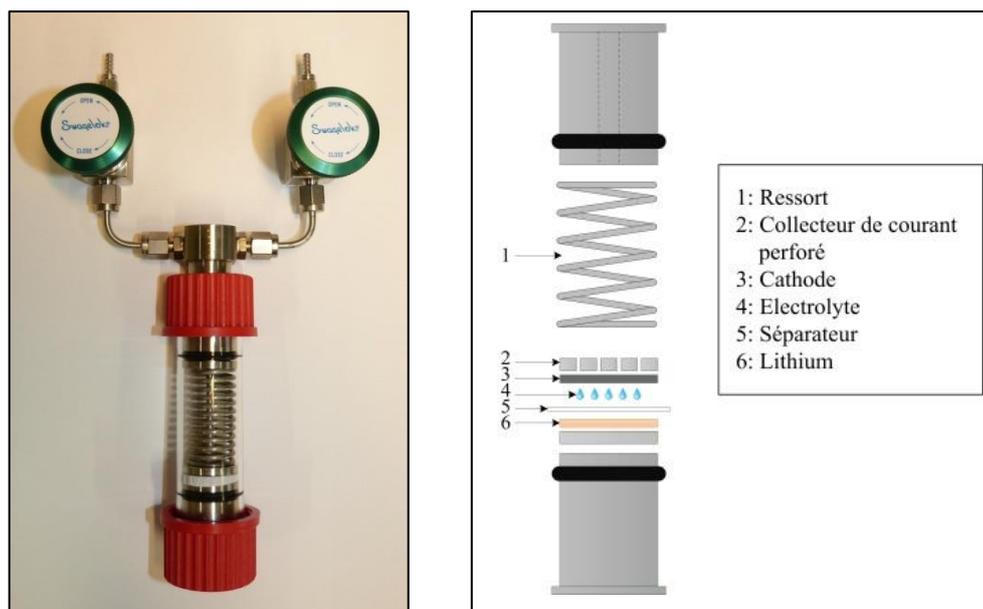


Figure II-1: Photographie (à gauche) et schéma (à droite) de l'assemblage de la cellule à deux électrodes.

Un disque de lithium de 0,4 mm d'épaisseur et 23 mm de diamètre est placé sur un collecteur de courant en acier Inox. Ensuite, un séparateur Celgard 2400 en polypropylène de 30 mm de diamètre et 25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est placé sur la feuille de lithium. Lorsque le cylindre en verre est inséré, le séparateur enveloppe le disque de lithium, prévenant ainsi le risque de court-circuit dû à la formation de dendrites latéralement. Un volume de 150  $\mu\text{L}$  d'électrolyte est alors ajouté sur le séparateur à l'aide d'une pipette Eppendorf. L'électrode à air de 20 mm de diamètre est placée sur le séparateur imbibé puis vient le collecteur de courant perforé en acier Inox, un ressort et le capillaire pour l'entrée d'oxygène. La cellule en verre est fermée aux deux extrémités par des bouchons à vis en polytéréphtalate de butylène. Les deux cales en acier Inox ont des joints toriques Simriz (FFKM), assurant l'étanchéité avec le cylindre en verre. Cet élastomère perfluoré a été choisi en raison de son excellente résistance face aux solvants agressifs. Une fois la cellule montée, les deux robinets sont fermés et la cellule est sortie de la boîte à gant afin d'être remplie d'oxygène.

L'oxygène est introduit dans la cellule à un débit de 100 mL/min pendant 5 min. Cette durée est suffisante pour obtenir 100 % d'oxygène dans la cellule, comme il a été vérifié par spectroscopie de masse. Les robinets sont ensuite fermés, la pression à l'intérieur de la cellule étant de 1 bar.

Cette cellule pourrait être améliorée en séparant le compartiment anodique du compartiment cathodique, cela permettrait d'éviter la diffusion de l'oxygène vers le lithium. Le développement de la cellule de test n'était néanmoins pas au cœur de ce travail.

### II.2.1.2. Cellule à trois électrodes

Pour les expériences de voltammétrie cyclique et d'impédance, une cellule avec électrode de référence a été utilisée. L'assemblage de la cellule à trois électrodes est présenté en Figure II-2. La cellule à trois électrodes est construite sur le même modèle que la cellule à deux électrodes, à l'exception qu'une électrode de référence peut être introduite par une ouverture latérale. L'électrode de référence est constituée d'une petite feuille de lithium pressée sur une grille de cuivre. L'électrode ainsi constituée, le cuivre n'entre pas en contact avec l'électrolyte, ce qui évite la formation d'un potentiel mixte. L'électrode de référence se situe entre deux séparateurs afin d'éviter les courts-circuits.

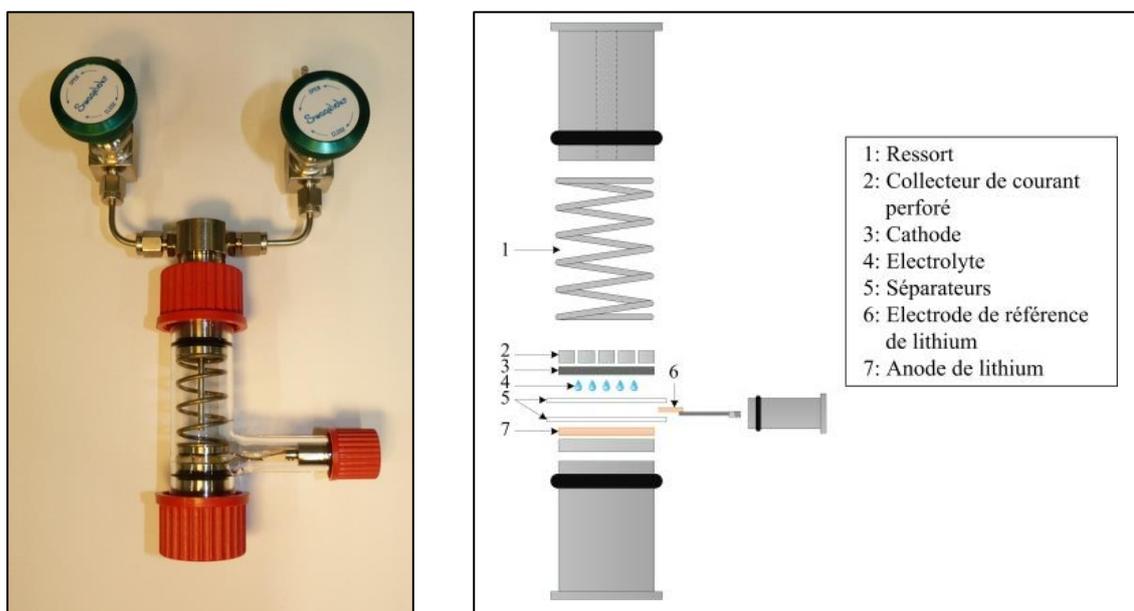


Figure II-2: Photographie (à gauche) et schéma (à droite) de l'assemblage d'une cellule à trois électrodes, utilisée pour les expériences de voltammétrie cyclique et d'impédance.

### II.2.2. Test de cyclage

Les tests de cyclage des cellules ont été réalisés sur des bancs de cyclage BaSyTec. Toutes les cellules ont été déchargées et chargées à  $0,1 \text{ mA/cm}^2$ . L

## II.3. Caractérisation des électrodes

### II.3.1. Analyse MEB-EDX

La spectroscopie des rayons X par dispersion d'énergie (EDX) permet l'identification chimique de micro-échantillon. Les électrodes ont été observées au microscope électronique à balayage (MEB) Zeiss modèle EVO-MA 10. Cette technique de microscopie électronique est basée sur le principe des interactions électrons-matière et permet de donner des informations sur la structure des échantillons.

### II.3.2. Analyse de la surface spécifique

Les surfaces spécifiques ont été déterminées sur un appareil Quantachrome Nova 2000e selon la méthode BET qui consiste à établir l'isotherme de l'azote.

### II.3.3. Analyse XRD

La technique de diffraction par les rayons X permet de déterminer la structure cristalline d'un matériau. Le réseau cristallin est constitué de plans parallèles et équidistants appelés plans réticulaires. Lorsqu'un faisceau de rayon X atteint un système cristallin, celui-ci est diffracté dans une direction propre donnée par une famille de plans réticulaires. Les analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées sur un appareil Bruker D8 Discover.



Figure II-3: Porte-échantillon utilisé pour les mesures XRD.

Les matériaux d'électrode à étudier ont été placés dans un porte-échantillon hermétique (Figure II-3) afin d'éviter toute réaction parasite avec l'air.

## II.4. Techniques électrochimiques

### II.4.1. Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique est une technique de mesure électrochimique potentiodynamique. Le potentiel de l'électrode de travail est varié d'un potentiel à un autre avec une certaine vitesse de balayage de manière périodique comme indiqué en Figure II-4.

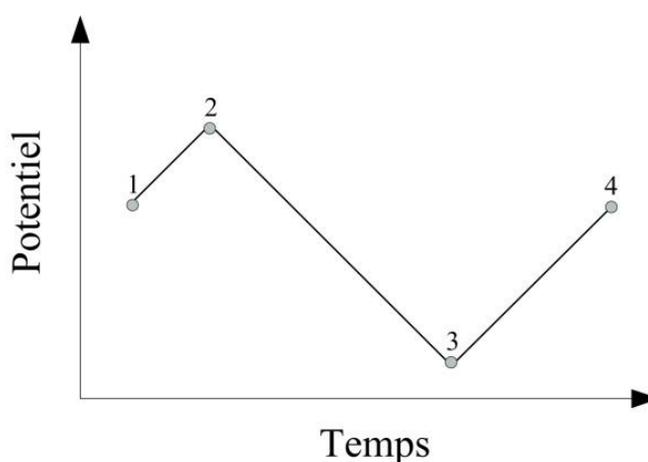


Figure II-4: Représentation schématique de la forme du potentiel lors d'une voltammétrie cyclique. 1: potentiel de départ; 2: potentiel limite anodique; 3: potentiel limite cathodique; 4: potentiel final.

La voltammétrie cyclique permet l'étude de processus d'oxydation et de réduction à une électrode pour une fenêtre de potentiel définie. Les mesures électrochimiques ont été réalisées avec un potentiostat Biologic modèle SP200.

Les mesures ont été effectuées dans une cellule en verre étanche présentant 5 entrées pour les 3 électrodes (travail, contre et référence), l'arrivée de gaz et le capteur de température. La cellule a été assemblée dans la boîte à gants sous atmosphère protectrice d'argon. La cellule et les électrodes ont été conçues de manière à minimiser la quantité d'électrolyte utilisée. Ainsi le volume d'électrolyte nécessaire a pu être réduit à 3 mL, ce qui est très important pour l'étude d'électrolytes onéreux comme les liquides ioniques. La température de la cellule peut être réglée avec une précision de  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ .

L'électrode de travail employée était un disque de carbone vitreux de 5 mm de diamètre. La contre-électrode était une feuille de platine. Les mesures étant réalisées dans des électrolytes

non aqueux, une électrode de référence  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  a été utilisée. La solution de l'électrode de référence est préparée en ajoutant 900  $\mu\text{L}$  de l'électrolyte considéré à 100  $\mu\text{L}$  d'une solution de 1 M  $\text{AgNO}_3$  dans l'acétonitrile [54]. Un fil d'argent est introduit dans cette solution et un verre fritté (Vycor) est soudé à l'extrémité du tube en verre par un tube thermo-rétractable en téflon.

#### II.4.2. Microélectrode

Une microélectrode, souvent appelée ultramicroélectrode, est une électrode dont au moins l'une de ses dimensions est inférieure à 25  $\mu\text{m}$ . La microélectrode utilisée pour les mesures de diffusion est constituée d'un fil de platine de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre scellé dans un tube en verre et polie à son extrémité. La géométrie de la microélectrode est présentée en Figure II-5. La microélectrode de platine d'un diamètre de 10  $\mu\text{m}$  a été obtenue chez BASi. Son diamètre et sa qualité ont été contrôlés avec le MEB. Avant chaque série de mesures, la surface de l'électrode a été polie sur un feutre avec une suspension d'alumine de 0,05  $\mu\text{m}$ . L'électrode est ensuite rincée à l'eau distillée et immergée une minute dans un bain à ultrasons.

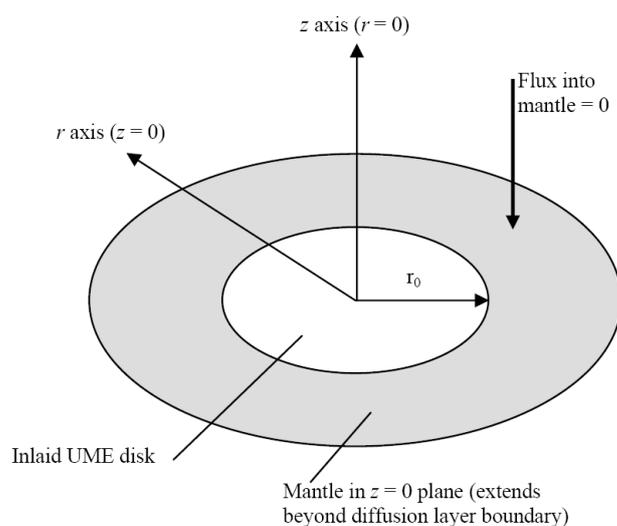


Figure II-5: Géométrie d'une microélectrode disque-plan [55].

Les mesures ont été effectuées dans une cage de Faraday pour éviter les interférences électriques qui affectent significativement la précision des mesures à bas courants.

Le mode de transport dominant à la microélectrode est la diffusion.

Shoup et Szabo ont établi une expression donnant les variations de courant en fonction du temps [56] :

$$I = i_{ss}(0,7854 + 0,8862\tau^{-\frac{1}{2}} + 0,2146e^{-0,7823\tau^{-\frac{1}{2}}}) \quad (10)$$

Où  $\tau$  est une variable de temps sans unité définie par la relation (11).

$$\tau = \frac{4Dt}{r^2} \quad (11)$$

Le courant stationnaire  $i_{ss}$  est donné par l'équation (12).

$$i_{ss} = 4nFDcr \quad (12)$$

Où  $n$  est le nombre d'électrons échangés ;  $F$  la constante de Faraday (96500 C/mol) ;  $D$  le coefficient de diffusion ;  $c$  la concentration et  $r$  le rayon de l'électrode.

#### II.4.3. Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance est une technique répandue pour évaluer les changements s'opérant aux matériaux d'électrode durant les cycles de charge/décharge. Elle a souvent été employée dans les batteries lithium-ion pour étudier la cinétique de l'intercalation des ions lithium dans les électrodes de graphite. L'évolution des propriétés électrochimiques et physiques des électrodes peut être déduite des données de l'impédance.

La spectroscopie d'impédance est une technique réalisée en appliquant une tension sinusoïdale de faible amplitude et en mesurant le courant qui en résulte. Le signal appliqué est de faible amplitude afin que la réponse de la cellule soit pseudo-linéaire. Pour un système linéaire ou pseudo-linéaire, la réponse en courant à un potentiel sinusoïdal sera une sinusoïde de même fréquence mais décalée en phase. L'expression de l'impédance  $Z(\omega)$  est composée d'une partie réelle et d'une partie imaginaire :

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' \quad (13)$$

Si la partie réelle est portée sur l'axe X et la partie imaginaire sur l'axe Y, on obtient un graphe de Nyquist. Sur ce type de diagramme, chaque point correspond à l'impédance à une fréquence donnée.

Dérivée de l'impédance, l'admittance est définie par l'équation (14).

$$Y \equiv Z^{-1} \equiv Y' + jY'' \quad (14)$$

Les systèmes électrochimiques comme les surfaces d'électrode se comportent souvent comme de simples circuits électriques. Les spectres d'impédance sont donc généralement

analysés en leur appliquant un circuit électrique équivalent. Figure II-6 montre deux circuits équivalents couramment utilisés, ainsi que leurs graphes d'impédance  $Z$  et d'admittance  $Y$ .

La spectroscopie d'impédance a été utilisée pour étudier le système  $\text{Li}/\text{O}_2$  à différents états de charge et décharge. Les cellules ont été déchargées et chargées entre 2 et 4,5 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  avec une densité de courant de  $0,1 \text{ mA}/\text{cm}^2$  et des spectres d'impédance ont été enregistrés toutes les heures avec un potentiostat Biologic modèle SP200. La spectroscopie d'impédance a été mesurée sur une plage de fréquence allant de  $0,01 \text{ Hz}$  à  $10^6 \text{ Hz}$  avec 10 points par décade et une amplitude de  $10 \text{ mV}$ . Les données ont été exploitées avec le programme ZView en modélisant le système par un circuit électrique équivalent.

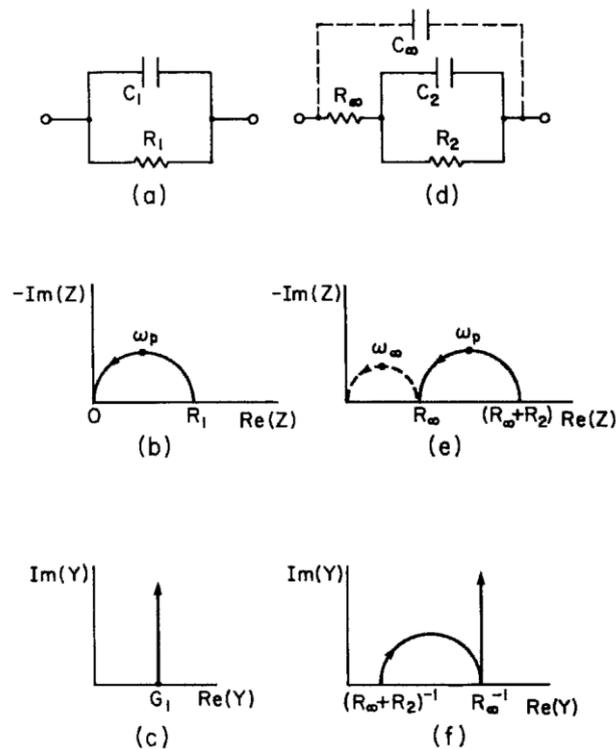


Figure II-6: Exemple de deux circuits équivalents RC typiques (a) et (d) avec leurs graphes de Nyquist (b) et (e) et graphes d'admittance (c) et (f). Les flèches indiquent la direction des fréquences croissantes [57].

## II.5. Mesure de conductivité et de viscosité

La conductivité et la viscosité des électrolytes ont été mesurées par méthode de spectroscopie d'impédance à l'aide d'une cellule de conductivité constituée de deux plaques de platine platiné. Les mesures ont été effectuées sur une gamme de fréquence allant de  $10 \text{ mHz}$  à  $100 \text{ kHz}$  avec une amplitude de  $10 \text{ mV}$ . La température variait de  $-10^\circ\text{C}$  à  $70^\circ\text{C}$  et a été

contrôlée par un capteur de température. La conductivité ( $\sigma$ ) est obtenue grâce à la résistance ( $R$ ) de l'électrolyte lue sur le diagramme d'impédance complexe avec l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{K}{R} \quad (15)$$

$K$  représente la constante de la cellule et est définie comme le rapport entre la distance entre les électrodes et la surface réelle des électrodes. Elle a été déterminée à 25°C par des mesures dans des solutions de 0,1 M et 0,01 M KCl ; sa valeur est 0,86 cm<sup>-1</sup>. Toutes les mesures ont été réalisées sous une atmosphère sèche d'argon.

## II.6. Spectroscopie de masse in situ

La spectroscopie de masse in situ est une méthode de mesure combinée, qui se compose d'une expérience électrochimique et de la détection simultanée des gaz par spectroscopie de masse. Cette méthode, encore appelée DEMS (*differential electrochemical mass spectrometry*) est souvent employée dans le domaine des piles à combustible. Parallèlement des informations obtenues par la mesure électrochimique, les produits volatils formés sont détectés par le spectromètre de masse, ce qui permet d'éclaircir les réactions se déroulant à la cathode. Le spectromètre de masse possède 64 canaux de mesure, dont le temps de mesure peut être réglé indépendamment de 10 ms à 60 s. Pour pouvoir être détectés, les produits de réaction doivent être suffisamment volatils. Dans la spectroscopie de masse classique, des fragments sont interprétés pour déterminer la présence de molécules. A cette approche qualitative s'ajoute la possibilité de quantifier les courants ioniques par des procédures de calibration spécifiques. Ainsi on peut obtenir des données quantitatives sur la composition de la phase gazeuse.

Le dispositif expérimental utilisé pour les mesures de spectroscopie de masse in situ est présenté en Figure II-7. Une attention particulière a été apportée à l'étanchéité de la cellule. L'entrée de la cellule peut être indépendamment reliée à la bouteille d'oxygène, d'argon ou à une pompe. Avant de débiter l'expérience, les capillaires métalliques sont évacués grâce à la pompe afin d'enlever les traces d'eau et les gaz adsorbés à la surface métallique. Puis, de l'oxygène est introduit dans la cellule jusqu'à atteindre un signal de 100 %. La cellule est déchargée jusqu'à 2 V vs. Li/Li<sup>+</sup> sous oxygène. Avant la charge, on laisse circuler un flux d'argon dans la cellule jusqu'à ce que la concentration en oxygène soit inférieure à 500 ppm pour pouvoir détecter la production d'oxygène pendant la charge. Le débit d'argon est ensuite fixé à 3 mL/min pour compenser le prélèvement effectué par le spectromètre de masse et pour que la pression à l'intérieur de la cellule reste constante. Les gaz formés lors de la charge peuvent ainsi être mesurés.

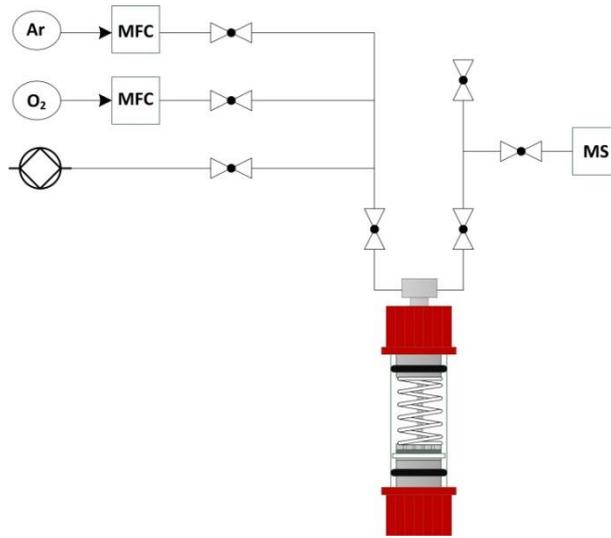


Figure II-7: Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures de spectroscopie de masse in situ. MFC: Contrôleur de débit massique (Mass Flow Controller), MS: Spectromètre de masse.





## Chapitre III : Choix de l'électrolyte non-aqueux pour batteries lithium/air

Dans les batteries lithium/air, l'utilisation d'un système non-aqueux est intéressante car elle supprime les risques liés à la réaction du lithium avec l'eau. Le choix de l'électrolyte non-aqueux pour batteries lithium/air se divise en quatre sous-chapitres : la présentation des différents types d'électrolytes étudiés, la détermination de leurs caractéristiques clés, les tests électrochimiques et les tests en batterie.

### III.1. Présentation des différents types d'électrolytes étudiés

Il existe une multitude de systèmes d'électrolytes non-aqueux. Trois types ont été envisagés ici : les électrolytes traditionnels à base de carbonates (mesures de référence), les liquides ioniques et les électrolytes à base d'éther avec comme modèle le TEGDME.

#### III.1.1. Les électrolytes traditionnels à base de carbonates

La plupart des études menées sur les batteries lithium/air font intervenir des électrolytes traditionnels à base de carbonates. Ces électrolytes ont été testés au début de cette étude dans la cellule test à deux électrodes en vue d'avoir un point de référence pour la recherche de solvants alternatifs présentée après. L'électrolyte envisagé ici est 1 M LiTFSI dans PC:DEC (1:1 vol.) car il a été montré que cet électrolyte présente les meilleures performances en termes de capacité à bas régime [58].

La Figure III-2 montre une courbe de charge-décharge obtenue avec cet électrolyte. L'électrode est composée d'un tapis de nanotubes (CNTs) verticalement alignés synthétisés directement sur une mousse de nickel par CVD (Chemical Vapor Deposition). La mousse de nickel, qui constitue ainsi le collecteur de courant, est entièrement recouverte de CNTs, à l'exception de zones de défauts où l'on peut observer le nickel. Une photographie MEB de cette électrode est donnée en Figure III-1. La capacité est limitée à 600 mAh/g afin d'éviter une décharge profonde dès les premiers cycles. Les deux premières décharges présentent un plateau stable autour de 2,7 V vs. Li/Li<sup>+</sup>. Après 10 cycles, la capacité n'est plus que de l'ordre de quelques mAh/g. On constate ensuite une polarisation qui s'accroît rapidement avec le nombre de cycles. Il apparaît que les performances de l'électrode sont fortement limitées par la charge. Sur le cycle 5 et les suivants, on s'aperçoit que le potentiel limite de charge (4,7 V vs. Li/Li<sup>+</sup>) est rapidement atteint. La médiocre performance de la cellule est très probablement due à l'instabilité de l'électrolyte. Il a été en effet montré que les électrolytes à base de carbonates se

décomposent lors de la décharge avec la formation des produits suivants :  $(C_3H_6(OCO_2Li)_2)$ ,  $Li_2CO_3$ ,  $HCO_2Li$ ,  $CH_3CO_2Li$ ,  $CO_2$  et  $H_2O$  [35,36]. Ces produits sont difficilement oxydables lors de la charge, ce qui entraîne une atteinte rapide du potentiel limite et une chute rapide de la capacité.

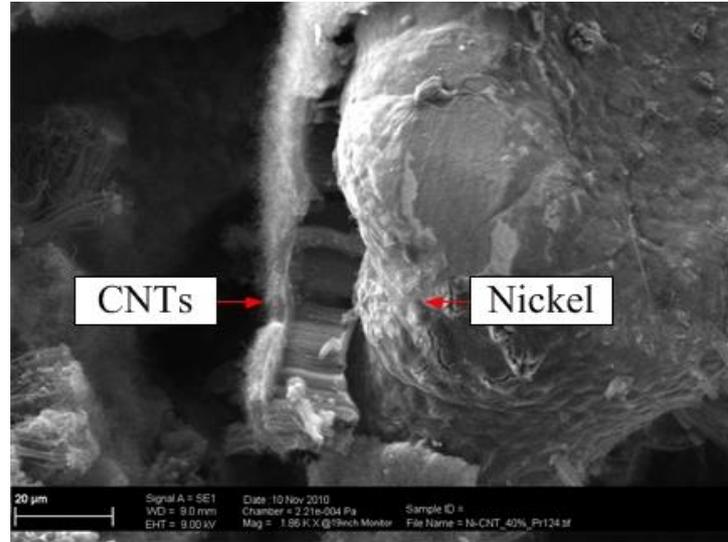


Figure III-1: Image MEB de l'électrode composée d'un tapis de nanotubes (CNTs) verticalement alignés synthétisés directement sur une mousse de nickel par CVD (Chemical Vapor Deposition).

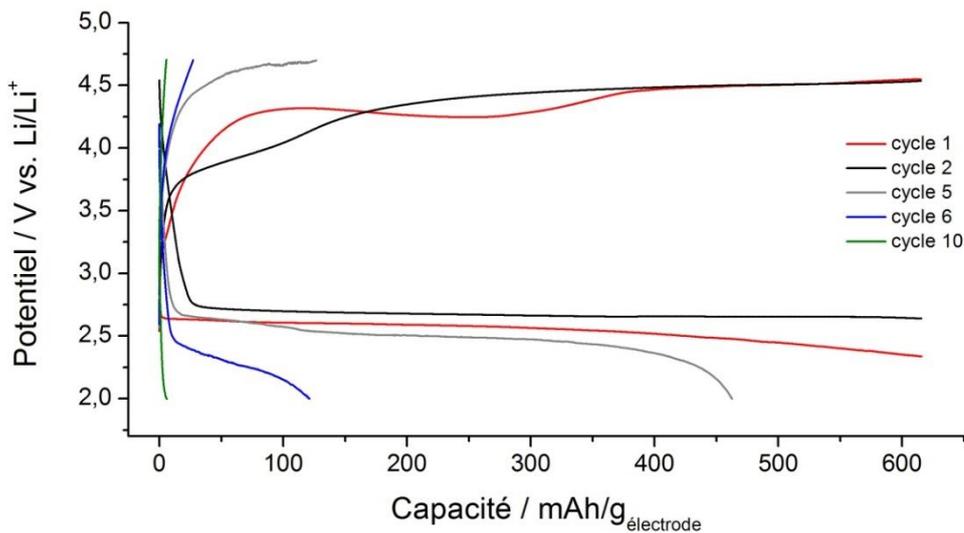


Figure III-2: Courbe de charge-décharge obtenue pour les 10 premiers cycles avec l'électrolyte 1 M LiTFSI dans PC:DEC (1:1 vol.) entre 2 et 4,7 V à  $0,1 \text{ mA/cm}^2$ . Capacité limitée à 600 mAh/g. Cathode à air : CNTs sur mousse de Nickel.

De plus, des irrégularités au niveau de la courbe de charge ont été parfois observées (Figure III-3 (a)). Ces irrégularités sont dues à la formation de dendrites (déposition inhomogène de lithium) qui créent de micro court-circuits en perforant le séparateur. Figure III-3 (b) montre une photo de la cellule en verre à l'issue de la charge. L'observation de la feuille de lithium à travers la cellule en verre montre une réaction du lithium importante. Le lithium forme des vagues mousseuses qui entraînent un soulèvement latéral du séparateur.

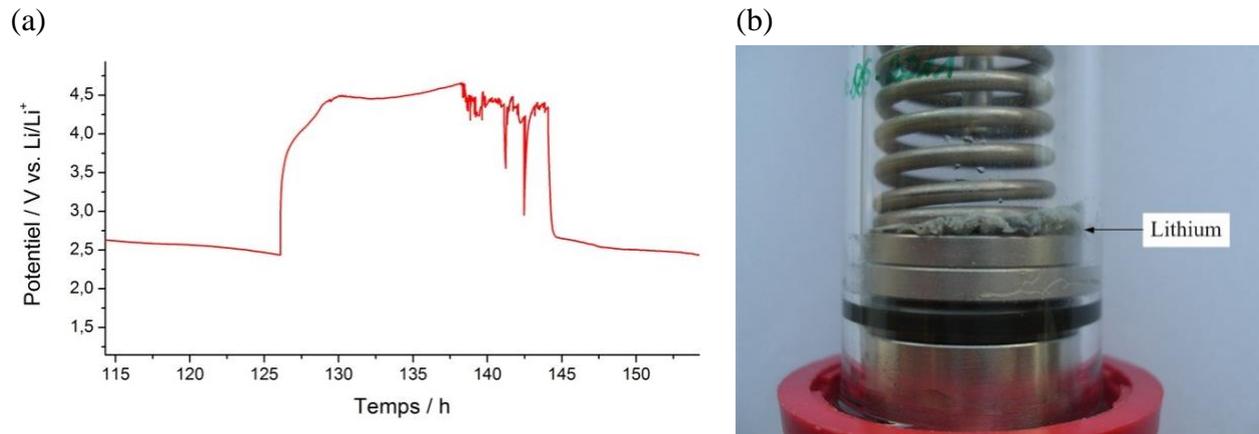


Figure III-3: Formation de dendrites lors de la charge (cycle 4). (a) Irrégularités au niveau de la courbe de charge, (b) photo du lithium après la charge.

Il apparaît que les électrolytes conventionnels ne sont pas adaptés à une utilisation dans les batteries lithium/air. Il est donc nécessaire de s'intéresser à des systèmes d'électrolytes alternatifs. Les mesures dans les électrolytes à base de carbonates servent de référence pour la recherche d'électrolytes alternatifs.

### III.1.2. Les liquides ioniques

Les liquides ioniques sont des liquides constitués exclusivement d'ions. Ils se différencient des sels fondus par leur point de fusion inférieur à 100°C. En comparaison, le chlorure de sodium NaCl a un point de fusion d'environ 800°C. Un grand nombre de liquides ioniques sont liquides à température ambiante, ils sont souvent nommés RTILs en référence à leur dénomination anglaise « room temperature ionic liquids » et ont particulièrement retenu l'attention des chercheurs. Ils possèdent des propriétés uniques et attrayantes pour de nombreux domaines d'application. Notamment pour l'électrochimie, les liquides ioniques RTILs présentent des propriétés intéressantes:

- Fenêtre de stabilité électrochimique très large avec un choix d'anion et cation judicieux

- Non volatiles
- Conductivité ionique élevée
- Liquides à température ambiante
- Dissolvent un grand nombre de composés inorganiques, organiques et organométalliques
- Propriétés modulables par variation des combinaisons cation/anion

Les propriétés comme le point de fusion, la viscosité ou la solubilité d'autres substances dans les liquides ioniques sont déterminés par les substituants des cations organiques et par la nature de l'anion.

Les liquides ioniques se composent d'un cation et d'un anion. Les cations font généralement partie de la famille des ammonium, imidazolium, piperidinium, pyridinium, pyrrolidinium, phosphonium ou sulfonium. Les anions se divisent en 2 groupes : les anions polynucléaires ( $\text{Cl}^-$  /  $[\text{AlCl}_3]$ ) et les anions mononucléaires qui peuvent être soit organiques soit inorganiques.

Deux liquides ioniques liquides à température ambiante ont été étudiés comme électrolytes potentiels pour les batteries lithium/air :

- 1-butyl-3-méthylpyrrolidinium (trifluorométhylsulfonyl)imide (BMPyrTFSI)
- 1-méthyl-3-propylpiperidinium (trifluorométhylsulfonyl)imide (MPPipTFSI)

Le choix de ces deux liquides ioniques a été motivé par une étude préliminaire révélant la stabilité du superoxide  $\text{O}_2^-$  dans ces milieux. Les liquides ioniques utilisés ont été obtenus chez IoLiTec et présentent une pureté de 98%. Leur structure est donnée en Figure III-4.

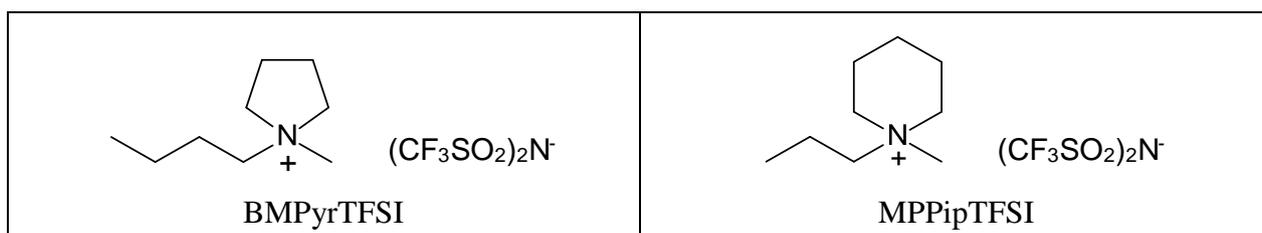


Figure III-4: Structure des ILs utilisés dans ce travail.

Les voltammétries cycliques (CV) du BMPyrTFSI et du MPPipTFSI avec une vitesse de balayage de 100 mV/s sous argon et dans l'électrolyte saturé en oxygène sont présentées en Figure III-5. L'électrode de travail utilisée est une électrode de carbone vitreux de 5 mm de diamètre, la contre-électrode est constituée d'une feuille de platine et l'électrode de référence est  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . Sous argon, aucun courant anodique ou cathodique significatif n'est visible, ce qui

suggère que les liquides ioniques sont stables sur la fenêtre de potentiel de -2 V à 1 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>. En revanche, dans l'électrolyte saturé en oxygène un pic de réduction et d'oxydation est observé. L'électrochimie de l'oxygène dans les milieux organiques a été étudiée au début des années 60, notamment dans le diméthylsulfoxyde (DMSO), l'acétonitrile et le diméthylformamide (DMF) [59–63]. Dans ces solvants, la réduction de l'oxygène implique la formation du superoxyde O<sub>2</sub><sup>-</sup> par l'échange d'un électron. La réduction de l'oxygène dans les liquides ioniques est analogue. Les deux pics mettent en évidence le couple O<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>-</sup>.

La réduction de l'oxygène dans les deux liquides ioniques fait intervenir la réaction (16) à un électron.

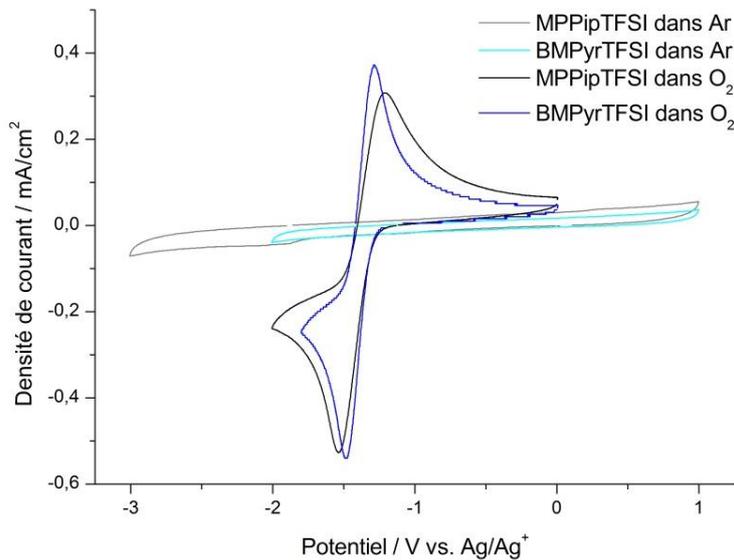


Figure III-5: Comparaison des voltammétries cycliques du BMPyrTFSI et MPPipTFSI à température ambiante sous argon (Ar) et dans l'électrolyte saturé en oxygène (O<sub>2</sub>). Vitesse de balayage: 100 mV/s.

Les densités de courant obtenues ainsi que les potentiels des pics sont équivalents pour les deux ILs. Dans les deux cas, la densité de courant d'oxydation est inférieure à la densité du courant de réduction, mettant en évidence qu'il ne s'agit pas d'un système réversible.

Le superoxyde O<sub>2</sub><sup>-</sup> généré est fortement basique. En présence d'un proton, il réagit de manière irréversible [61] selon l'équation (17).



Des voltammétries cycliques ont également été enregistrées sur une plus large fenêtre de potentiel, de -3 V à 1 V pour MPPipTFSI et de -2,75 V à 1,25 V pour BMPyrTFSI. Les résultats sont donnés en Figure III-6. Sur les graphes, on observe la présence de nouveaux pics de réduction et d'oxydation. Le deuxième pic de réduction qui apparaît à des potentiels plus négatifs (-2,5 V) correspond probablement à la réduction de  $O_2^-$  en  $O_2^{2-}$  :



En oxydation, un pic est présent autour de 0,3 V. Ce pic peut provenir de la présence de traces d'eau et correspondre à l'équation (17). Pour le BMPyrTFSI, on observe en plus un pic d'oxydation à -0,4 V, dont l'origine exacte reste encore à déterminer. Il pourrait être lié à la présence d'impuretés dans l'électrolyte ou à une réaction du superoxyde avec le liquide ionique.

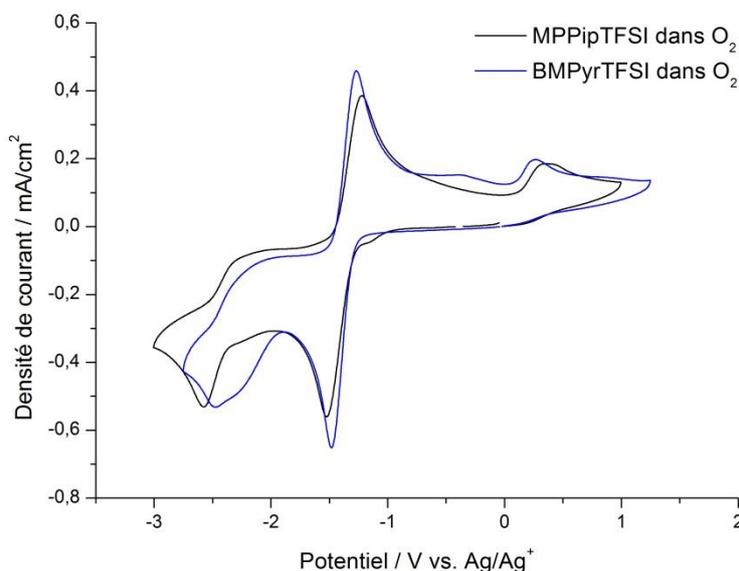


Figure III-6: Comparaison des voltammétries cycliques du BMPyrTFSI et MPPipTFSI à température ambiante dans l'électrolyte saturé en oxygène (O<sub>2</sub>). Plage de potentiel : -3 V → 1 V pour MPPipTFSI ; -2,75 V → 1,25 V pour BMPyrTFSI. Vitesse de balayage: 100 mV/s.

### III.1.3. Réactions électrochimiques dans les électrolytes à base d'éther : étude du TEGDME

Les électrolytes à base d'éther ont été très peu étudiés dans le cadre des batteries Li/O<sub>2</sub>. Pour l'étude, le TEGDME a été choisi comme électrolyte modèle. Figure III-7 montre les voltammétries cycliques obtenues dans l'électrolyte 0,1 M LiTFSI / TEGDME pour des vitesses de balayage allant de 10 à 200 mV/s. On observe un large pic de réduction et trois pics non dissociés en oxydation. Le troisième pic d'oxydation apparaît être le pic dominant.

Le pic cathodique correspond probablement à l'enchainement de plusieurs réactions électrochimiques non dissociables menant à la formation de  $\text{Li}_2\text{O}_2$  et  $\text{Li}_2\text{O}$  (équations (19) et (21)), associées à une réaction de décomposition chimique (équation (20)) [38].



Les pics anodiques sont attribués aux réactions suivantes :

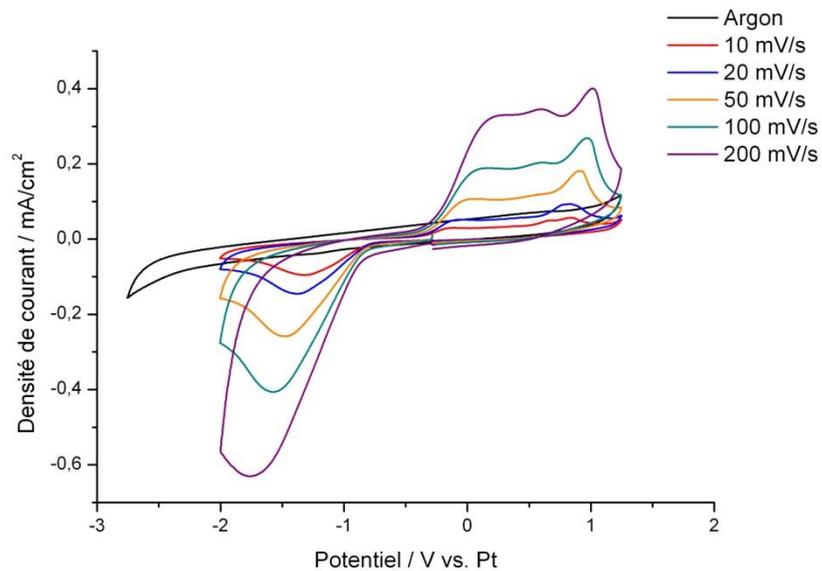


Figure III-7: Voltammétries cycliques obtenues à une électrode de carbone vitreux dans 0,1 M LiTFSI / TEGDME à différentes vitesses de balayage.

### III.2. Détermination des caractéristiques clés

La fenêtre de stabilité, la viscosité et la conductivité ionique sont des critères importants qu'il convient de mesurer. La solubilité et le coefficient de diffusion de l'oxygène ont également

été déterminés. Ils doivent être suffisamment élevés pour permettre un taux de décharge satisfaisant.

### III.2.1. Fenêtre de stabilité

Des voltammétries cycliques ont été réalisées sur les deux liquides ioniques purs sélectionnés, d'une part pour évaluer leur stabilité électrochimique, d'autre part pour contrôler la pureté. Elles sont représentées en Figure III-8. Les mesures ont été effectuées dans une cellule en verre avec une électrode de travail en carbone vitreux de 5 mm de diamètre, une contre-électrode de platine et une électrode de référence Ag/Ag<sup>+</sup>. Le potentiel de l'électrode de référence a été calibré par rapport à un fil de lithium, 0 V vs. Li/Li<sup>+</sup> correspondant à -3.51 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>. Le potentiel est rapporté en V vs. Li/Li<sup>+</sup> pour faciliter les comparaisons ultérieures. Les liquides ioniques présentés en Figure III-8 sont d'une grande pureté, on remarque en effet par l'absence de pics de réduction ou d'oxydation l'absence d'impuretés électrochimiquement actives.

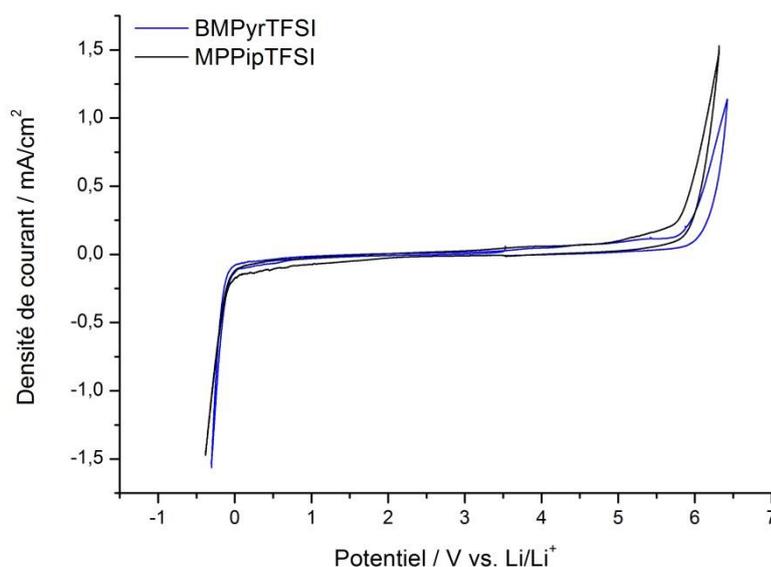


Figure III-8: Fenêtre de stabilité électrochimique du BMPyrTFSI et du MPPIP-TFSI sur carbone vitreux sous argon, vitesse de balayage : 5 mV/s. L'électrode de référence utilisée est Ag/Ag<sup>+</sup> et le potentiel a été rapporté à Li/Li<sup>+</sup>.

La fenêtre de stabilité électrochimique a été déterminée en considérant 0,15 mA/cm<sup>2</sup> comme densité de courant limite. Il s'agit ici d'une valeur arbitraire communément admise utilisée dans un but de comparaison. Si la valeur de courant limite est choisie est plus faible, la fenêtre de stabilité l'est également. Les liquides ioniques considérés présentent une stabilité électrochimique comparable avec un léger avantage en stabilité pour le BMPyrTFSI. Ils sont

stables sur une très large fenêtre électrochimique, 5,59 V pour le MPPipTFSI et 5,84 V pour le BMPyrTFSI (avec les conditions énoncées précédemment), les rendant intéressants comme électrolytes pour les batteries lithium/air. Ces résultats démontrent que les liquides ioniques sont stables si le potentiel est maintenu inférieur à 4,7 V.

Dans le système Li/O<sub>2</sub>, l'électrolyte n'est pas utilisé pur mais un sel de lithium y est dissous. Ce sel peut influencer la fenêtre de stabilité électrochimique par la présence d'impuretés. La fenêtre de stabilité électrochimique des liquides ioniques a donc été mesurée en présence du sel de lithium LiTFSI à une concentration de 0,7 M pour comparaison. Les liquides ioniques et le sel de lithium étant onéreux, le volume d'électrolyte a été minimisé pour cette série de mesure, le volume nécessaire étant d'environ 200 µL. Les expériences ont été réalisées dans une cellule à deux électrodes avec un séparateur imbibée d'électrolyte. L'électrode de travail était un disque de carbone vitreux de 3 mm de diamètre, la contre électrode un disque de lithium. La contre-électrode a également servi d'électrode de référence. Les résultats sont présentés en Figure III-9 ; pour comparaison, les mesures dans le TEGDME sont également indiquées.

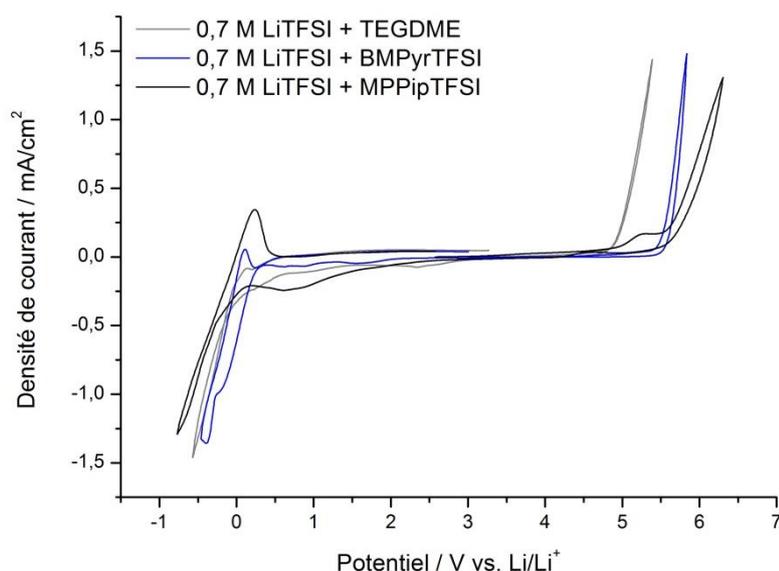


Figure III-9: Fenêtre de stabilité électrochimique des liquides ioniques et du TEGDME en présence de sel de lithium (0,7 M LiTFSI) sur carbone vitreux sous argon, vitesse de balayage : 5 mV/s. L'électrode de référence utilisée est un disque de lithium.

On observe sur la Figure III-9 à bas potentiels (autour de 0 V vs. Li/Li<sup>+</sup>) la réaction de dépôt et de redissolution du lithium. La fenêtre de stabilité des liquides ioniques est réduite en présence de sel de lithium. À potentiels élevés, on observe un léger pic d'oxydation pour le MPPipTFSI non observé dans le liquide ionique pur. Cette mesure a été répétée à plusieurs

reprises, le pic était toujours présent. Ce pic peut provenir de la présence d'impuretés dans la boîte à gants, ou est lié à la présence du sel de lithium. Il est important de noter que le potentiel cathodique  $E_{\text{cath}}$  est ici dépendant de la réduction à l'électrode de lithium contrairement aux mesures réalisées dans les liquides ioniques purs. Dans les liquides ioniques purs, le lithium n'ayant pas été employé, cette réaction n'est en effet pas visible. Le potentiel anodique  $E_{\text{anod}}$  des liquides ioniques est réduit de quelques dizaines de mV en présence de sel de lithium. Néanmoins, ces mesures confirment la très bonne stabilité en oxydation des systèmes d'électrolyte 0,7 M LiTFSI / IL, avec des potentiels anodiques supérieurs à 5 V. En comparaison, le potentiel limite  $E_{\text{anod}}$  du système 0,7 M LiTFSI / TEGDME est nettement plus faible à 4,22 V, indiquant une stabilité limitée en oxydation. Cette limitation résulte de l'emploi du TEGDME qui est un solvant moins stable. La fenêtre de stabilité électrochimique  $\Delta E$  en présence de LiTFSI est également indiquée dans le Tableau III-1 à titre indicatif, celle-ci étant influencée par l'électrode de référence employée.

Les batteries lithium/air souffrant de fortes surtensions de charge, une stabilité restreinte en oxydation est un facteur limitant. Sous cette perspective, les liquides ioniques apparaissent plus attrayants que le TEGDME. Tableau III-1 résume les résultats de stabilité électrochimique obtenus sur carbone vitreux pour les électrolytes avec et sans sel de lithium. Les potentiels limites cathodiques  $E_{\text{cath}}$  et anodiques  $E_{\text{anod}}$  ainsi que la fenêtre de stabilité électrochimique  $\Delta E$  sont indiqués.

Tableau III-1: Potentiel cathodique  $E_{\text{cath}}$ , potentiel anodique  $E_{\text{anod}}$  et fenêtre de stabilité électrochimique  $\Delta E$  des liquides ioniques sur carbone vitreux avec et sans sel de lithium. Le système 0,7 M LiTFSI / TEGDME est également indiqué. La limite de densité de courant considéré est 0,15 mA/cm<sup>2</sup>.

Electrolyte	$E_{\text{cath}}$ (V vs. Li/Li <sup>+</sup> )	$E_{\text{anod}}$ (V vs. Li/Li <sup>+</sup> )	$\Delta E$ (V)
BMPyrTFSI	-0,03	5,81	5,84
MPPipTFSI	0,06	5,65	5,59
0,7 M LiTFSI / BMPyrTFSI	0,21	5,52	5,31
0,7 M LiTFSI / MPPipTFSI	1,21	5,18	3,97
0,7 M LiTFSI / TEGDME	0,49	4,22	3,73

### III.2.2. Viscosité

La viscosité est un facteur important pour la cinétique des réactions électrochimiques. Une faible viscosité de l'électrolyte est souhaitable pour une utilisation dans les batteries lithium/air. Généralement, les liquides ioniques sont plus visqueux que les solvants moléculaires classiques.

Les viscosités des liquides ioniques et du TEGDME ont été mesurées sur une gamme de température allant de  $-20^{\circ}\text{C}$  à  $150^{\circ}\text{C}$  et sont données en Figure III-10 (a) et (b).

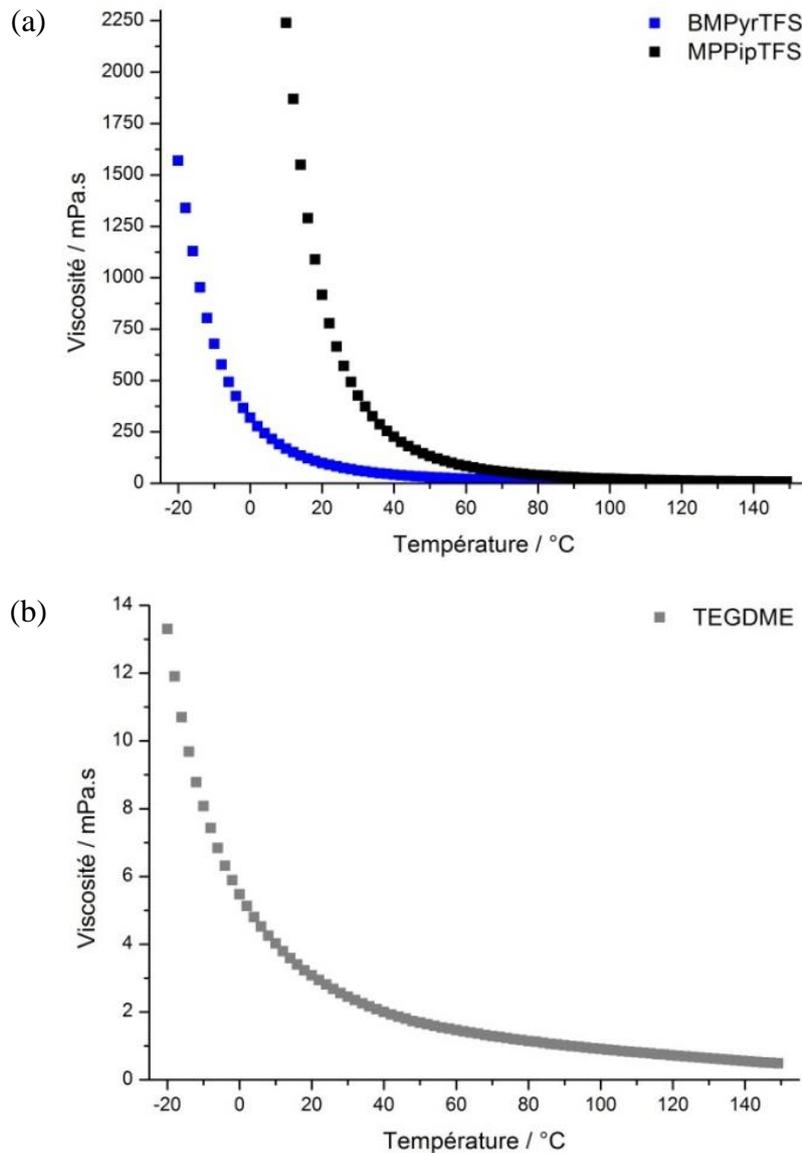


Figure III-10: Comparaison de la viscosité (a) des liquides ioniques (BMPyrTFSI et MPPipTFSI) avec celle du (b) TEGDME en fonction de la température.

Pour plus de clarté, les viscosités sont présentées sur deux graphes différents car celles des liquides ioniques et du TEGDME ne sont pas du même ordre de grandeur. Pour le MPPipTFSI, les mesures ont commencé à 10°C du fait de la cristallisation du liquide ionique à des températures inférieures. La teneur en eau influe sur la viscosité des liquides ioniques. En effet, la présence d'eau diminue grandement la viscosité. Les échantillons ont donc été chauffés à 110°C pendant 30 min avant la mesure pour enlever toute trace d'eau et les expériences ont été effectuées sous azote pour éviter une contamination par l'humidité de l'air.

Les liquides ioniques possèdent une grande viscosité qui affecte la diffusion des espèces ioniques. La viscosité diminue avec une augmentation de la température en suivant l'équation de Vogel-Tammann-Fulcher :

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{B}{T-T_0} \quad (25)$$

Les viscosités élevées sont liées à des interactions de Van der Waals et des liaisons hydrogène fortes. La viscosité est influencée par la longueur de la chaîne alkyle du cation. En effet, une longue chaîne et notamment un long cycle entraînent une viscosité plus élevée car les interactions de Van der Waals sont plus fortes. Avec le cation piperidinium, la viscosité est plus importante qu'avec le pyrrolidinium car le cycle présente un atome de carbone de plus. La viscosité élevée des liquides ioniques constitue un frein à leur application comme électrolyte pour les batteries. Néanmoins celle-ci peut être nettement diminuée en choisissant une température de travail élevée.

Pour comparaison, la viscosité du TEGDME a également été mesurée : elle est nettement inférieure à celle des liquides ioniques. A 20°C, les viscosités du MPPipTFSI, BMPyrTFSI et TEGDME sont respectivement de 185 ; 99,1 et 3,23 mPa.s. Cet écart tend à se réduire avec une augmentation de la température. A 70°C, les viscosités du MPPipTFSI, BMPyrTFSI et TEGDME sont respectivement de 21,8 ; 17 et 1,29 mPa.s

Dans les batteries, les solvants ne sont pas utilisés purs mais un sel de lithium y est dissous. L'influence de la concentration en sel de lithium (LiTFSI) sur la viscosité a été étudiée. La Figure III-11 présente une comparaison du MPPipTFSI et du TEGDME. Les mesures ont été effectuées pour les concentrations suivantes : 0 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,7 et 1 M LiTFSI. Il apparaît que la viscosité augmente avec la concentration en sel. Lorsque l'on considère la viscosité, il est donc préférable de choisir une faible concentration en sel de lithium. Néanmoins la concentration en sel de lithium doit être suffisamment élevée pour assurer une bonne conductivité. Pour la suite, la concentration en sel de lithium a été fixée à 0,7 M. Cette concentration offre un bon optimum entre conductivité élevé et viscosité faible.

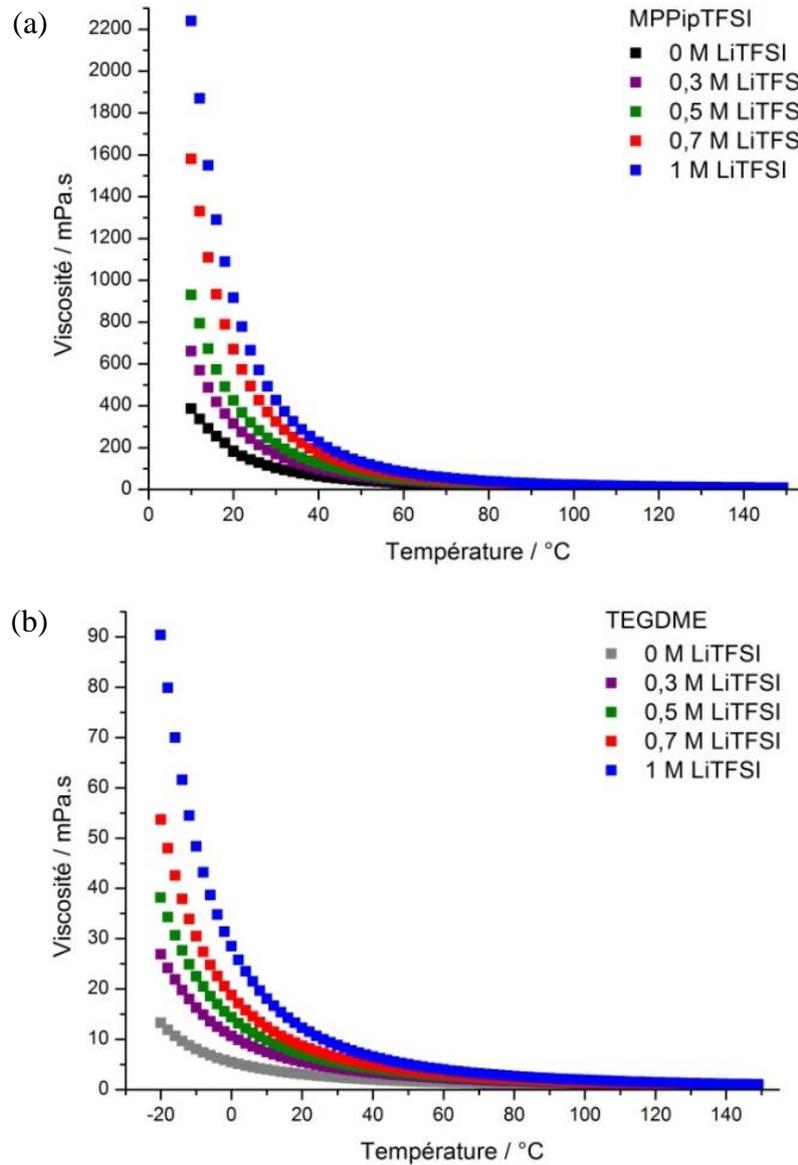


Figure III-11: Influence de la concentration du sel de lithium LiTFSI sur la viscosité du (a) MPPipTFSI et (b) TEGDME.

### III.2.3. Conductivité

La conductivité d'un électrolyte est un paramètre déterminant pour son application dans un accumulateur électrochimique. Pour la plupart des liquides ioniques, aucune donnée n'a été publiée, notamment en ce qui concerne la dépendance avec la température. La conductivité d'un électrolyte est généralement en corrélation avec sa viscosité donc avec celles des solvants qui le constituent. Lorsque la viscosité augmente, la conductivité diminue (et inversement). La conductivité ionique a été mesurée par méthode de spectroscopie d'impédance à l'aide d'une

cellule de conductivité constituée de deux plaques de platine platiné. La conductivité des différents électrolytes sélectionnés a été mesurée sur une plage de température allant de 70°C à -10°C et est présentée en Figure III-12. La conductivité ionique des liquides ioniques, du TEGDME et des mélanges PC:DEC, TEGDME:DIOX, TEGDME:DME a été déterminée en fonction de la température. La concentration en sel de lithium était de 0,7 M LiTFSI. Pour permettre une meilleure comparaison, les conductivités sont représentées sur une échelle logarithmique.

Les liquides ioniques présentent la conductivité ionique la plus faible due à une dissociation du sel de lithium insuffisante. La faible dissociation ionique est due à la grande viscosité des liquides ioniques. La conductivité du BMPyrTFSI est légèrement supérieure à celle du MPPipTFSI. En comparaison, la conductivité du mélange PC:DEC est 8 fois plus élevée que celle du MPPipTFSI à 25°C. A température ambiante, l'électrolyte à base de TEGDME a une conductivité intermédiaire entre celle des liquides ioniques et des électrolytes organiques classiques (ici par exemple PC:DEC). A 70°C, la tendance s'inverse et les conductivités des liquides ioniques et du TEGDME sont similaires. En mélangeant le TEGDME à des solvants volatils, la conductivité de l'électrolyte peut être augmentée. Les mélanges TEGDME:DIOX (1:1 vol.) et TEGDME:DME (1:1 vol.) présentent par exemple une conductivité comparable aux électrolytes traditionnels.

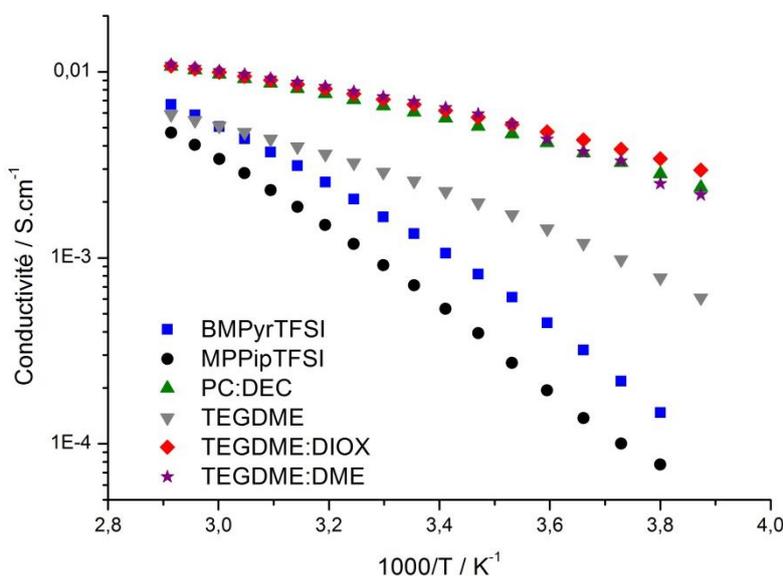


Figure III-12: Valeurs de conductivité pour différents électrolytes, purs ou en mélange en fonction de la température avec une concentration en sel de lithium de 0,7 M LiTFSI.

Le Tableau III-2 récapitule la valeur des conductivités des différents solvants à 25°C.

Tableau III-2: Comparaison des conductivités de différents électrolytes à 25°C.

Solvant	$\sigma_{25^\circ\text{C}}$ (mS/cm)
0,7 M LiTFSI / BMPyrTFSI	1,35
0,7 M LiTFSI / MPPipTFSI	0,71
0,7 M LiTFSI / (PC:DEC)	6,06
0,7 M LiTFSI / TEGDME	2,59
0,7 M LiTFSI / (TEGDME:DIOX)	6,67
0,7 M LiTFSI / (TEGDME:DME)	6,94

#### III.2.4. Solubilité de l'oxygène

La solubilité de l'oxygène dans l'électrolyte est un paramètre important dans le cadre des batteries lithium/air. Elle doit être la plus élevée possible pour favoriser la cinétique de réduction de l'oxygène. Elle a été mesurée dans les liquides ioniques par chromatographie en phase gazeuse.

Les premières mesures réalisées étaient entachées d'une erreur très importante. Par la suite, il a été constaté que l'oxygène de l'air ambiant diffuse à travers le septum des flacons de mesure, créant ainsi une erreur. Pour s'affranchir de l'influence de la diffusion de l'oxygène, une calibration a été réalisée dans des flacons contenant des échantillons saturés en azote. Le temps entre le démarrage du chronomètre et la mesure a été fixé à 9 min. Pour chaque échantillon, les mesures ont été répétées cinq fois afin de calculer l'erreur. Le protocole expérimental est schématisé en Figure III-13.

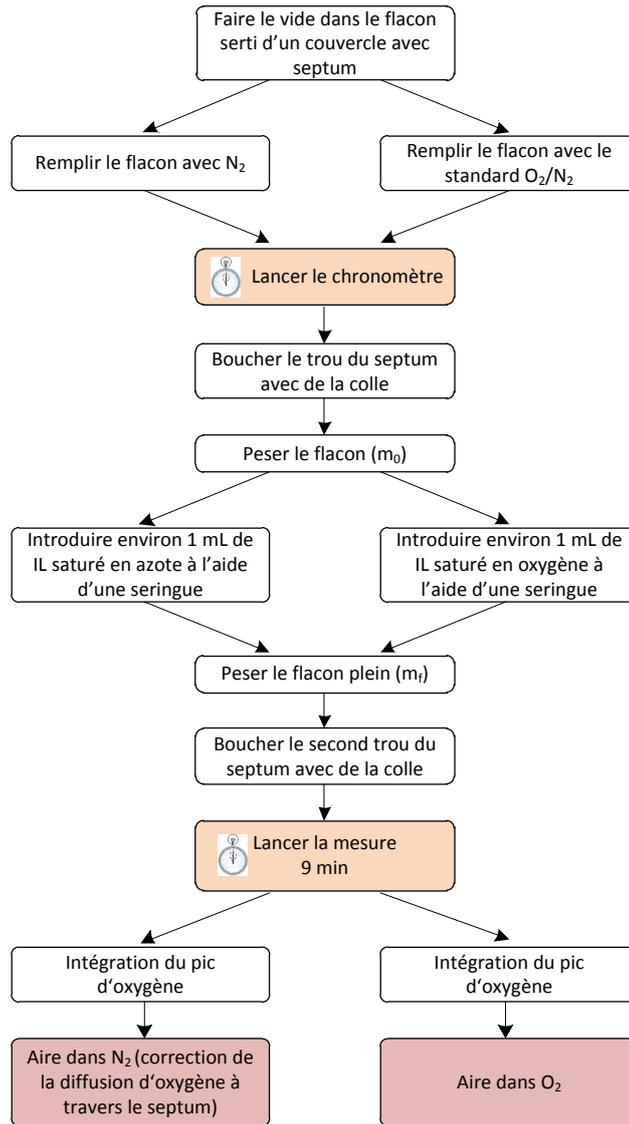


Figure III-13: Schéma du protocole utilisé pour les mesures de chromatographie en phase gazeuse.

Pour prendre en compte l'influence de la diffusion de l'oxygène à travers le septum, l'aire du pic d'oxygène est intégrée et on lui soustrait l'aire du pic obtenue dans l'azote (correction). L'aire du pic d'oxygène ainsi corrigée est tracée en fonction de la concentration en oxygène des standards, comme indiqué en Figure III-14.

Grâce à la droite de régression linéaire d'équation  $y=ax+b$ , on obtient la solubilité :

$$s = \frac{b}{a} \quad (26)$$

Les résultats sont fournis dans le Tableau III-3. Les valeurs de solubilité pour le TEGDME et le mélange PC:DEC (1:1 vol%) sont également indiquées.

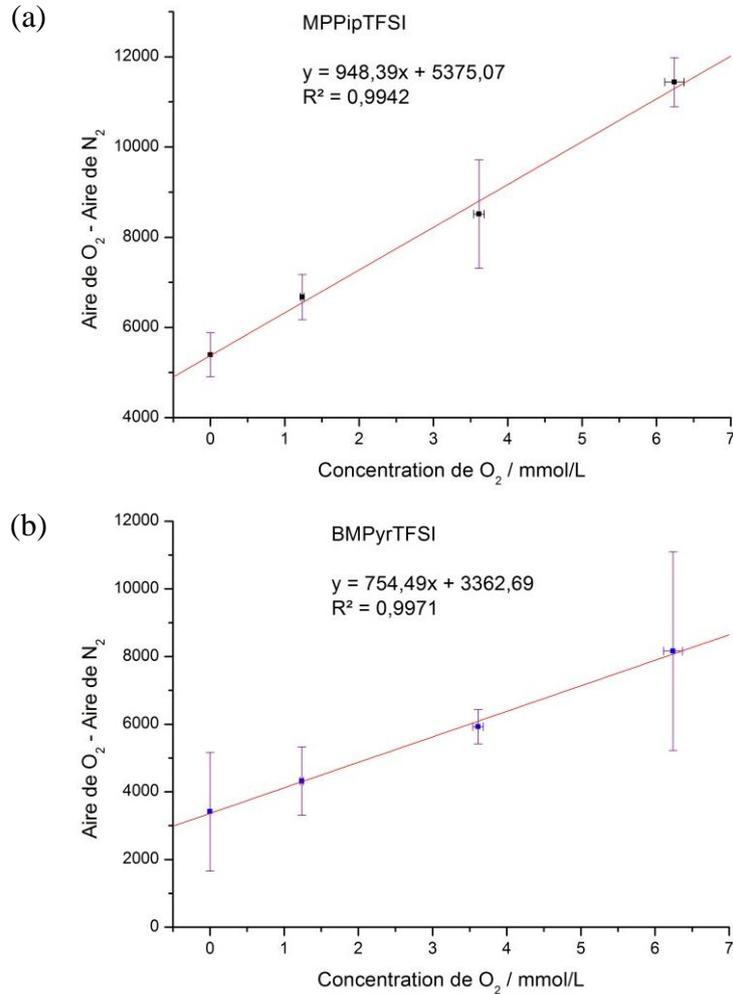


Figure III-14: Mesure de la solubilité de l'oxygène dans les liquides ioniques : (a) MPPipTFSI et (b) BMPyrTFSI .

En tenant compte de l'erreur, la solubilité de l'oxygène dans le MPPipTFSI est légèrement plus élevée que celle dans le BMPyrTFSI. Par ailleurs, la solubilité de l'oxygène dans les liquides ioniques est aussi élevée que celle dans le TEGDME ou le PC:DEC.

Tableau III-3: Valeur de solubilité pour les liquides ioniques à 25°C.

Solvant	Solubilité (mmol/L)
BMPyrTFSI	4,5 ±0,6
MPPipTFSI	5,7 ±0,3
TEGDME	4,4
PC:DEC	3,5

### III.2.5. Coefficient de diffusion de l'oxygène

Le coefficient de diffusion de l'oxygène est une valeur importante pour l'identification d'électrolytes potentiels pour les batteries lithium/air. Le coefficient de diffusion de l'oxygène dans les liquides ioniques a été déterminé avec une microélectrode de platine dans les conditions stationnaires.

La Figure III-15 montre une image MEB de la microélectrode de platine qui a été utilisée. Cette photo révèle que l'électrode de platine ne décrit pas un disque parfait, rendant la détermination du diamètre par mesure électrochimique plus précise.

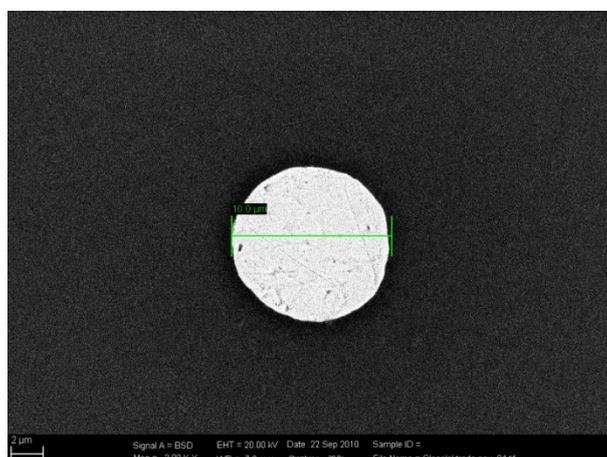


Figure III-15: Image MEB de la microélectrode de platine de 10 µm de diamètre.

La calibration de la microélectrode a été réalisée par oxydation du ferrocène dans l'acétonitrile. La concentration du ferrocène varie de 0,001 M à 0,0055 M. Pour chaque concentration, un courant stationnaire est obtenu. Le courant obtenu dans les conditions

stationnaires de transport de masse  $I_{ss}$  est directement proportionnel à la concentration en ferrocène :

$$I_{ss} = -4nFDcr \quad (27)$$

$n$  est le nombre d'électrons échangés ;  $F$  est la constante de Faraday (96500 C/mol),  $D$  le coefficient de diffusion ;  $c$  est la concentration en ferrocène dans la solution ;  $r$  le rayon de l'électrode. Pour l'électro-oxydation du ferrocène,  $n=1$ . Le coefficient de diffusion du ferrocène dans l'acétonitrile est  $2,17 \cdot 10^{-9} \pm 0,05 \text{ m}^2/\text{s}$  [64].

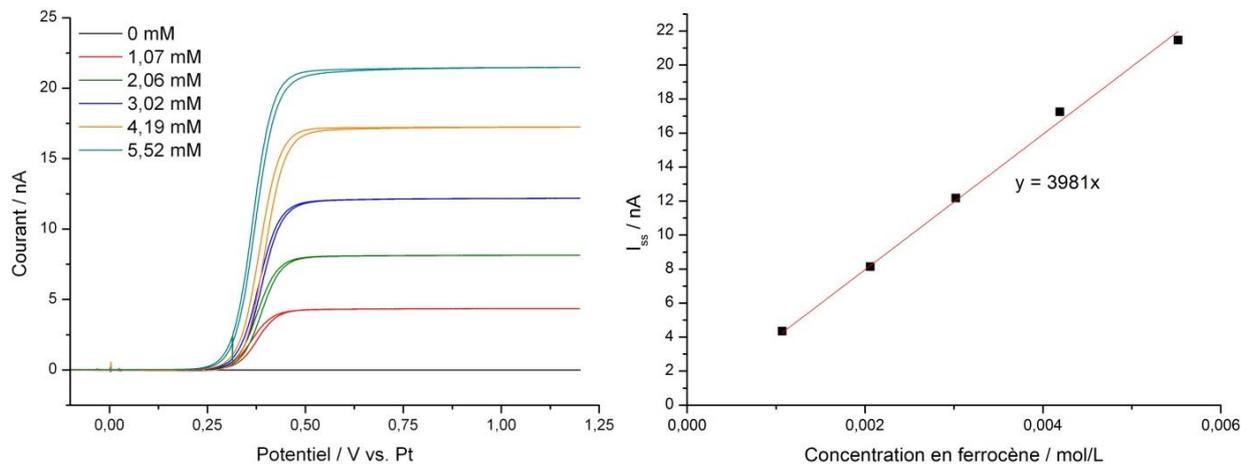


Figure III-16: Oxydation du ferrocène à une microélectrode de platine de  $10 \mu\text{m}$  de diamètre à  $10 \text{ mV/s}$  pour différentes concentrations en ferrocène (à gauche) et régression linéaire de la courbe représentant le courant limite en fonction de la concentration en ferrocène (à droite).

En exploitant la pente de la courbe de régression linéaire, on obtient le rayon de l'électrode :

$$r = 4,7 \pm 0,05 \mu\text{m} \quad (28)$$

Cette valeur est en accord avec les données obtenues par microscopie à balayage.

Le courant limite de réduction de l'oxygène a été mesuré à différentes températures dans les deux liquides ioniques. Les résultats sont présentés en Figure III-17 et Figure III-18.

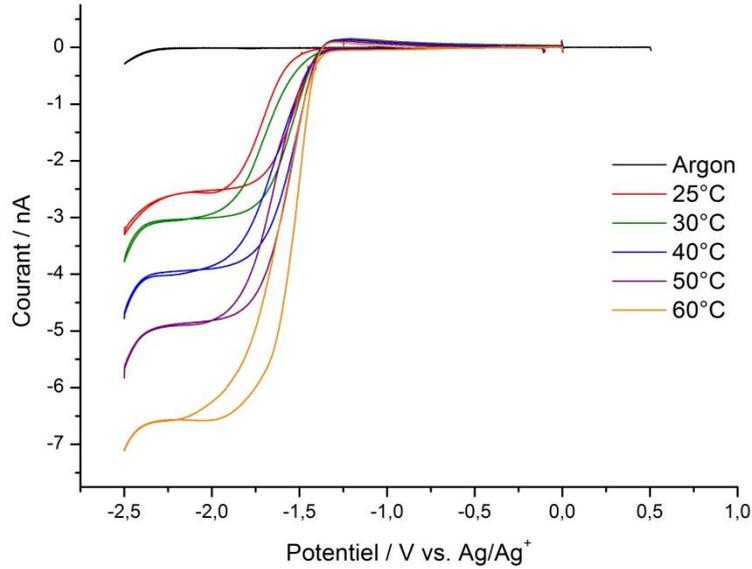


Figure III-17: Voltammétrie cyclique de la réduction de l'oxygène dans MPPipTFSI à une microélectrode de platine de 10 µm à différentes températures et à 10 mV/s.

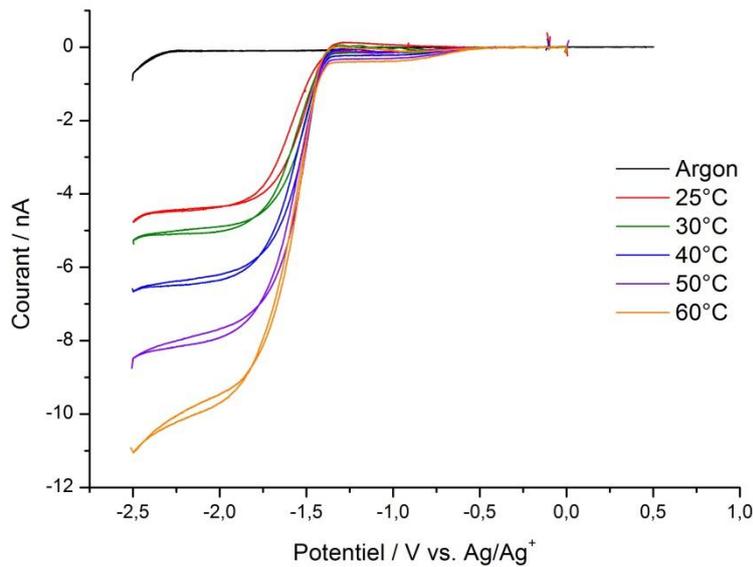


Figure III-18: Voltammétrie cyclique de la réduction de l'oxygène dans BMPyrTFSI à une microélectrode de platine de 10 µm à différentes températures et à 10 mV/s.

Les valeurs du coefficient de diffusion de l'oxygène dans les liquides ioniques déterminé par microélectrode grâce à l'équation (27) sont récapitulées dans le Tableau III-4.

Tableau III-4: Valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène dans les liquides ioniques à 25°C.

Solvant	D(O <sub>2</sub> ) (cm <sup>2</sup> /s)
BMPyrTFSI	2,54·10 <sup>-5</sup>
MPPipTFSI	1,47·10 <sup>-5</sup>
TEGDME	1,11·10 <sup>-5</sup>
PC:DEC	3,71·10 <sup>-5</sup>

### III.2.6. Comparatif

Les caractéristiques clés des différents électrolytes étudiés ont été mesurées et sont résumées sous forme synthétique dans le Tableau III-5. Les liquides ioniques présentent des caractéristiques très intéressantes mais sont pénalisés par une faible conductivité ionique résultant d'une forte viscosité. Le PC:DEC (1:1 vol%) est indiqué de manière indicative. Son instabilité le rend inadapté pour une utilisation dans les batteries lithium/air. La solubilité de l'oxygène dans l'électrolyte PC:DEC ainsi que le coefficient de diffusion de l'oxygène dans cet électrolyte ont été calculées. La solubilité de l'oxygène a été déterminée d'après le coefficient de Bunsen donné en [58]. Le coefficient de Bunsen noté  $\alpha$  est défini comme le volume de gaz, réduit à 273,15°C et 1 atm, qui est absorbé par unité de volume de solvant (à la température de mesure) à une pression partielle de 1 bar. En prenant en compte la masse volumique de l'oxygène  $\rho_{O_2}$  à 273,15°C ( $\rho_{O_2}=1,429$  g/L) et 1 atm et la masse molaire de l'oxygène  $M_{O_2}$ , on en déduit la solubilité de l'oxygène  $s_{O_2}$ .

$$s_{O_2} = \alpha_{O_2} \frac{\rho_{O_2}}{M_{O_2}}$$

Le coefficient de diffusion est estimé d'après l'équation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}$$

$k_B$  : constante de Boltzmann ( $k_B=1,381 \cdot 10^{-23}$  J·K<sup>-1</sup>)

T : température en Kelvin

$\eta$  : viscosité en Pa/s

a : rayon hydrodynamique (a=121 pm)

Les électrolytes à base d'éthers comme le TEGDME semblent offrir un bon compromis malgré une stabilité limitée en oxydation.

Tableau III-5: Comparaison des propriétés des solvants étudiés [65,66].

	BMPyrTFSI	MPPipTFSI	TEGDME	TEGDME:DME	PC:DEC (1 M LiPF <sub>6</sub> )
Stabilité	Très stable	Très stable	Stabilité limitée en oxydation	Stabilité limité en oxydation	Instable
Viscosité	Elevée	Elevée	Modérée	Faible	Faible
Conductivité ionique à 25°C (0,7 M LiTFSI) (mS/cm)	1,35 Faible	0,71 Faible	2,59 Modérée	6,94 Elevée	6,06 Elevée
Solubilité de l'oxygène à 25°C (mmol/L)	4,5	5,7	4,4	-	3,5
Coefficient de diffusion de l'oxygène (cm <sup>2</sup> /s)	$2,54 \cdot 10^{-5}$	$1,47 \cdot 10^{-5}$	$1,11 \cdot 10^{-5}$	-	$3,71 \cdot 10^{-5}$
Volatilité	Très faible	Très faible	Faible	Modérée	Faible

### III.3. Influence de la température

L'influence de la température a été étudiée sur les liquides ioniques et le TEGDME. Ces solvants possédant un point d'ébullition élevé, il est envisageable de les employer dans une batterie à température moyenne. La plage de température étudiée s'étend de 25°C à 70°C, 70°C étant la température d'utilisation maximale autorisée pour l'électrode de travail en carbone vitreux. Sur la Figure III-19 est illustrée l'influence de la température sur la réduction et l'oxydation de l'oxygène dans le TEGDME. Le graphe présente l'allure typique d'une voltammétrie cyclique en électrolyte organique avec un pic de réduction et deux pics d'oxydation. On observe que le courant de réduction de l'oxygène augmente en fonction de la température sans toutefois présenter de relation de proportionnalité. La réaction de réduction de l'oxygène est donc favorisée par l'élévation de température. Les deux pics d'oxydation en

revanche ne semblent pas être corrélés à la température, la densité de courant ne variant que peu en fonction de la température. La température n'a donc pas d'effet catalytique sur la décomposition des oxydes de lithium en oxygène

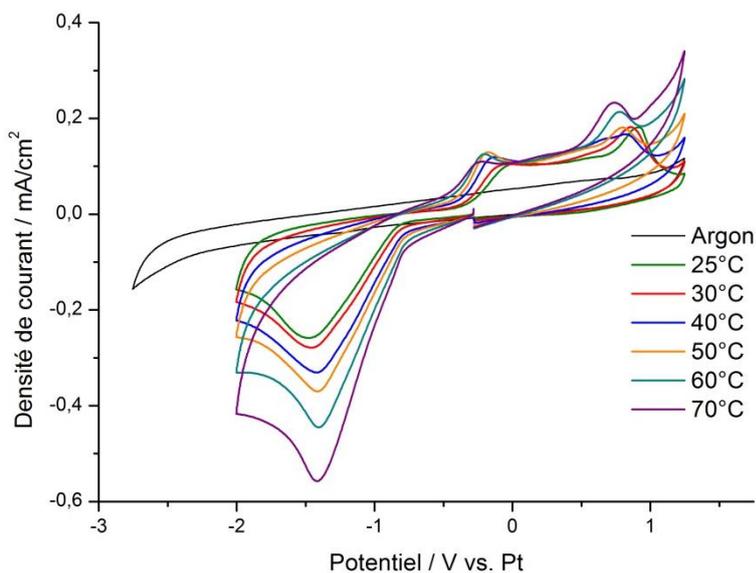


Figure III-19: Voltammétrie cyclique de 0,1 M LiTFSI / TEGDME sur carbone vitreux à différentes températures et à 50 mV/s.

Figure III-20 et Figure III-21 présentent les voltammétries cycliques des liquides ioniques MPPipTFSI et BMPyrTFSI respectivement sur une plage de température allant de 25 à 60°C. Le potentiel balayé est plus large que celui du TEGDME. Les liquides ioniques présentent un second pic de réduction à plus bas potentiel. Comme pour le TEGDME, on note également pour ces solvants une augmentation (non linéaire) de la densité de courant en fonction de la température pour les pics de réductions. Parfois, on observe un décalage en potentiel de la courbe. Ceci est dû à l'emploi d'une pseudo-électrode de référence ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ), dont le potentiel peut varier légèrement. Pour le MPPipTFSI, les densités de courant des pics d'oxydation augmentent avec la température, ceci est lié à la diminution de viscosité de l'électrolyte avec la température. Pour le BMPyrTFSI, on n'observe pas d'augmentation de la densité de courant pour le premier pic d'oxydation, seulement pour le second. Ainsi, il apparaît que si la température favorise la réduction de l'oxygène pour tous les électrolytes, l'effet de la température sur les réactions d'oxydation est plus complexe.

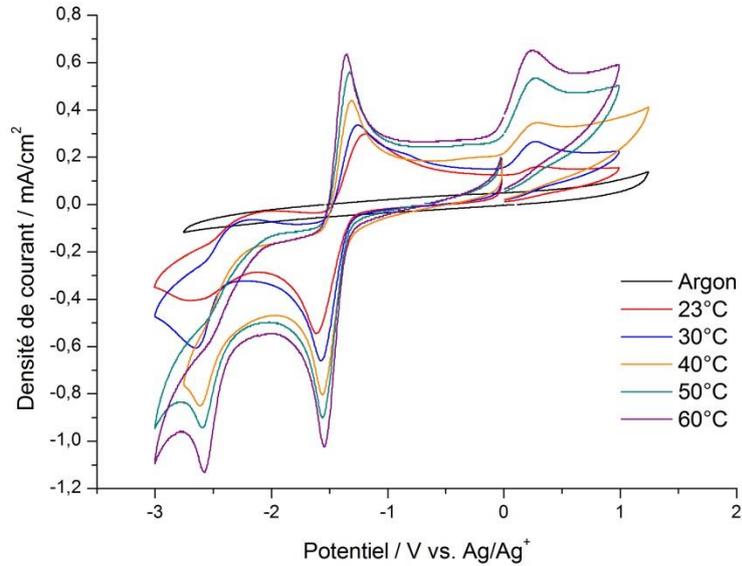


Figure III-20: Voltammétrie cyclique de MPPipTFSI sur carbone vitreux à différentes températures et à 100 mV/s.

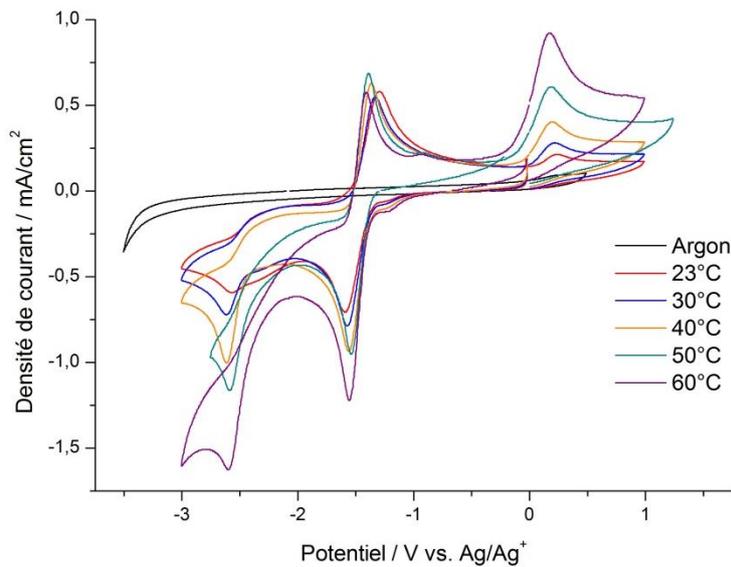


Figure III-21: Voltammétrie cyclique de BMPyrTFSI sur carbone vitreux à différentes températures et à 100 mV/s.

### III.4. Tests en batterie

Après avoir mentionné l'influence du régime, les performances en cyclage de batteries assemblées avec les différents types d'électrolytes seront comparées. Enfin, l'influence de la quantité d'électrolyte est mise en évidence.

### III.4.1. Evaluation de l'erreur sur les mesures

Comme les réactions électrochimiques se déroulent toujours aux interfaces et dépendent de nombreux paramètres, il n'est pas toujours aisé d'obtenir des résultats reproductibles. C'est pourquoi, on a cherché à évaluer l'erreur sur les mesures de charge/décharge présentées dans différents paragraphes de ce travail. Pour diminuer la charge des expériences, seulement certaines d'entre elles ont été répétées. La reproductibilité des valeurs de capacité obtenues a été estimée par 3 mesures de charge/décharge. Une attention particulière a été portée pour travailler dans des conditions identiques : volume électrolyte, électrodes identiques, etc...

Tableau III-6: Exemple d'un test de reproductibilité de la capacité pour une courbe de charge/décharge. Valeur de la moyenne d'après 3 mesures, écart type  $\sigma_{\text{Capacité}}$  et écart type relatif  $\sigma_{\text{Capacité,rel}}$ .

Nombre de cycles	Capacité 1 (mAh/g)	Capacité 2 (mAh/g)	Capacité 3 (mAh/g)	Capacité <sub>moyenne</sub> (mAh/g)	$\sigma_{\text{Capacité}}$ (mAh/g)	$\sigma_{\text{Capacité,rel}}$ (%)
1	254,78	277,01	242,65	258,15	17,43	6,75
2	209,15	162,82	152,96	174,98	30,00	17,15
3	158,99	158,87	150,78	156,22	4,71	3,01
4	153,24	159,02	150,18	154,15	4,49	2,91
5	146,95	144,30	140,53	143,92	3,22	2,24
6	140,32	139,57	133,49	137,79	3,75	2,72
7	135,90	133,62	129,62	133,05	3,18	2,39
8	128,16	126,47	121,45	125,36	3,49	2,79
9	121,53	120,12	115,14	118,93	3,36	2,82
10	113,80	115,74	110,53	113,36	2,63	2,32

Il apparaît d'après l'exploitation des données du Tableau III-6 que les valeurs de capacité sont reproductibles. L'écart type relatif inférieur à 3 % à partir du 3<sup>ème</sup> cycle tend à confirmer cette très bonne reproductibilité pour les données de cyclage. On note néanmoins que la valeur de l'écart type standard est ponctuellement élevée (17,15 %) pour le deuxième cycle, ceci n'ayant pas d'incidence sur les cycles suivants. Des écarts types plus élevés peuvent provenir de nombreux paramètres tels que l'assemblage de la cellule, la quantité d'électrolyte, des

inhomogénéités dans la structure de l'électrode. La valeur élevée obtenue de manière ponctuelle laisse à penser à un phénomène se déroulant à l'interface de l'électrode.

### III.4.2. Influence du régime

Afin d'étudier l'influence du régime sur la capacité des batteries lithium/air, quatre cellules assemblées dans les mêmes conditions ont été déchargées à quatre densités de courant différentes : 0,1; 0,5 ; 1 et 5 mA/cm<sup>2</sup>. La densité de courant est rapportée à la surface de la cathode à air. Pour cette étude, un électrolyte traditionnel a été utilisé : 1 M LiTFSI in PC:DEC (1:1). Par la suite, ces types d'électrolyte ne seront plus employés car ils se décomposent au cours de la décharge. La cathode est constituée de Ketjenblack EC600-JD et de 5 % de PTFE et possède un grammage de 1,9 mg/cm<sup>2</sup>. Les résultats sont présentés en Figure III-22.

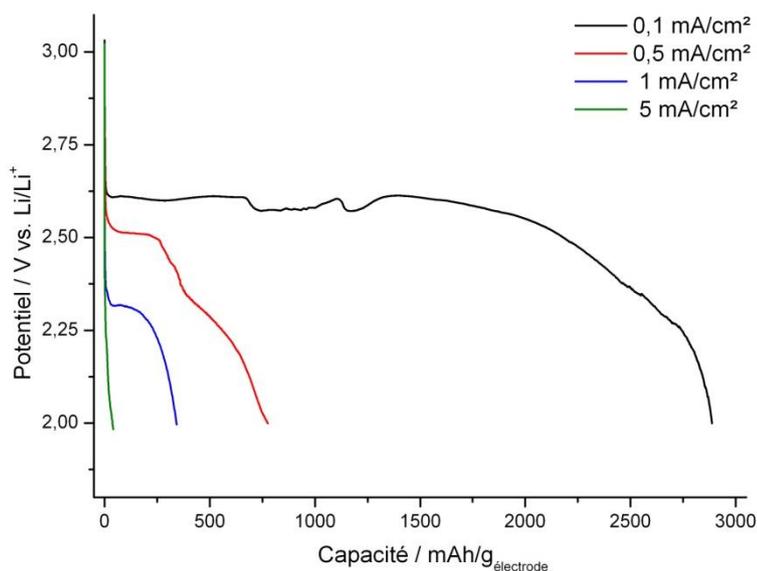


Figure III-22: Courbes de décharge à quatre régimes différents : 0,1; 0,5 ; 1 et 5 mA/cm<sup>2</sup>. Electrolyte : 1 M LiTFSI dans PC:DEC (1:1).

Des capacités extrêmement différentes sont obtenues selon le régime de décharge utilisé. La capacité chute drastiquement lorsque la densité de courant appliquée augmente. Ceci est relié à des phénomènes de limitation de transport de matière, d'une part par la solubilité réduite de l'oxygène dans l'électrolyte et d'autre part par une limitation de transport des ions Li<sup>+</sup> au sein des pores de la cathode. Ainsi, il est important de garder toujours le même régime pour pouvoir comparer les performances des cathodes. Par la suite, toutes les batteries ont été cyclées avec une densité de courant de 0,1 mA/cm<sup>2</sup>.

### III.4.3. Cyclage

Dans le but d'étudier la tenue au cyclage de batteries dans les liquides ioniques et dans le TEGDME, des cellules ont été assemblées à l'identique et testées à 70°C en limitant la capacité à 600 mAh/g<sub>électrode</sub>. Le premier cycle de charge/décharge est représenté en Figure III-23. Pour comparaison, la courbe obtenue dans le TEGDME à température ambiante est également donnée. L'électrolyte présentant la plus faible surtension au premier cycle est le MPPipTFSI. Au contraire, le BMPyrTFSI affiche la surtension la plus élevée avec une absence de plateau de décharge. La surtension du TEGDME à 70°C se situe entre celle des deux liquides ioniques. A température ambiante, la surtension du TEGDME est supérieure.

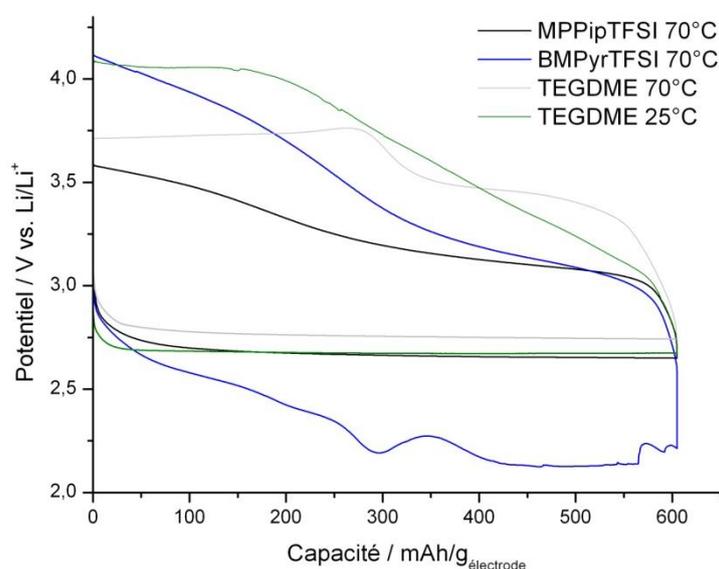


Figure III-23: Premier cycle de charge/décharge pour 100 µL de 0,7 M LiTFSI dans MPPipTFSI, BMPyrTFSI et TEGDME à 70°C et 0,1 mA/cm<sup>2</sup>. Cathode: 30% α-MnO<sub>2</sub>, 0,76 mg/cm<sup>2</sup>. Substrat: GDL 35BA.

La performance en cyclage des liquides ioniques est présentée en Figure III-24 pour les dix premiers cycles. La température pour le test a été fixée à 70°C car il a été démontré précédemment qu'une température élevée facilitait la cinétique de réduction et d'oxydation de l'oxygène. Pour comparaison, les capacités dans le TEGDME sont également indiquées. La capacité a été limitée à 600 mAh/g<sub>électrode</sub>. Pour les deux liquides ioniques, on observe une dégradation de la capacité au cours des dix premiers cycles, alors que celle pour le TEGDME reste constante. La perte de capacité intervient dès le second cycle pour le BMPyrTFSI, au 8<sup>ème</sup> cycle pour le MPPipTFSI. Cette chute brutale de capacité dans les liquides ioniques peut être expliquée par leur forte viscosité. Ainsi, malgré leurs nombreux avantages, les liquides ioniques ne semblent pas adaptés comme électrolytes purs pour le système lithium/air et ont été

abandonnés au profit du TEGDME pour la suite de l'étude. Les liquides ioniques pourraient cependant être employés à faible pourcentage comme additifs.

Tableau III-7: Valeur du potentiel de repos  $E^0$ , surtensions cathodique  $\eta_c$ , anodique  $\eta_a$  et totale  $\eta_{tot}$  pour les différents types d'électrolytes pour le premier cycle. Concentration en sel de lithium : 0,7 M LiTFSI.

	MPPipTFSI à 70°C	BMPyrTFSI à 70°C	TEGDME à 70°C	TEGDME à 25°C
$E^0$	3,07	3,02	3,09	2,90
$\eta_c$	0,13	0,83	0,33	0,23
$\eta_a$	0,41	0,36	0,58	0,58
$\eta_{tot}$	0,54	1,19	0,91	1,06

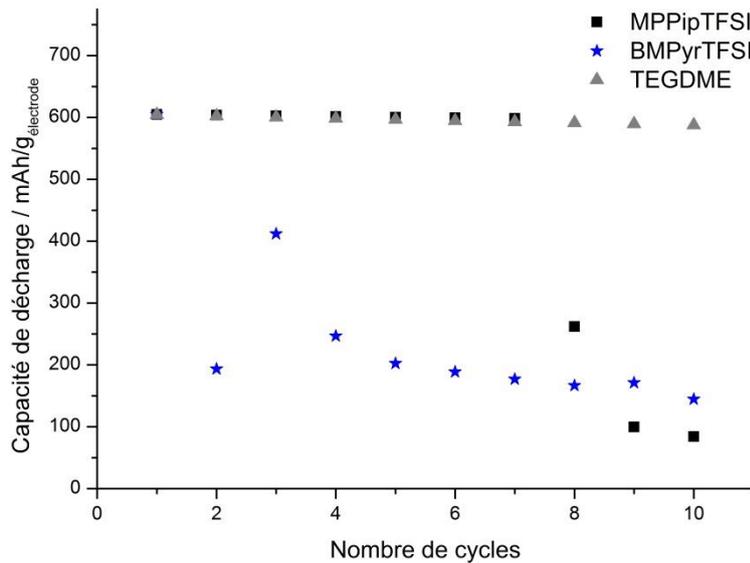


Figure III-24: Variation de la capacité de décharge avec le nombre de cycle pour 0,7M LiTFSI dans MPPipTFSI, BMPyrTFSI et TEGDME à 70°C et 0,1 mA/cm<sup>2</sup>.

#### III.4.4. Influence de l'ajout d'un solvant volatil

Il a été vu dans le paragraphe III.2.3 que l'ajout d'un solvant volatil au TEGDME permettait d'augmenter la conductivité de l'électrolyte et d'atteindre des valeurs comparables à celles des solvants organiques. C'est pourquoi, l'influence de l'ajout d'un solvant volatil sur les performances en batterie a été testée pour deux cellules ; l'une contenant 0,7 M LiTFSI / TEGDME, l'autre 0,7 M LiTFSI / (TEGDME:DME) (1:1 vol.%). Les résultats sont présentés en Figure III-25. Les capacités ont été limitées à 600 mAh/g<sub>électrode</sub>. Il apparaît que les performances

de la batterie se trouvent pénalisées par l'ajout du solvant volatil. En effet, la chute de capacité est observée pour le 25<sup>ème</sup> cycle dans 0,7 M LiTFSI / (TEGDME:DME) ; au 33<sup>ème</sup> cycle pour 0,7 M LiTFSI / TEGDME. Ce résultat est inattendu car la conductivité de l'électrolyte est améliorée par l'ajout de DME. Cette moindre performance peut-être dû à l'évaporation du DME au cours du test, celui-ci se déroulant sur plusieurs jours. Le DME s'évaporant, la cathode s'assèche et la capacité diminue plus rapidement que prévu de par le manque d'électrolyte. En effet, le volume d'électrolyte joue un rôle important sur les performances du système.

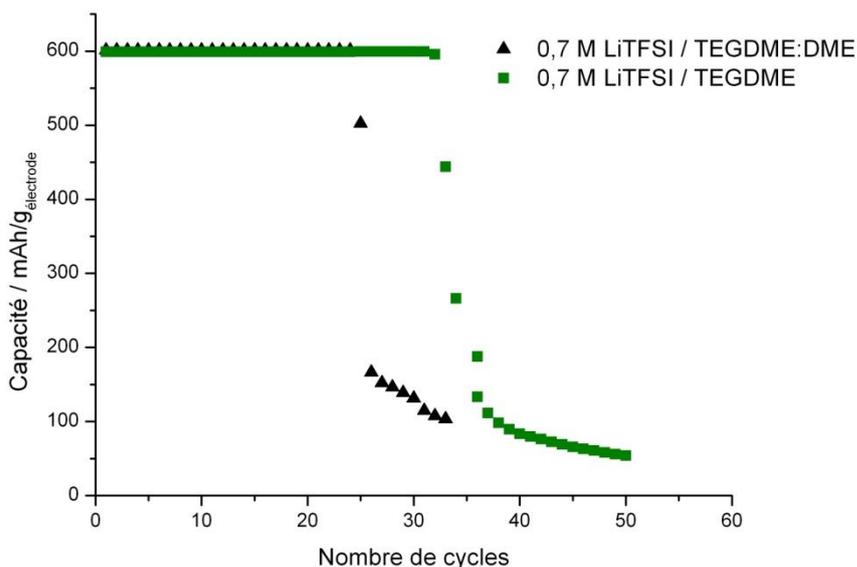


Figure III-25: Influence de l'ajout d'un solvant volatil sur les performances de la batterie à 0,1 mA/cm<sup>2</sup>. Quantité d'électrolyte : 100  $\mu$ L ; substrat : GDL 35BA.

#### III.4.5. Optimisation de la quantité d'électrolyte à base de TEGDME

La performance électrochimique du système lithium/air dépend de la disponibilité des ions lithium au niveau de l'électrode ainsi que du mouillage de la cathode par l'électrolyte. Ces facteurs peuvent notamment être influencés par la quantité d'électrolyte dans la cellule. Une quantité importante d'électrolyte permet d'assurer un bon mouillage de l'électrode et un transport adéquat des porteurs de charge. Cependant, pour diminuer la masse totale de la cellule et réduire le risque de fuite, il est préférable de limiter le volume d'électrolyte à la quantité minimale nécessaire. L'influence du volume d'électrolyte sur la décharge et sur la cyclabilité de la cellule Li/O<sub>2</sub> a été étudiée en utilisant respectivement 60, 100, 150 et 250  $\mu$ L de 0,7 M LiTFSI dans TEGDME. Les électrodes utilisées pour ce test étaient identiques et ne contenaient pas de catalyseur. Les résultats sont présentés en Figure III-26.

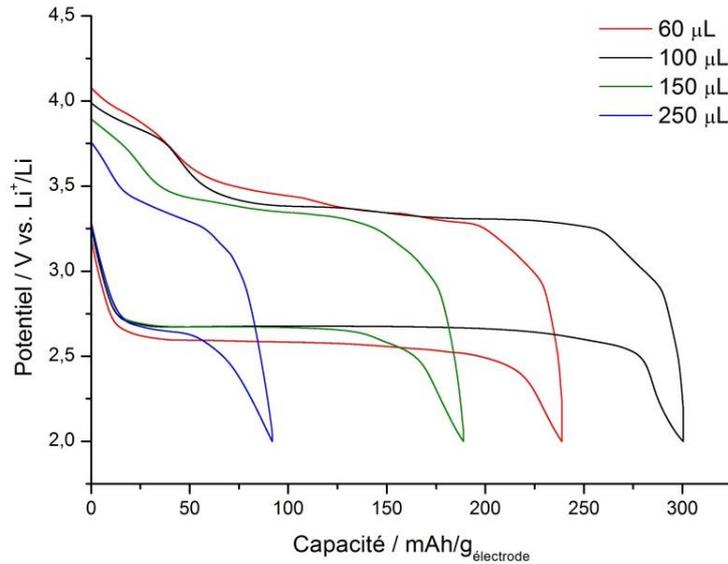


Figure III-26: Comparaison du 1er cycle de charge/décharge de cellules Li/O<sub>2</sub> avec différentes quantités d'électrolyte (0,7M LiTFSI dans TEGDME).

La courbe de décharge de la cellule étudiée ici est semblable à celle reportée par d'autres études. Elle présente un plateau autour de 2,6 V vs. Li/Li<sup>+</sup>. La capacité de décharge initiale la plus importante, 300 mAh/g, a été obtenue pour 100 µL d'électrolyte. Les capacités initiales pour 60, 150 et 250 µL étaient respectivement de 242, 189 et 93 mAh/g. Par ailleurs, c'est avec 100 µL que le potentiel de décharge le plus élevé est observé. Les performances en cyclage sont présentées en Figure III-27 pour les 60 premiers cycles.

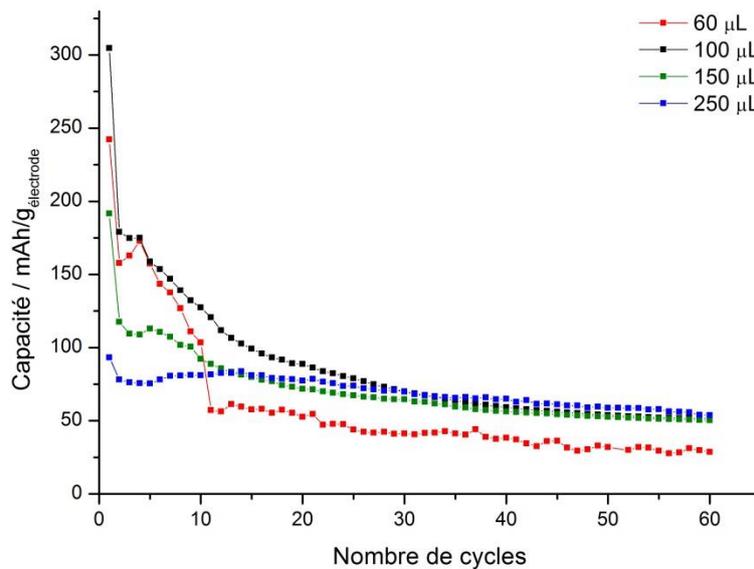


Figure III-27: Comparaison des performances de cyclage à température ambiante de cellules Li/O<sub>2</sub> avec différentes quantités d'électrolyte (0,7M LiTFSI dans TEGDME).

La capacité des cellules dépend directement du mouillage de l'électrode. La chute de capacité observée lors des premiers cycles est d'autant plus élevée que la quantité d'électrolyte est faible. La dégradation de capacité la plus importante est ainsi obtenue pour 60  $\mu\text{L}$ , en effet on note une diminution de capacité de 88 % en 60 cycles. En comparaison, la diminution n'est que de 42 % pour 250  $\mu\text{L}$ . Si l'on considère les capacités obtenues après 60 cycles, on constate que celles pour 60 ; 100 et 150  $\mu\text{L}$  sont similaires alors que celle pour 60  $\mu\text{L}$  est nettement inférieure. Ainsi, 60  $\mu\text{L}$  est insuffisant pour mouiller l'électrode. Une quantité d'électrolyte faible mais suffisante au mouillage de la cathode facilite la diffusion de l'oxygène dans la cathode. Au contraire, si l'électrolyte est en excès (250  $\mu\text{L}$ ), l'électrode est entièrement mouillée, ce qui restreint le transport de l'oxygène dans les pores car la solubilité et la diffusion de l'oxygène ne sont pas élevées dans l'électrolyte. Le statut idéal consiste en une électrode mouillée par l'électrolyte avec suffisamment de volume de pores libre pour la diffusion de l'oxygène. Pour notre cellule de test, l'optimum se situe à 100  $\mu\text{L}$ . Ce volume offre un bon compromis entre tenue au cyclage et capacité initiale élevée, et a été utilisé pour le reste des expériences. Ces résultats révèlent que le volume d'électrolyte employé dans les batteries lithium/air est un des paramètres les plus importants dans la détermination de la capacité de décharge.

### III.5. Conclusion

- Les électrolytes traditionnels à base de carbonates sont inadaptés pour une utilisation dans les batteries lithium/air. En effet, ceux-ci se décomposent lors de la décharge. Ce constat rend nécessaire l'étude d'électrolytes alternatifs pour ce type d'accumulateur. Afin de garantir la sécurité des batteries, le choix d'électrolytes à haut point d'ébullition tels que les liquides ioniques ou les éthers à longues chaînes s'avère judicieux.
- Les électrolytes organiques à base de carbonates ne pouvant être considérés, le TEGDME semble posséder les propriétés les plus prometteuses pour les réactions de l'oxygène en termes de viscosité, conductivité, solubilité, coefficient de diffusion. La stabilité du TEGDME en oxydation demeure néanmoins incertaine.
- Les propriétés de l'oxygène dans les liquides ioniques sont très méconnues. Par chromatographie en phase gazeuse, la solubilité de l'oxygène dans ces milieux a pu être déterminée.
- Pour les systèmes d'électrolyte étudiés, la réaction de réduction et d'évolution de l'oxygène est influencée par la température. Une hausse de température entraîne une augmentation de la densité de courant.

- Dans les liquides ioniques, on observe dès les premiers cycles de charge/décharge une rapide dégradation de la capacité due à la très haute viscosité de ces milieux, et ce malgré la température élevée (70°C). Ceci exclut la possibilité d'une utilisation des liquides ioniques purs dans les batteries lithium/air rechargeables.
- Les performances de la batterie ne sont pas améliorées par l'ajout d'un solvant volatil de type DME dans l'électrolyte car celui-ci s'évapore progressivement lors du test, engendrant un dessèchement de la cathode.
- La quantité d'électrolyte employée a une grande influence sur les performances de la batterie. Le meilleur compromis entre tenue au cyclage et capacités élevées est obtenu pour un volume de 100  $\mu\text{L}$ .





## Chapitre IV : Etude de la cathode à air

La cathode à air poreuse doit assurer une surface de contact électrode/électrolyte élevée et permettre le stockage des produits de réaction insolubles. La préparation de l'électrode à air vise à créer une structure poreuse ayant une conductivité suffisante. L'utilisation de nano-catalyseurs est requise pour augmenter les performances de la batterie en minimisant les surtensions de décharge et charge. Le collecteur de courant et la nature du carbone employé ont une grande influence sur les capacités de décharges obtenues. Une étude post mortem des électrodes permet de tirer des conclusions sur la nature des produits de réactions formés.

### IV.1. Préparation de l'électrode à air

#### IV.1.1. Réalisation de l'électrode

Les électrodes ont été réalisées à partir d'un mélange de matière active constitué de carbone et de catalyseur et d'un liant polymère en solution dans un solvant approprié. Dans le cadre de ce travail, le seul liant utilisé a été le polytétrafluoroéthylène (PTFE). Le PTFE utilisé, Teflon PTFE TE-3859 de DuPont, se présente sous forme d'une émulsion contenant 60 % en masse de PTFE en suspension dans de l'eau distillée. Cette solution a été diluée à 14 % de PTFE par ajout d'eau distillée pour permettre une meilleure dispersion du liant dans l'électrode. Les particules de PTFE, de 0,05 à 0,5  $\mu\text{m}$  de diamètre, sont ainsi réparties de manière homogène dans la cathode. Le téflon possède une excellente résistance chimique et thermique ainsi qu'un coefficient de frottement extrêmement faible. Il est très couramment utilisé dans la formulation des électrodes pour piles à combustible. Le PTFE confère une bonne tenue mécanique à l'électrode et permet de réduire la résistance de contact entre la pâte active et le support. Les électrodes préparées sont composées de 5 % en masse de PTFE.

Le carbone et le catalyseur sont pesés précisément pour déterminer le pourcentage de chacun des composants dans l'électrode. Cette matière active sèche est ensuite mélangée intimement par broyage dans un mortier en agate puis le solvant (mélange eau/éthanol) est ajouté progressivement jusqu'à obtention d'une pâte homogène de viscosité optimale. Cette pâte est mélangée à l'agitateur magnétique pendant une nuit. Puis la pâte est placée dans un bain à ultrasons rempli d'un mélange eau/glace. Une température basse est nécessaire pour éviter la formation d'agglomérats. La suspension de PTFE est ajoutée

goutte à goutte à la pâte et le mélange est laissé 45 min dans le bain à ultrasons pour assurer un mélange homogène du PTFE avec la matière active.

La méthode de déposition de la couche active dépend de la nature du support.

Pour la mousse de nickel, la pâte est déposée sur le support et raclée à une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$ . Le support étant poreux, l'encre pénètre dans les pores du substrat. Des grammages situés entre 1,5 et 2  $\text{mg}/\text{cm}^2$  ont été obtenus par cette méthode.

Pour les supports en carbone tels que les « gas diffusion layer » (GDL), la déposition s'est faite avec un pistolet à air comprimé à 100 °C. Dans ce cas, l'encre était plus fluide pour éviter une obstruction de la buse du pistolet. Les électrodes ont été préparées à l'unité pour obtenir un grammage très précis et éviter les inhomogénéités. Les substrats de carbone ont été découpés en carrés de 2,5 sur 2,5  $\text{cm}^2$  puis positionnés sur une plaque d'aluminium. Un masque a été préparé avec des ouvertures de 2,2 sur 2,2  $\text{cm}^2$  et superposé sur les substrats. La plaque d'aluminium est posée sur une plaque chauffante sous aspiration et l'encre est pulvérisée à l'aide du pistolet. La température élevée permet une évaporation rapide du solvant et empêche la formation de fissures. Les deux méthodes sont explicitées sur le schéma de la Figure IV-1.

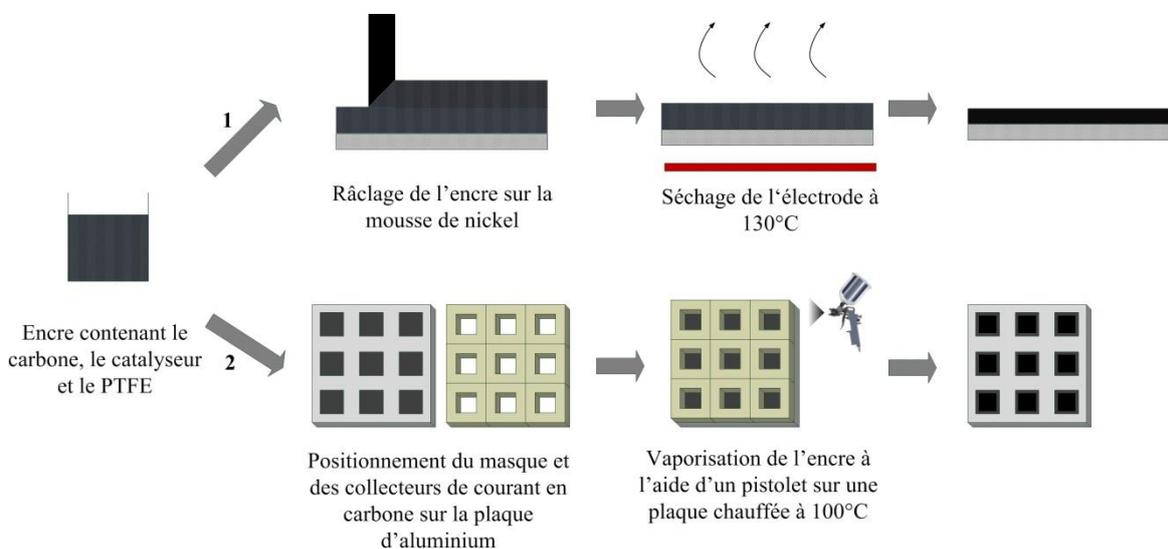


Figure IV-1: Schéma des étapes de préparation de l'électrode à air avec les deux méthodes: (1) par râclage et (2) par vaporisation.

L'électrode est enfin séchée sous air pendant 1 h à 130°C. On s'assure ensuite de la qualité de l'électrode : le dépôt ne doit pas s'effriter et aucune fissure ne doit être

observée. Après ce premier contrôle visuel, chaque électrode est observée au microscope pour vérifier son homogénéité et déceler d'éventuelles microfissures.

#### IV.1.2. Influence du prétraitement de la matière active

L'influence de la méthode de traitement de la matière active a été étudiée. Deux types d'électrodes ont été réalisés. La seule différence réside dans la préparation de la matière sèche :

- Dans le premier cas, la poudre de carbone et le catalyseur ont été mélangés dans un mortier en agate.
- Une autre électrode a été préparée en traitant le mélange carbone et catalyseur dans un broyeur à trois cylindres.

Les autres étapes de la réalisation de l'électrode étaient identiques. En utilisant le broyeur, la taille des particules a été réduite à 30  $\mu\text{m}$  par passages successifs entre les cylindres.

La capacité de décharge en fonction du nombre de cycles est indiquée en Figure IV-3. Pour le test, la capacité a été limitée à 600  $\text{mAh/g}_{\text{électrode}}$ .

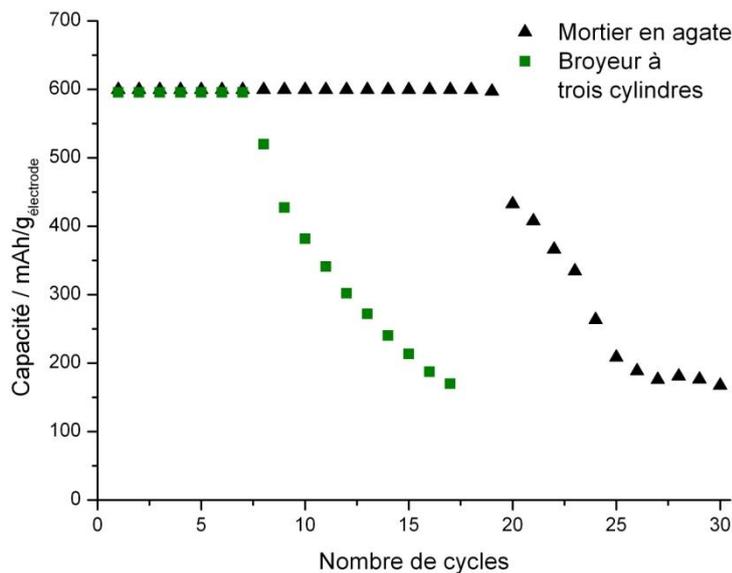


Figure IV-2: Comparaison de la tenue au cyclage des électrodes selon la méthode de prétraitement de la matière active. Substrat : GDL 35BA. Electrolyte : 0,7 M LiTFSI / TEGDME.

La chute de capacité par rapport à la limite fixée (600  $\text{mAh/g}_{\text{électrode}}$ ) est observée dès le 8<sup>ème</sup> cycle pour l'électrode préparée avec le broyeur à cylindres. Pour l'électrode préparée

avec le mortier en agate, une diminution de capacité n'est visible qu'à partir du 20<sup>ème</sup> cycle. Ainsi le prétraitement de la matière active au broyeur à cylindres a une influence négative sur les performances de l'électrode. Il est probable qu'en réduisant la taille des particules, la structure de la matière active soit modifiée.

## IV.2. Le catalyseur

### IV.2.1. Catalyseurs à base de platine

Le platine est un catalyseur fréquemment employé dans les piles à combustible [67]. Il favorise la réaction de réduction de l'oxygène. Néanmoins, le prix de ce métal est très élevé. Son activité a ici été évaluée dans les batteries lithium/air.

Les cathodes ont été réalisées sur une mousse de nickel (collecteur de courant) avec deux sources de platine différentes :

- Le premier type est constitué d'une poudre de platine commerciale obtenue chez *Alfa Aesar* : « Platinum, 40% on carbon black ». Cette poudre est notée C/Pt 40%.
- Le deuxième type est réalisé par mélange de 60% de Ketjen Black EC600-JD avec 40% de platine black de chez *Alfa Aesar*. Ce mélange, réalisé au mortier, est désigné par Pt/KB 40%.

Les caractéristiques des cathodes à base de platine réalisées sont fournies dans le Tableau IV-1. Ces cathodes ont été fabriquées selon la technique de râclage détaillée dans le paragraphe IV.1.

Tableau IV-1: Propriétés des cathodes à base de platine testées.

Nom	Composition	Electrolyte	Grammage (mg/cm <sup>2</sup> )
(PC:DEC) – Pt/C 40%	Pt/C 40%	1 M LiTFSI / PC:DEC (1:1)	8,75
TEGDME – Pt/C 40%	Pt/C 40%	1 M LiTFSI / TEGDME	8,77
TEGDME – Pt/KB 40%	Pt/KB 40%	1 M LiTFSI / TEGDME	2,91

On constate que pour le même procédé de fabrication, les grammages obtenus avec la poudre commerciale Pt/C 40 % sont trois fois plus élevés que pour le mélange Pt/KB 40 %. Ceci est dû à des différences dans la morphologie des poudres. La cathode à base de poudre commerciale a été testée dans un électrolyte organique classique (PC:DEC) et dans le TEGDME.

Le premier cycle de charge/décharge des électrodes est représenté en Figure IV-3. Les capacités sont limitées à 600 mAh/g. La capacité de la première décharge pour la poudre commerciale Pt/C 40 % est deux fois plus élevée dans le PC:DEC que dans le TEGDME, respectivement 136 contre 345 mAh/g<sub>électrode</sub>. Néanmoins, sur la courbe de charge de la batterie testée avec l'électrolyte PC:DEC, on observe que la fin de charge est marquée par de fortes irrégularités de potentiel. Ceci est lié à une déposition de lithium inhomogène, entraînant la formation de dendrites et des court-circuits dans la cellule. La formation de dendrites de lithium est un problème récurrent avec l'utilisation d'électrolytes organiques traditionnels, comme il a déjà été mentionné dans le paragraphe III.1.1. En revanche, ce problème n'a jamais été observé dans le TEGDME. Il est probable que le TEGDME crée une couche de passivation sur le lithium ralentissant la formation de dendrites. La capacité de la première décharge pour l'électrode Pt/KB 40 % se situe autour de 360 mAh/g<sub>électrode</sub>. Les différences de grammage des électrodes ne semblent pas influencer sur la valeur des capacités. On note l'effet du platine sur le potentiel de charge qui reste faible, en dessous de 4,0 V vs. Li/Li<sup>+</sup>.

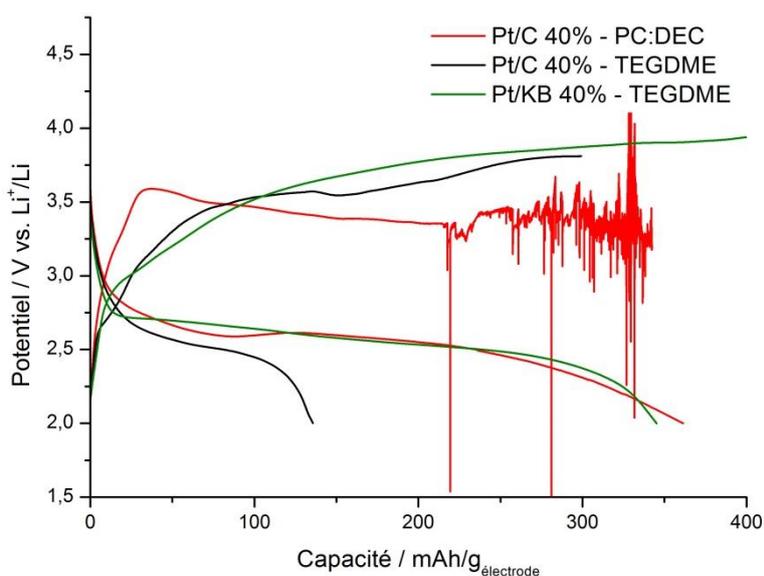


Figure IV-3: Comparaison du premier cycle des cathodes contenant 40% Pt à 0,1 mA/cm<sup>2</sup>, séparateur Whatman GF/C. Fenêtre de potentiel : 2V – 4,5V.

La capacité en fonction du nombre de cycles est indiquée en Figure IV-4. Suite à la formation de dendrites, la cellule employant le PC:DEC s'est arrêtée prématurément. La capacité de l'électrode Pt/C 40 % dans le TEGDME plafonne à 300 mAh/g<sub>électrode</sub> avant de chuter au cycle 9. A l'exception du pic au cycle 7, les capacités de l'électrode Pt/KB 40 % sont moindres, autour de 125 mAh/g<sub>électrode</sub>.

Ces mesures laissent apparaître que les performances des cathodes à base de platine sont limitées. À cela s'ajoute le prix onéreux du catalyseur. Ces raisons nous ont poussés à nous intéresser à des catalyseurs de type oxydes, tel que le dioxyde de manganèse.

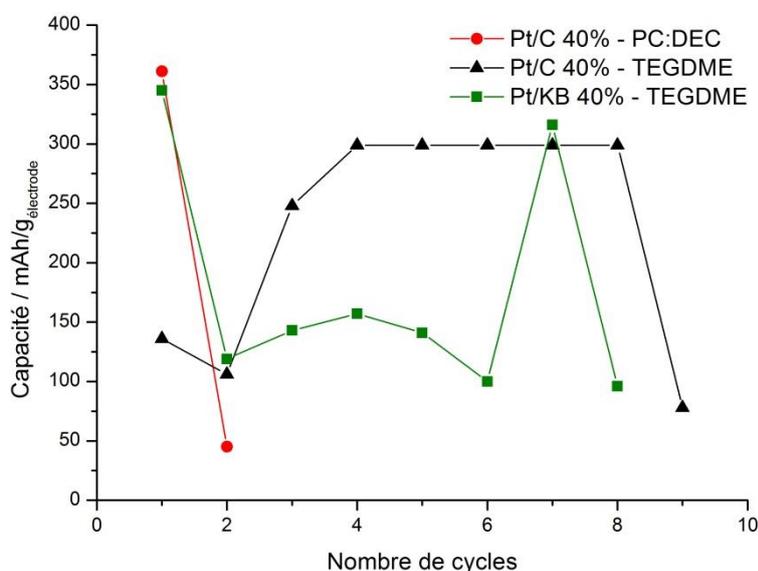


Figure IV-4: Capacité de décharge en fonction du nombre de cycles pour les électrodes contenant un catalyseur à base de platine.

#### IV.2.2. Synthèse et caractérisation des catalyseurs à base de dioxyde de manganèse

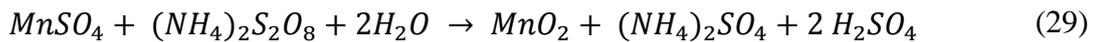
Différents types de dioxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ) ont été synthétisés afin d'étudier leur activité catalytique pour la réaction de réduction et d'oxydation de l'oxygène.

Les nanomatériaux ont le potentiel d'accroître les performances des batteries. Les oxydes métalliques mésoporeux sont également souvent employés comme catalyseurs. Le dioxyde de manganèse présente l'avantage d'être un catalyseur abondant et bon marché, le prix étant un critère déterminant dans la fabrication des batteries. En outre,  $\text{MnO}_2$  s'est révélé être un catalyseur prometteur pour les batteries lithium/air, notamment sous sa forme gamma et alpha. C'est donc sur ces phases que s'est porté notre choix. Plusieurs types de  $\text{MnO}_2$  ont été synthétisés et leur performance a été analysée :

- $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, mesoporeux
- $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, nanofils
- $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>, nanofils

Le dioxyde de manganèse  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> de structure mésoporeuse a été synthétisé à partir de tétraéthylèneglycol monométhyléther (TEGMME) en adaptant le protocole expérimental donné dans [68]. 10,2 g d'agent tensioactif Pluronic P123 est mélangé vigoureusement à 12,5 mL d'une solution de permanganate de sodium (NaMnO<sub>4</sub>) jusqu'à obtention d'une solution liquide claire. Puis 0,490 mL de TEGMME est ajouté et mélangé à la solution. Le mélange est placé dans un autoclave à 90°C pour 3 h. Le tensioactif est enlevé du produit obtenu par lavages successifs à l'eau distillée et la poudre obtenue est séchée à l'air libre.

Les nanofils de  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> ont été synthétisés par voie hydrothermale en s'inspirant de la procédure décrite dans [69]. Le persulfate d'ammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> a été utilisé comme agent oxydant et MnO<sub>2</sub> a été obtenu par la réaction



Les réactants ont été mélangés dans des proportions stœchiométriques (0,008 mol) à 18 mL d'eau distillée à température ambiante jusqu'à ce que la solution devienne homogène (transparente). La solution est ensuite transférée dans un autoclave en acier inoxydable avec réceptacle en téflon d'une capacité de 45 mL. L'autoclave est maintenu à 140°C pour 12 h. Après refroidissement, le produit de réaction est filtré, lavé successivement avec de l'eau distillée et de l'éthanol puis séché à l'air.

La diffractométrie des rayons X du produit obtenu a confirmé que la phase  $\alpha$  avait été synthétisée (Figure IV-5), les lignes verticales correspondant aux pics théoriques attendus pour cette phase.

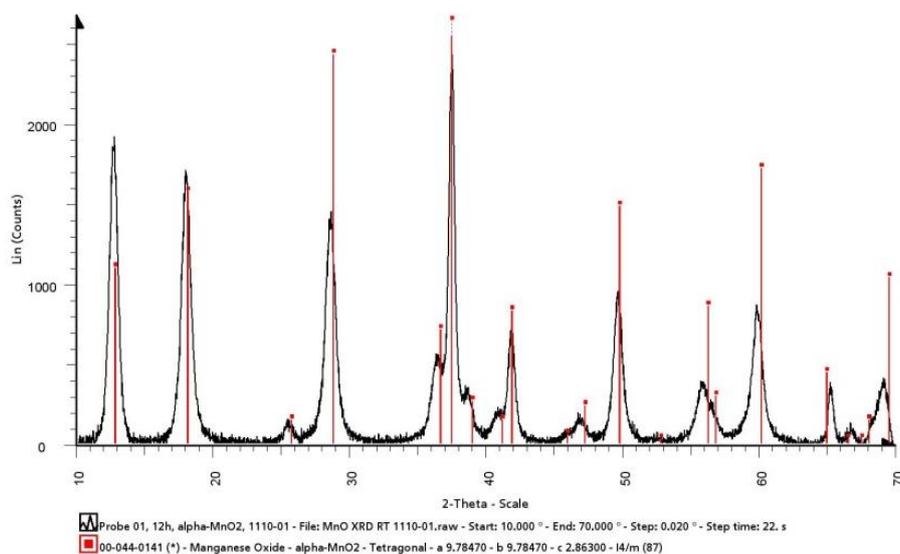


Figure IV-5: Diffractogramme de l'échantillon de  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>.

Sur les images de microscopie à balayage (MEB) présentée en Figure IV-6, on aperçoit la structure des nanofils. Ceux-ci sont assemblés en pelotes.

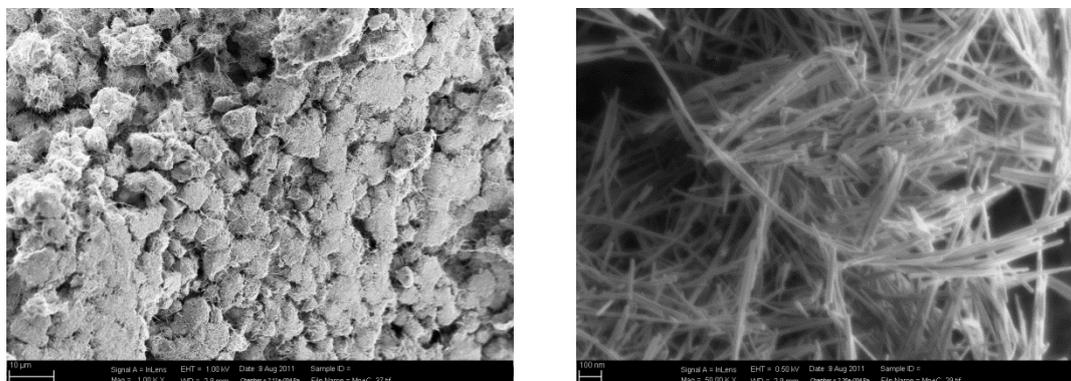


Figure IV-6: Photos MEB des nanofils de  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>.

Les nanofils de  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> sont obtenus de manière similaire aux nanofils de  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> mais sans ajout de persulfate d'ammonium (agent oxydant) et avec une température de 90°C pour le traitement hydrothermal.

#### IV.2.3. Influence de la nature du catalyseur

Les trois types de dioxyde de manganèse de phase et de structures différentes ont été comparés dans les mêmes conditions expérimentales :

- $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, mesoporeux
- $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, nanofils
- $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>, nanofils

Les électrodes ont été préparées sur un support de mousse de nickel par la méthode de raclage décrite dans le paragraphe IV.1. Les capacités sont reportées ici par rapport à la masse de la couche active déposée (carbone + catalyseur + PTFE, noté « électrode ») et ne prennent pas en compte la masse du support de nickel. La Figure IV-7 représente le 1<sup>er</sup> cycle obtenu pour les trois catalyseurs mentionnés ci-dessus dans 0,7 M LiTFSI/TEGDME à température ambiante. Les électrodes avec les deux types de  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> présentent des capacités de décharge initiales très similaires autour de 2800 mAh/g<sub>électrode</sub>. La capacité du  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> est quant à elle plus faible à 1250 mAh/g<sub>électrode</sub>, laissant suggérer une activité réduite du  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> vis-à-vis de la réaction de réduction et d'oxydation de l'oxygène. En outre, les potentiels de décharge et de charge sont nettement plus élevés dans le cas du  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>. Pour les deux types de  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, le potentiel de décharge est stable avec un plateau autour de 2,6 V.

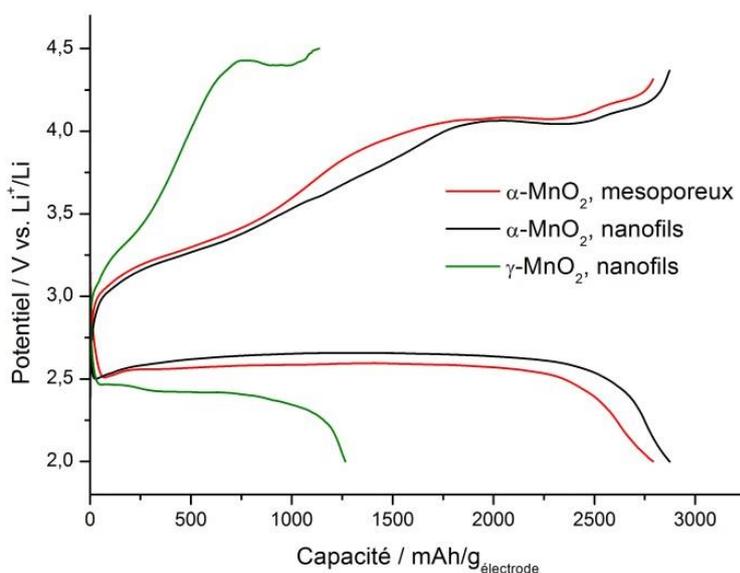


Figure IV-7: Influence du type de dioxyde de manganèse pour le 1<sup>er</sup> cycle à 0,1 mA/cm<sup>2</sup>. Electrolyte : 0,7 M LiTFSI dans TEGDME.

Néanmoins, les performances du premier cycle ne se retrouvent dans les cycles suivants, présentés en Figure IV-8, où il apparaît que la capacité avec le  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> augmente lors des quatre premiers cycles pour atteindre un niveau supérieur à celle du  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> qui chute brutalement dès les premiers cycles. Pour les trois types de dioxyde de manganèse,

la capacité à partir au-delà de 10 cycles est faible et se situe autour de 100 mAh/g<sub>électrode</sub>. Après 50 cycles, c'est le  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> sous forme de nanofils qui possède la plus grande capacité. De plus, sa capacité initiale était également la plus élevée. C'est donc ce catalyseur qui a été sélectionné pour le reste de l'étude. Les bonnes performances du  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> peuvent être expliquées par sa structure cristallographique donnée en Figure IV-9.

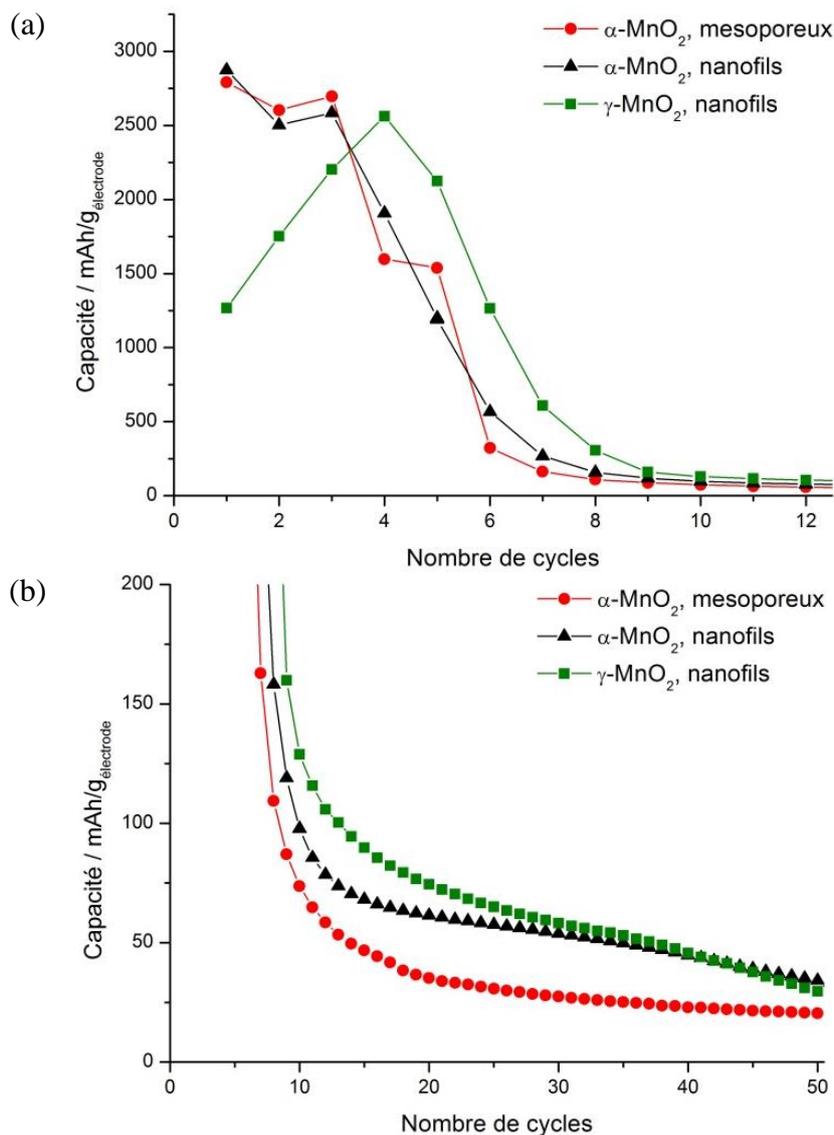


Figure IV-8: Influence du type de dioxyde de manganèse sur la capacité de décharge à 0,1 mA/cm<sup>2</sup> (a) pour les 12 premiers cycles et (b) pour 50 cycles.

La structure du  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> est formée de tunnels (2 x 2) de type hollandite et de tunnels (1 x 1). Il est probable que durant la décharge, les oxydes de lithium s'intercalent dans les

larges tunnels (2 x 2), stabilisant ainsi la structure et les tunnels (1 x 1) étroits restent vides. En effet, dans un autre contexte, la présence de molécules telle que H<sub>2</sub>O ou Li<sub>2</sub>O dans ces canaux (2 x 2) a déjà été reportée [70]. La structure du  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> est également présentée en Figure IV-9 pour comparaison. Le  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> contient des canaux (2 x 1) et (1 x 1) qui sont moins larges, donc moins appropriés à l'intercalation des produits de décharge.

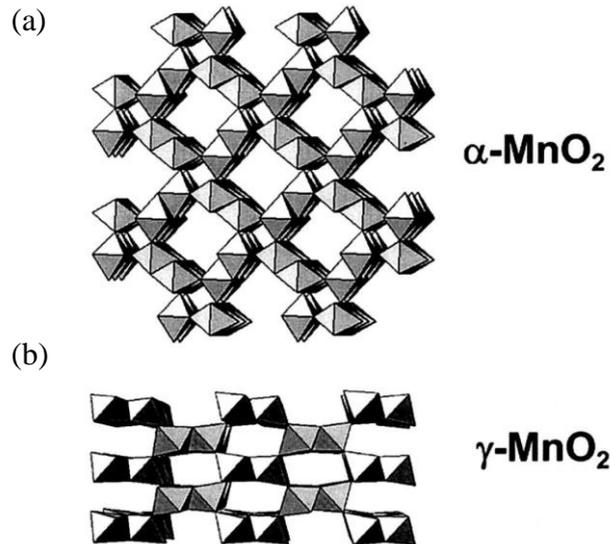


Figure IV-9: Représentation de la structure cristallographique du (a)  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> et (b)  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> [71].

Chaque type de catalyseur présentant une chute de capacité drastique (Figure IV-8), nous présumons que la mousse de nickel n'est pas un substrat adapté pour conférer à la batterie une bonne stabilité au niveau du cyclage. Cela peut s'expliquer par un mauvais contact entre la masse active et le conducteur métallique, les pores de la mousse de nickel étant de diamètres importants. Les photos MEB des électrodes étudiées, présentées en Figure IV-10, révèlent une mauvaise adhérence entre le nickel et la masse active et la présence de microfissures. La formation de fissures survient pendant l'étape de séchage de l'électrode.

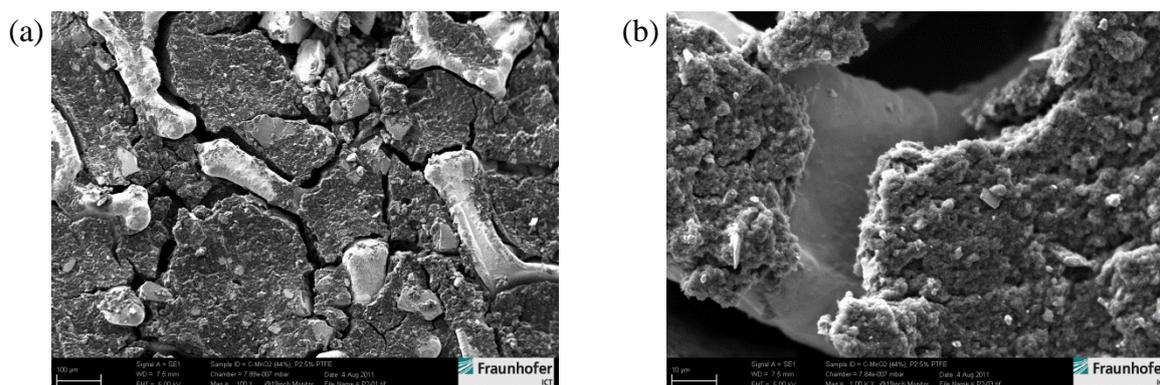


Figure IV-10: Images MEB d'une électrode préparée sur mousse de nickel. (a) Microfissures, Grossissement ( $\times 100$ ); (b) Zone de contact mousse de nickel/masse active, Grossissement ( $\times 1000$ ).

Dans la partie suivante, l'influence de la nature du collecteur de courant sera étudiée.

#### IV.2.4. Influence du pourcentage de catalyseur

L'influence de la proportion de catalyseur dans l'électrode a été étudiée. Des électrodes ont été préparées avec des pourcentages de catalyseurs variant de 0 à 60 % en masse. La capacité a été limitée à 600 mAh/g pour ce test. Une rapide chute de capacité est observée au 22<sup>ème</sup> cycle pour l'électrode de carbone pur. La baisse de capacité n'intervient qu'après 27 cycles pour l'électrode avec 15 % de catalyseur, et 30 cycles pour l'électrode à 60 %. Lors des 30 cycles, aucune chute de capacité n'est enregistrée pour les électrodes possédant 30 et 45 % de catalyseur. On se situe donc ici dans une fourchette optimale. Le carbone assure une bonne conductivité de l'électrode et fournit la porosité nécessaire à la diffusion de l'oxygène et à l'intercalation des oxydes de lithium. Le catalyseur lui favorise la réaction de réduction et d'oxydation de l'oxygène mais de possède pas de surface spécifique importante. Il y a donc un compromis à trouver entre ces deux actions. Pour la suite de l'étude, le pourcentage en catalyseur a été fixé à 45 %.

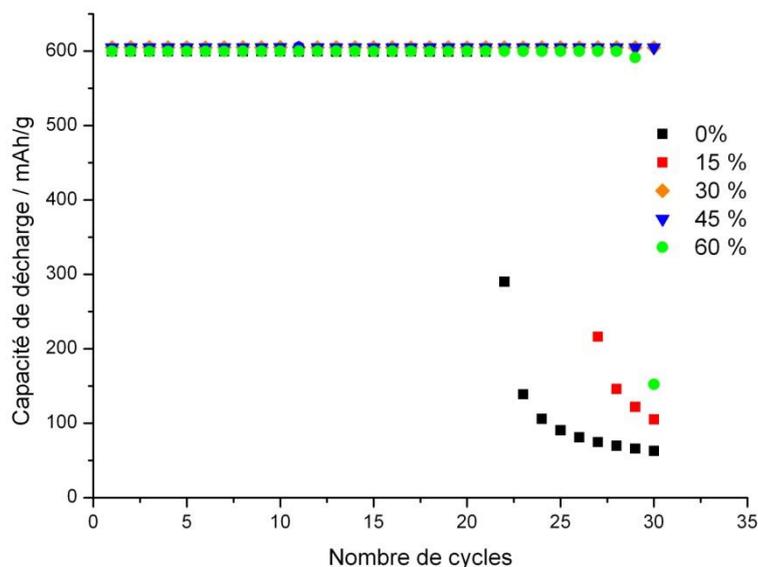


Figure IV-11: Influence du pourcentage de catalyseur ( $\alpha$ - $MnO_2$ ) dans l'électrode.  $0,1 \text{ mA/cm}^2$ .

### IV.3. Influence du collecteur de courant

#### IV.3.1. Les types de collecteurs de courant étudiés

La partie précédente a révélé que la mousse de nickel n'était vraisemblablement pas un substrat optimal pour la préparation de l'électrode à air car la rétention de capacité est très faible, indépendamment du catalyseur employé. D'autres substrats à base de carbone ont donc été étudiés pour comparaison et sont répertoriés dans Tableau IV-2.

Tableau IV-2: Principales caractéristiques des collecteurs de courant à base de carbone étudiés.

Type de substrat	Nom	Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Densité ( $\text{g/m}^2$ )	Perméabilité à l'air ( $\text{cm}^3 \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ )
Tissus de C	ACC 5092	550	135	-
	ACC 507-20	430	90	-
GDL	24 BA	190	54	60
	25 BA	190	40	210
	35 BA	300	54	170

On peut les diviser les substrats en deux catégories.

Les tissus de carbone, gracieusement fournis par Kynol Europa GmbH, sont des carbones activés à surface spécifique élevée.

Les gas diffusion layer (GDL), fournis par SGL Carbon GmbH, sont des substrats hydrophobes. Ils contiennent 5 % en masse de PTFE et sont couramment employés pour l'élaboration des électrodes de piles à combustible.

#### IV.3.2. Comparaison

Les différents collecteurs de courant ont été comparés en limitant la capacité à  $600 \text{ mAh/g}_{\text{masse active}}$  (carbone + catalyseur + PTFE). Figure IV-12 montre que contrairement aux GDL, aucune chute de capacité n'est observée pour les tissus de carbone sur les 50 premiers cycles. On note de légères différences concernant les trois types de GDL, celle présentant les meilleurs résultats en termes de stabilité étant la GDL 24BA. La perméabilité à l'air ne semble pas jouer un rôle important. La densité était similaire pour les trois GDL. La chute de capacité intervient plus tard pour une épaisseur de GDL plus élevée (GDL 35BA). On suppose qu'une épaisseur plus importante induit un meilleur mouillage de l'électrode. En effet, le substrat, qui est hydrophobe, possède plus de canaux pour la diffusion de l'oxygène. Les électrodes préparées avec les trois GDL donnent des résultats similaires avec un léger avantage pour la GDL 35BA, pour laquelle la tenue en cyclage est la plus longue.

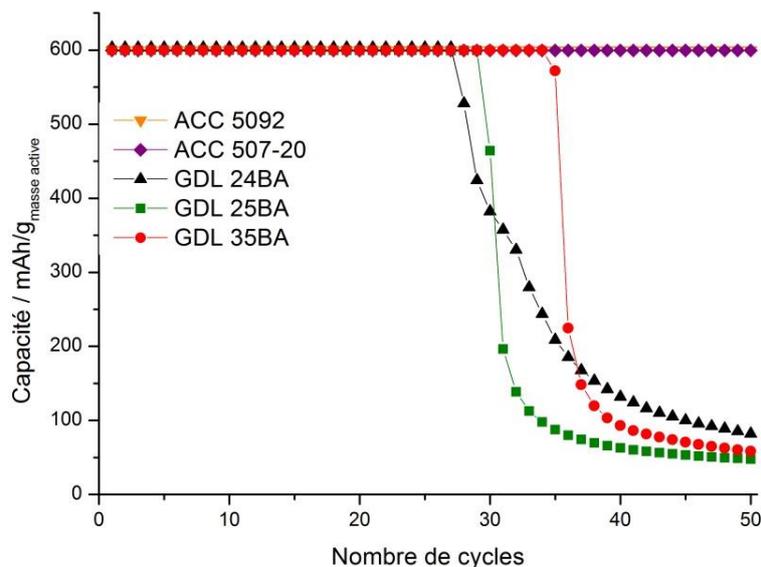


Figure IV-12: Comparaison de l'influence du type de collecteur de courant sur la capacité de décharge d'une cellule  $\text{Li}/\text{O}_2$  à  $0,1 \text{ mA/cm}^2$ .

## IV.4. Influence du carbone

### IV.4.1. Influence du grammage de l'électrode

Des électrodes avec des grammages de  $0,90 \text{ mg/cm}^2$  et  $1,46 \text{ mg/cm}^2$  ont été réalisées afin d'étudier l'influence du grammage sur la capacité et la tenue en cyclage. La Figure IV-13 montre les capacités obtenues pour ces deux électrodes sur les 20 premiers cycles. L'électrode de  $1,46 \text{ mg/cm}^2$  présente une capacité initiale deux fois plus faible que celle à  $0,90 \text{ mg/cm}^2$ . Néanmoins, avec un grammage plus élevé de l'électrode, la capacité tend à se dégrader moins rapidement.

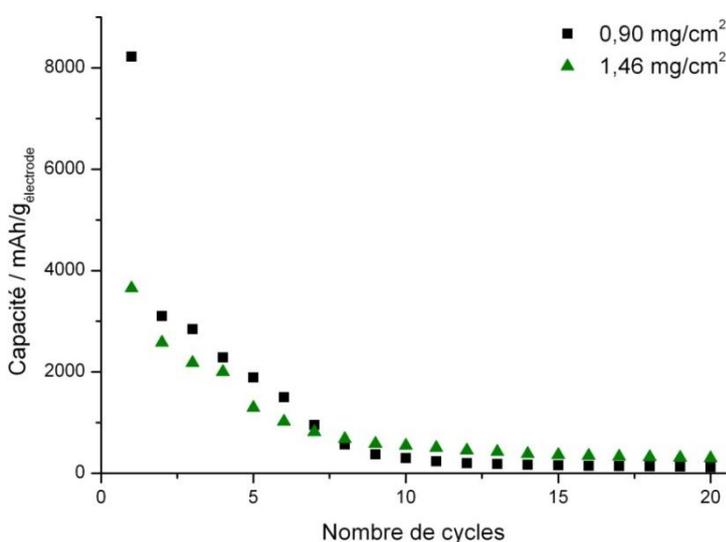


Figure IV-13: Influence du grammage de l'électrode sur la capacité de décharge d'une cellule  $\text{Li/O}_2$  à  $0,1 \text{ mA/cm}^2$ . Electrolyte :  $100 \mu\text{L}$  de  $0,7 \text{ M LiTFSI}$  dans  $\text{TEGDME}$ . Cathode : Carbone +  $30 \% \alpha\text{-MnO}_2$  +  $5 \% \text{ PTFE}$ .

### IV.4.2. Type de carbone

La chute brutale de capacité, passé un certain nombre de cycles, semble être un problème récurrent des batteries lithium/air. Il a été envisagé que la nature du carbone utilisé pour l'électrode pourrait en être la cause. En effet, il a été reporté que la nature du carbone influence la capacité de décharge des cellules  $\text{Li/O}_2$ , les capacités les plus élevées ayant été observées avec le Ketjen black EC600JD [72]. C'est pourquoi, ce carbone avait été choisi en premier lieu pour réaliser les électrodes. Néanmoins, peu d'informations sont disponibles pour ce carbone quant à la tenue au cyclage. En comparaison, des cathodes ont été réalisées en utilisant le carbone Super P Li, qui présente une surface spécifique très faible. Tableau IV-3 résume les principales caractéristiques des deux matériaux carbonés testés.

Tableau IV-3: Principales caractéristiques des deux matériaux carbonés utilisés [73–75].

Carbone	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Volume de pores (cm <sup>3</sup> /g)	Taille moyenne des pores (nm)
Ketjen Black EC600JD	1400	2,68	35-40
Super P Li	62	0,32	40

Les résultats des capacités de décharge pour les 20 premiers cycles sont présentés en Figure IV-14. Ce graphe semble corroborer notre hypothèse. Les capacités de décharge initiales pour le Ketjen black sont légèrement plus élevées que celles pour le Super P Li. Alors que l'allure de la capacité de décharge des deux électrodes est similaire pour les 4 premiers cycles, on observe une chute brutale de la capacité pour le Ketjen black EC600JD à partir du 5<sup>ème</sup> cycle. Cette chute rapide n'apparaît pas dans le cas de l'électrode préparée avec le Super P Li mais la capacité diminue progressivement. Malgré des capacités initiales plus élevées pour le Ketjen black, le Super P Li favorise une bonne tenue au cyclage de l'électrode. Ainsi, les performances des cellules Li/O<sub>2</sub> ne sont pas améliorées par des surfaces spécifiques élevées, le carbone Super P Li ayant une surface spécifique faible (62 m<sup>2</sup>/g).

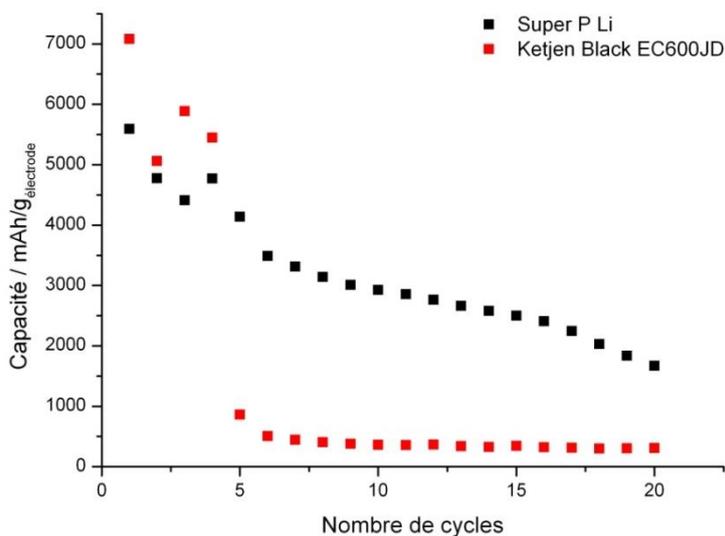


Figure IV-14: Comparaison de l'influence du type de carbone sur la capacité de décharge d'une cellule Li/O<sub>2</sub> à 0,1 mA/cm<sup>2</sup>. Electrolyte : 100 µL de 0,7 M LiTFSI dans TEGDME. Cathode : Carbone + 30 % α-MnO<sub>2</sub> + 5 % PTFE.

Comme il a été précédemment montré qu'un excès d'électrolyte améliorerait la tenue au cyclage, une électrode contenant du Super P Li comme source de carbone a été testée avec 250  $\mu\text{L}$  d'électrolyte. Les résultats sont montrés en Figure IV-15. La capacité initiale est de 1145  $\text{mAh/g}_{\text{électrode}}$  contre 5550  $\text{mAh/g}_{\text{électrode}}$  pour 100  $\mu\text{L}$  d'électrolyte. Elle diminue légèrement puis réaugmente à 1285  $\text{mAh/g}_{\text{électrode}}$  au cycle 11 avant de diminuer constamment. Il est possible que le catalyseur n'atteigne son maximum d'activité qu'après quelques cycles, ce qui expliquerait cette légère augmentation de la capacité. Après 90 cycles, la capacité possède encore 74 % de sa valeur initiale. La cathode préparée avec Super P Li présente donc des performances très intéressantes.

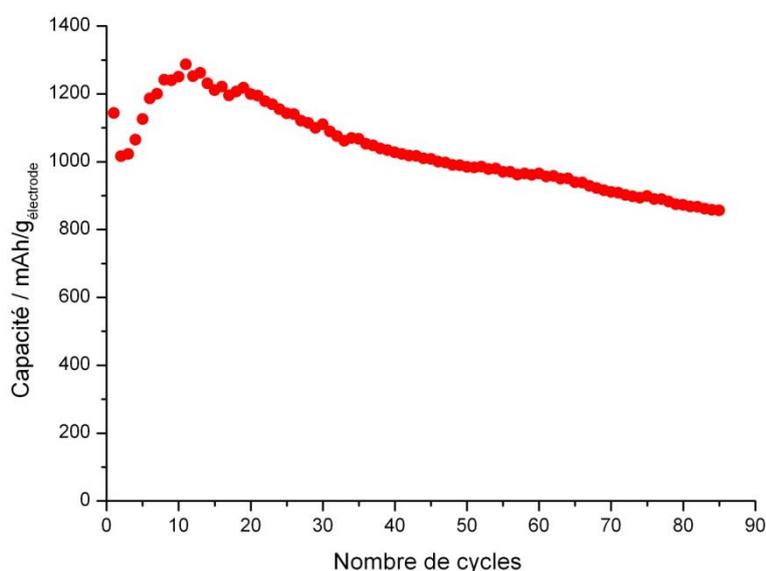


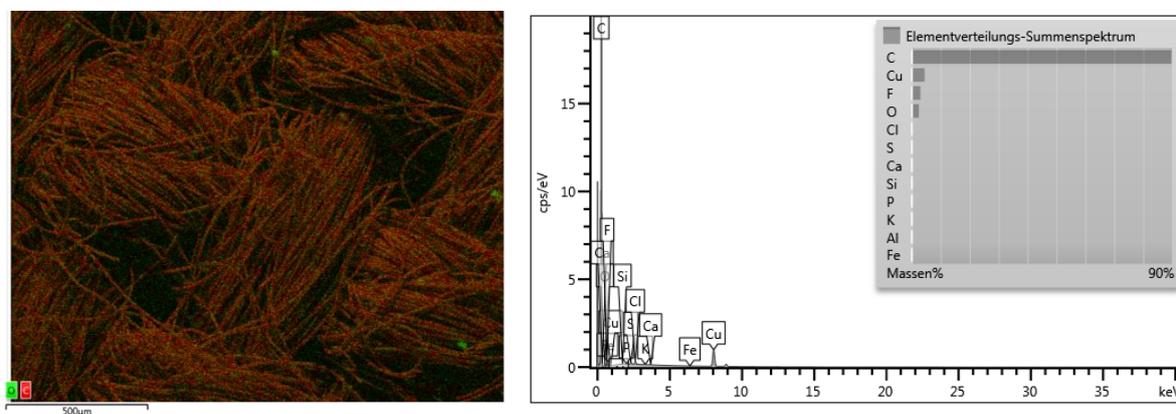
Figure IV-15: Performance de cyclage d'une électrode préparée avec du Super P Li,  $0,1 \text{ mA/cm}^2$ . Electrolyte : 250  $\mu\text{L}$  de 0,7 M LiTFSI dans TEGDME. Cathode : Super P + 30 %  $\alpha\text{-MnO}_2$  + 5 % PTFE.

#### IV.5. Etude des produits de réaction

Une électrode a été analysée par microscopie électronique à balayage (MEB) associée à la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX) avant et après décharge. La représentation de la répartition des atomes de carbone et d'oxygène sous forme de points colorés sur l'image MEB et les résultats EDX sont donnés en Figure IV-16. Les mesures EDX fournissent le spectre de répartition des éléments. Il est important de noter que le lithium ne peut être analysé par cette méthode. Dans les deux électrodes, on note une proportion de cuivre à hauteur de 3 - 4 %. Le pic de cuivre ne doit pas être relevé car il provient du support de l'échantillon, constitué de cuivre. Les mesures EDX montrent que la proportion en oxygène de la cathode augmente sensiblement après la décharge. Elle passe de 2 à 33 %. Ceci indique la formation de produits de réaction insolubles contenant

de l'oxygène dans la cathode. La concentration en carbone qui est de 90 % avant décharge chute à 60 % après décharge. Les données quantitatives sont indicatives et peuvent être entachées d'erreur. En effet, l'électrode étant poreuse, les phénomènes d'adsorption sont plus complexes que pour un échantillon plan. Les éléments oxygène et carbone ont été représentés pour l'échantillon étudié afin d'en étudier la dispersion. Avant décharge, l'oxygène est présent sous forme de quelques particules disséminées inégalement sur l'échantillon. Il est possible que ces particules correspondent à des impuretés provenant de la manipulation dans la boîte à gants. L'image MEB après décharge montre la présence d'oxygène en grande quantité et indique une répartition homogène de l'oxygène pour l'échantillon étudié.

(a)



(b)

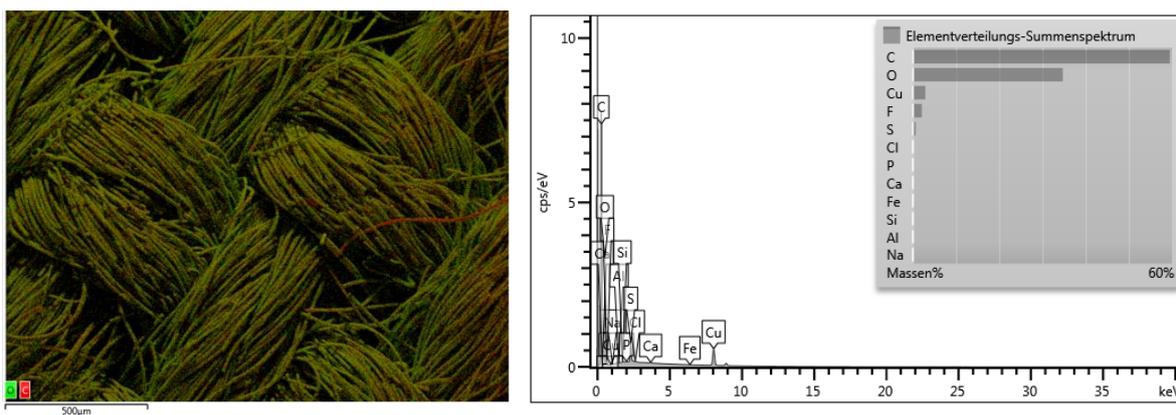


Figure IV-16: Analyse MEB-EDX d'une électrode tissée avant décharge (a) et après décharge (b). Les répartitions en oxygène et en carbone sont respectivement indiquées en vert et rouge.

Pour caractériser la nature des produits de réaction formés lors de la décharge, des électrodes ont également été analysées par diffraction des rayons X (DRX). Pour cela, la

cellule a été déchargée jusqu'à 2 V puis désassemblée dans la boîte à gants sous atmosphère inerte. La cathode a été rincée trois fois dans une solution de carbonate de diméthyle afin de dissoudre le sel de lithium puis séchée à 80°C sous vide pendant la nuit. Les produits de réactions attendus étant insolubles dans les électrolytes non-aqueux, cette étape ne risque pas de conduire à l'élimination des substances formées au cours de la décharge. L'électrode est ensuite placée dans un porte-échantillon hermétique afin d'éviter toute réaction parasite au contact avec l'air. Les résultats de la mesure DRX après la première décharge et après 50 cycles sont présentés en Figure IV-17.

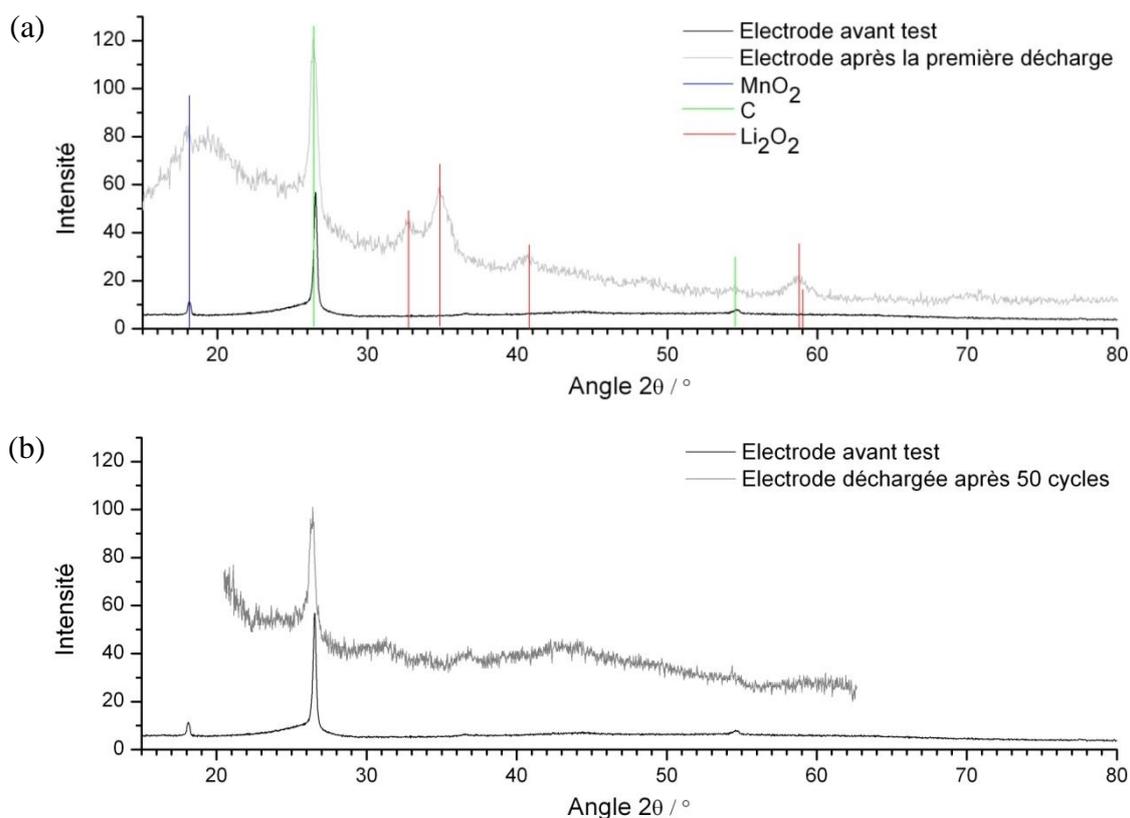


Figure IV-17: Comparaison des diffractogrammes d'une électrode (a) après la première décharge et (b) après 50 décharges jusqu'à 2 V.

Sur le diffractogramme de l'électrode de référence (avant test), on aperçoit les pics caractéristiques du dioxyde de manganèse et du carbone. Sur l'électrode après la première décharge jusqu'à 2 V, de nouveaux pics apparaissent. Ceux-ci sont attribués à la présence de peroxyde de lithium  $\text{Li}_2\text{O}_2$  dans l'électrode, produit insoluble formé au cours de la décharge. Dans les électrolytes à base de carbonates, des pics correspondant au carbonate de lithium ont été observés après décharge, ce qui n'est pas le cas ici avec l'utilisation du

TEGDME. Cet électrolyte semble donc être stable en décharge. Le diffractogramme d'une électrode après 50 cycles est représenté en Figure IV-17 (b) pour comparaison.

#### IV.6. Conclusion

- Les électrodes à air peuvent être préparées par raclage ou par vaporisation selon la nature du support utilisé. Pour les supports à base de mousse de nickel, le raclage est plus adapté alors que pour les substrats carbonés, la vaporisation s'avère être la méthode de choix.
- La présence d'un catalyseur dans la cathode permet d'améliorer la capacité et la tenue en cyclage des cellules lithium/air. Parmi le large spectre des catalyseurs, les métaux nobles et les catalyseurs à base d'oxydes métalliques ont retenu l'attention. Les performances obtenues avec le platine étant limitées, ce catalyseur onéreux a été abandonné au profit du dioxyde de manganèse.
- Le dioxyde de manganèse sous différentes phases et structures a été étudié. Les nanofils de dioxyde de manganèse  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> présentent une structure particulièrement adaptée à l'intercalation des oxydes de lithium et conduit à de meilleures performances que le  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> mésoporeux ou le  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>.
- Le substrat employé pour la réalisation de l'électrode influence les performances de la cellule. Les substrats à base de fibres de carbone permettent l'obtention de capacités plus élevées que les couches de diffusions (GDL). Par ailleurs, l'utilisation de Super P Li comme carbone dans l'électrode permet d'enrayer la chute brutale de capacité observée dès les premiers cycles avec le Ketjen black EC600JD.
- L'analyse de l'électrode après la première décharge permet d'obtenir des informations sur les produits de réaction. Les mesures MEB-EDX indiquent la formation de produits insolubles contenant de l'oxygène dans la structure poreuse de l'électrode qui se révèlent être des peroxydes de lithium Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mesure DRX).





## Chapitre V : Etude du mécanisme réactionnel pour le TEGDME

Le mécanisme de la réaction de réduction et d'oxydation de l'oxygène a été étudié dans l'électrolyte 0,7 M LiTFSI / TEGDME. Les paramètres entraînant une irréversibilité peuvent être mis en évidence par voltammétrie cyclique et spectroscopie d'impédance. L'utilisation d'un montage spécifique couplé à la spectroscopie de masse permet en outre l'enregistrement in situ des produits de réactions volatils.

### V.1. Tests électrochimiques

#### V.1.1. Voltammétrie cyclique

La Figure V-1 présente les premiers cycles d'une voltammétrie cyclique d'une cellule lithium/air entre 2 et 4,5 V. Lors du premier cycle, on observe 2 pics de réduction à 2,51 et 2,21 V vs. Li/Li<sup>+</sup> qui pourraient correspondre à la formation de Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et Li<sub>2</sub>O respectivement. Un large pic est présent en oxydation à partir de 3,0 V. Les courants obtenus lors du second cycle sont nettement inférieurs à ceux du premier cycle, indiquant l'irréversibilité de la réaction sur cette fenêtre de potentiel. Sur le dernier cycle enregistré (cycle 6), les 2 pics de réduction ne sont plus distincts. Le courant du pic d'oxydation diminue également au cours du cyclage et sur le cycle 6, il n'est plus visible.

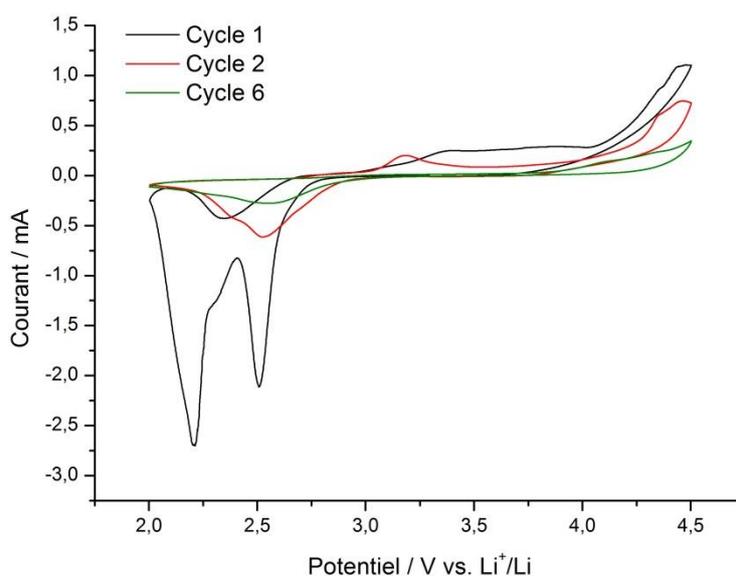


Figure V-1: Voltammétries cycliques d'une cellule à 3 électrodes dans 0,7 M LiTFSI dans TEGDME entre 2 et 4,5 V. Vitesse de balayage: 20  $\mu$ V/s.

La fenêtre de potentiel a été réduite pour étudier l'effet sur l'oxydation (Figure V-2). Le potentiel est balayé de 2,42 V à 3,6 V. Sur cette fenêtre de potentiel, on distingue 2 pics de réduction et 2 pics d'oxydation. Ces pics ne sont pas nettement définis mais se superposent. Le courant du premier pic de réduction à 2,60 V est très élevé lors du premier cycle et diminue pour les cycles suivants. Sur le cycle 6, il n'est plus visible. Le second pic de réduction à 2,53 V diminue plus faiblement. Un pic d'oxydation lui est associé à 3,13 V. Alors que pour la plus large fenêtre de potentiel, on n'observait plus de courant d'oxydation au cycle 6, on note ici encore la présence d'un pic d'oxydation bien défini. La réduction de la fenêtre de potentiel a donc une influence sur le courant d'oxydation et permet d'obtenir une meilleure réversibilité de la réduction. Le second pic d'oxydation à 3,36 V présent lors des premiers cycles est lui lié au premier pic de réduction.

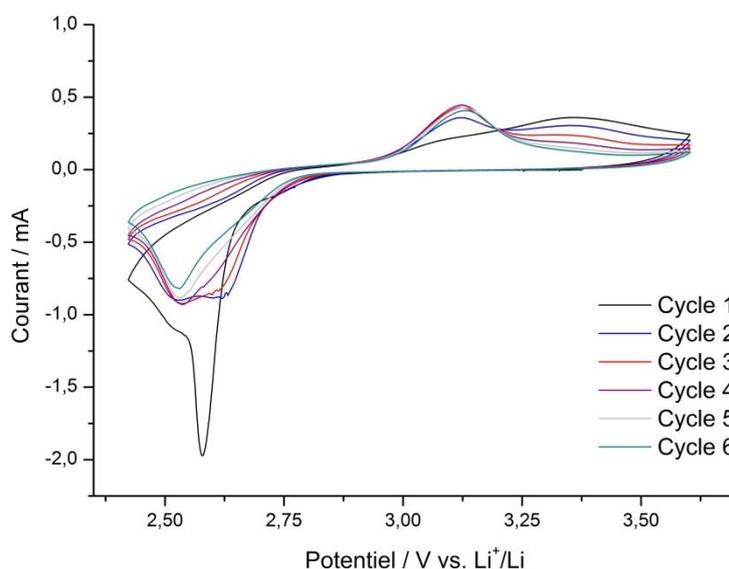


Figure V-2: Voltammétries cycliques d'une cellule à 3 électrodes dans 0,7 M LiTFSI dans TEGDME entre 2,42 et 3,6 V vs. Li/Li<sup>+</sup>. Vitesse de balayage: 20 µV/s.

### V.1.2. Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance permet d'étudier les changements se déroulant à l'interface cathode/électrolyte et d'obtenir des informations sur les mécanismes engendrant la diminution de capacité au cours du cyclage. Elle a été employée sur une cellule à 3 électrodes pour isoler le comportement de la cathode à air.

Une cellule Li/O<sub>2</sub> à deux électrodes combine les propriétés d'interface de l'électrode métallique de lithium à celle de l'électrode à air. Ainsi, son spectre d'impédance ne reflète pas exactement l'impédance de l'interface cathode à air/électrolyte. Pour mesurer exactement

l'évolution de l'interface d'une électrode au cours du cyclage, des mesures d'impédance à 3 électrodes sont nécessaires [76]. Les effets de la cathode et de l'anode (lithium) ne peuvent être correctement dissociés que lorsque le placement de l'électrode de référence n'engendre aucun gradient de diffusion entre la contre-électrode et l'électrode de travail et que les flux de courant sont homogènes [77]. La Figure V-3 illustre les différences de spectre d'impédance pour une cellule à 2 électrodes et une cellule à 3 électrodes. Les spectres de la cathode et du lithium ont été mesurés dans une cellule à 3 électrodes. Pour comparaison, le diagramme de Nyquist de la cellule Li/O<sub>2</sub> à 2 électrodes est représenté. On peut constater que la somme des spectres d'impédance de la cathode et de l'anode (courbe en pointillé) est très similaire au spectre d'impédance de la cellule Li/O<sub>2</sub> entière (2 électrodes) malgré la légère déviation à hautes fréquences. Ceci prouve la validité de la cellule à 3 électrodes utilisée pour les mesures d'impédance. Le spectre du lithium présente 3 demi-cercles distincts. Le second demi-cercle à haute fréquence correspond à l'impédance du film de passivation sur le lithium métal, le demi-cercle à moyenne fréquence est lié à la résistance de transfert de charge.

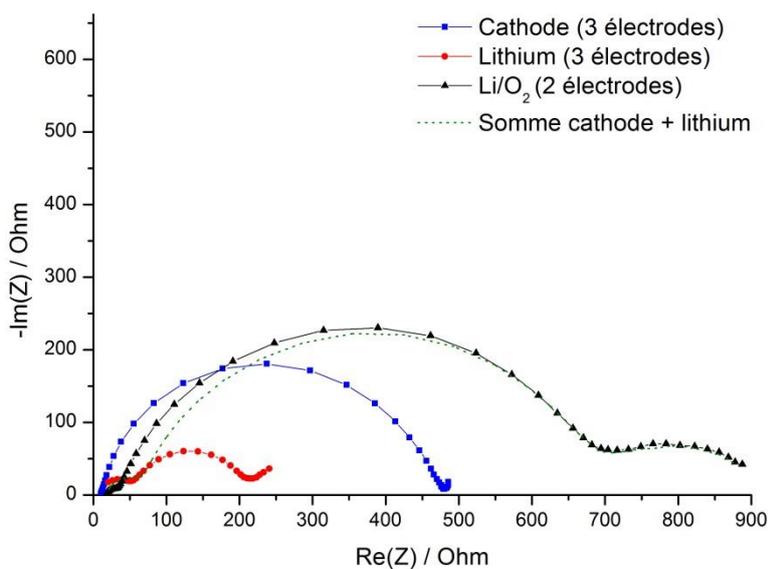


Figure V-3: Comparaison des spectres d'impédance pour une cellule Li/O<sub>2</sub> à deux électrodes et à trois électrodes.

Tous les spectres d'impédance présentent un demi-cercle déformé à hautes fréquences, un demi-cercle à moyennes fréquences et une partie quasi-linéaire à très faibles fréquences. L'interception avec l'axe réel à hautes fréquences correspond à la résistance de l'électrolyte et des contacts. Le demi-cercle à très hautes fréquences est attribué à la résistance ohmique lié à la résistance de l'électrolyte au sein du matériau d'électrode, la réduction d'espèces de l'électrolyte et la déposition cathodique ainsi que la formation de produits de décharge à l'interface cathode à air/électrolyte. Cette résistance comprend également la résistance électronique intrinsèque des

matériaux d'électrode et la résistance de contact des particules de carbone. Le demi-cercle à moyennes fréquences correspond à la combinaison de la résistance de transfert de charge liée à un transfert limité des ions lithium couplée avec la capacité double couche de la cathode poreuse. La partie quasi-linéaire à basses fréquences indique un contrôle en diffusion, due à la diffusion de l'oxygène dans les pores. La valeur des résistances dépend fortement de la porosité de l'électrode à air.

La spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée pour étudier la cinétique d'intercalation des oxydes de lithium dans la structure poreuse de la cathode. Les valeurs de différents paramètres cinétiques telles que la résistance de l'électrolyte ou la résistance de transfert de charge ont pu être obtenus par l'analyse. La Figure V-4 montre les résultats de spectroscopie l'impédance de la cathode à air obtenus pour la première décharge et la première charge. Les points où ont été réalisées les mesures d'impédances sont indiqués.

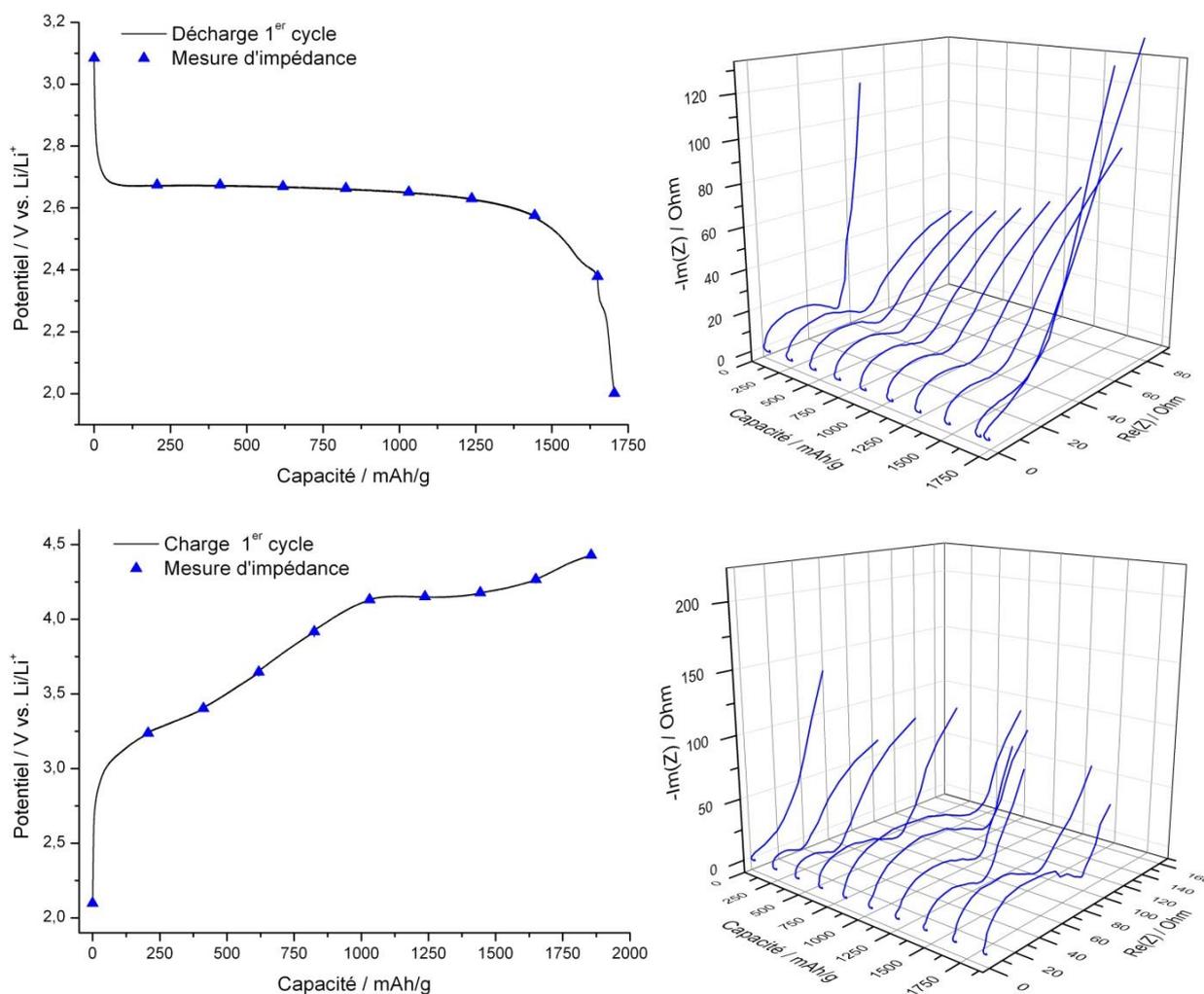


Figure V-4: Profils de décharge/charge et graphes d'impédance 3D d'une électrode à air pour la première décharge (en haut) et la première charge (en bas).

Plusieurs circuits équivalents ont été proposés dans la littérature pour décrire le comportement d'électrodes poreuses [78–84]. En général, le choix du circuit équivalent n'est pas justifié. C'est pourquoi, il apparaît important de comparer différents circuits équivalents envisageables.

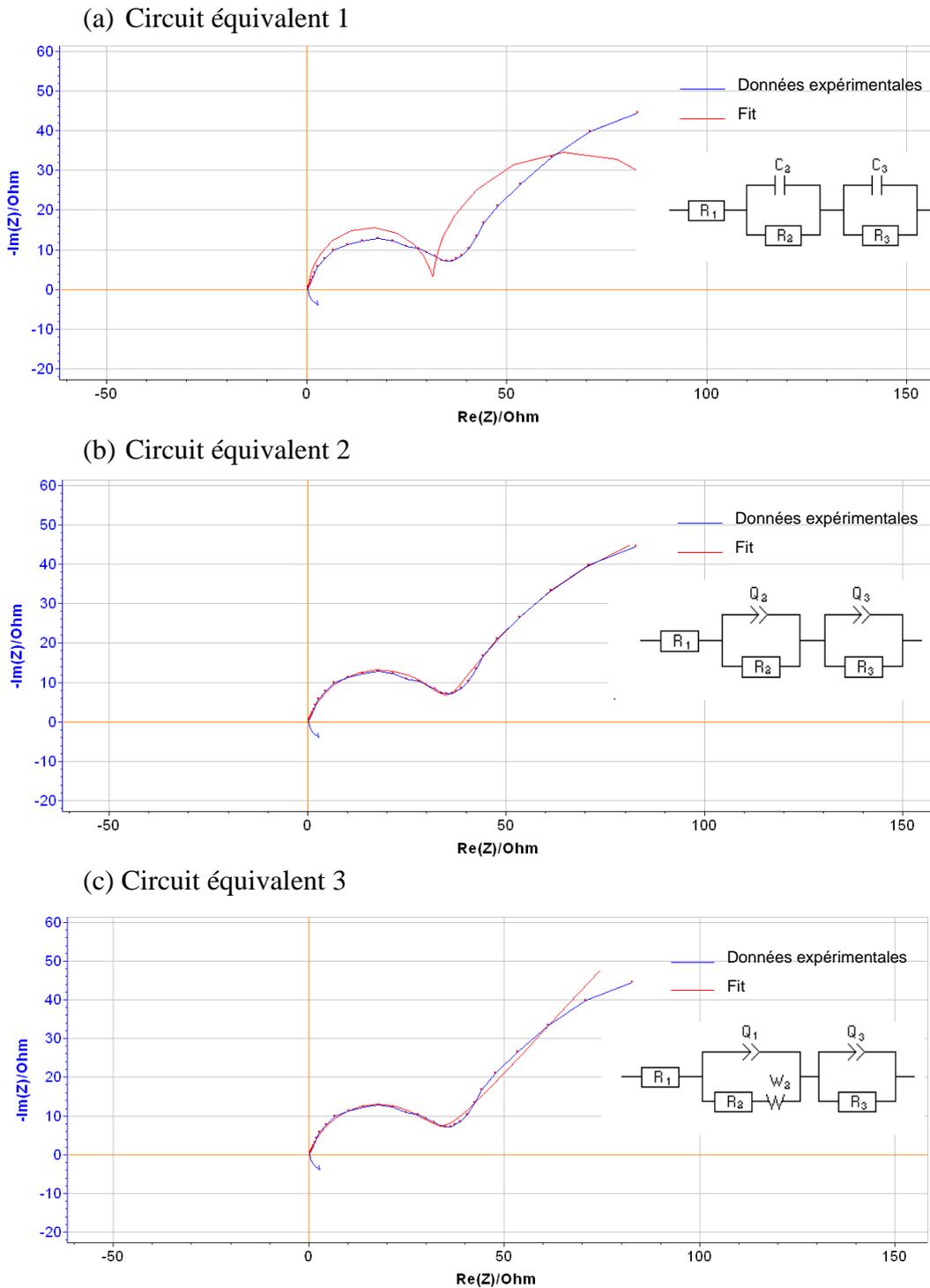


Figure V-5 : Comparaison de la modélisation par trois circuits équivalents du diagramme de Nyquist obtenu à l'interface électrode à air/électrolyte après 2 h de décharge.

Généralement, les interfaces électrodes poreuses/électrolytes sont modélisées par des circuits équivalents comprenant des séries de circuits R//C ou R//CPE, éventuellement en association avec une impédance de Warburg W transcrivant les phénomènes de diffusions. Les trois circuits équivalents envisagés ici sont indiqués en Figure V-5.

Les paramètres obtenus avec chaque circuit équivalent ainsi que l'erreur quadratique moyenne sont indiqués dans le Tableau V-1. Pour certains paramètres, le logiciel n'a pas fourni de valeurs d'erreur. Les valeurs d'erreur sont juste données à titre indicatif, elles sont très variables, celles-ci sont parfois supérieures à 100% malgré une très bonne approximation de la courbe. En réalité, l'erreur calculée par le logiciel n'est pas représentative pour les systèmes complexes et il ne faut pas s'y fier. C'est pourquoi la valeur de  $\chi^2$  est également donnée.  $\chi^2$  représente la racine carrée du quotient de la somme des carrées des erreurs sur le module de l'impédance. Plus  $\chi^2$  est faible, plus le modèle utilisé pour approximer les valeurs expérimentales est fiable. Le remplacement des résistances R (circuit équivalent 1) par des CPE (circuit équivalent 2) permet de minimiser  $\chi^2$ . L'emploi d'un CPE (*Constant phase element*) traduit les phénomènes capacitifs non idéaux liés à l'hétérogénéité de la surface de l'électrode (rugosité, porosité). Dans le circuit 3, une impédance de Warburg W a été ajoutée, celle-ci est fréquemment employée pour traduire les phénomènes de diffusion à l'électrode. Cependant, dans notre cas, l'ajout de l'impédance de Warburg n'a pas amélioré l'approximation de la courbe. Le circuit équivalent 2 est celui qui présente l'erreur quadratique la plus faible avec le circuit 3. Pour diminuer le nombre de paramètres et simplifier le modèle, le circuit équivalent 2 a été choisi pour approximer les courbes d'impédance.

Tableau V-1: Valeur et pourcentage d'erreur des paramètres obtenus pour les trois circuits équivalent testés.

$R_{el}/\Omega$	$R_1/\Omega$	$C_1$ ou $CPE_1/F$	$W/\Omega$	$R_2/\Omega$	$C_2$ ou $CPE_2/F$	$\chi^2$
<b>(1) <math>R_{el} + R_1//C_1 + R_2//C_2</math></b>						
$0,37 \pm 57\%$	$31,08 \pm 1,6\%$	$0,28 \times 10^{-3} \pm 6,5\%$	--	$69,12 \pm 2,2\%$	$0,11 \pm 3,1\%$	1,481
<b>(2) <math>R_{el} + R_1//CPE_1 + R_2//CPE_2</math></b>						
$0,34 \pm 70\%$	$31,92 \pm 3,8\%$	$0,59 \times 10^{-3} \pm 39\%$	--	$176,2 \pm 32\%$	$0,081 \pm 9,8\%$	0,08105
<b>(3) <math>R_{el} + R_1//(CPE_1+W) + R_2//CPE_2</math></b>						
0,3173	$31,72 \pm 11,3\%$	$0,58 \times 10^{-3}$	11,7	$128,4 \pm 18\%$	0,088	0,08105

Les produits de décharge sont des oxydes de lithium solides non-conducteurs, cela peut influencer la résistance de transfert de charge dans l'électrode et favoriser la formation de

couches isolantes. L'évolution de la résistance de l'électrolyte, des résistances  $R_1$  et  $R_2$  déterminée par modélisation au cours de la décharge et de la charge est présentée en Figure V-6. La résistance de transfert de charge  $R_{ct}$ , qui correspond à  $R_2$  dans notre modèle a été déterminée avec le circuit équivalent 2. La résistance de l'électrolyte  $R_{el}$  est lue directement sur la courbe à hautes fréquences à l'intersection avec l'axe réel. Durant la décharge et la charge de la cellule, la résistance de l'électrolyte ( $R_{el}$ ) ne semble pas être affectée. Elle reste à peu près constante, ce qui indique que la viscosité de l'électrolyte ne change pas. Ce résultat tend à indiquer l'absence de produits de réaction dissous dans l'électrolyte.

L'augmentation de la résistance de transfert de charge ( $R_2$ ) avec le nombre de cycles est due à la formation de produits de réaction peu conducteurs qui bloquent les pores de la cathode, empêchant le transfert des ions lithium et le transfert de charge dans le carbone. La valeur de  $R_2$  pour la charge est difficilement déterminable de par la forme du graphe de Nyquist.

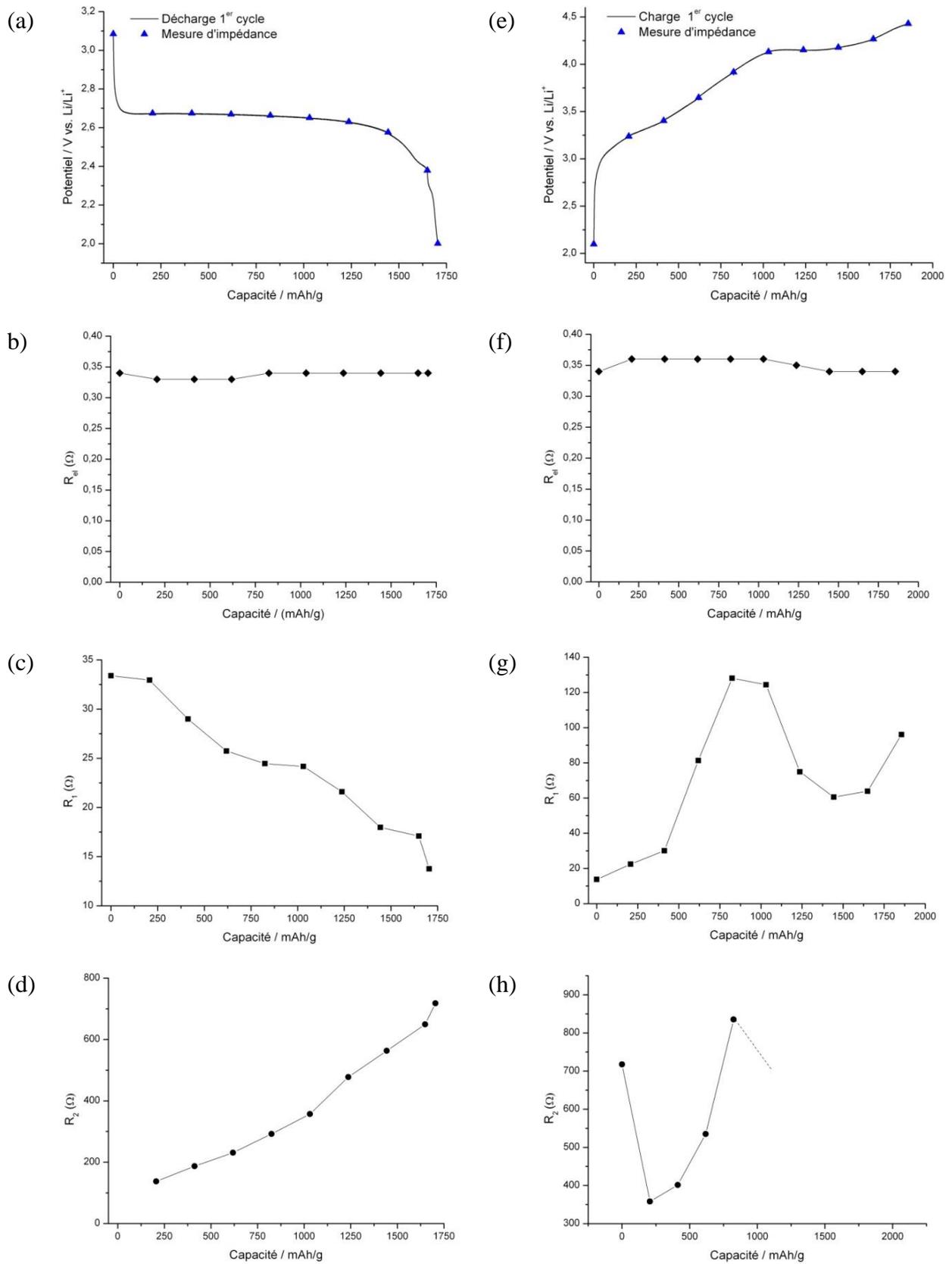


Figure V-6 : Résistance de l'électrolyte  $R_{el}$ , résistances  $R_1$  et  $R_2$  durant la première décharge (a-d) et charge (e-h).

## V.2. Spectroscopie de masse

### V.2.1. Calibration

Pour quantifier un produit de réaction, il est nécessaire d'effectuer une calibration. Lors de la charge de la cellule, de l'oxygène et éventuellement du dioxyde de carbone sont attendus comme produits de réaction. Le spectromètre de masse a donc été calibré pour le dioxyde de carbone ( $m/z$  22) et l'oxygène ( $m/z$  32). La calibration du dioxyde de carbone pourrait également être effectuée avec la masse 44 ( $\text{CO}_2^+$ ). Il s'agit du pic principal de la molécule. Néanmoins, des fragments d'autres molécules peuvent se superposer à la masse 44. La masse 22 ( $\text{CO}_2^{2+}$ ), en revanche, est spécifique au dioxyde de carbone. Pour la calibration, des gaz de concentration connue, déjà présents au laboratoire, ont été utilisés. La calibration de l'oxygène a été réalisée avec deux standards de concentration 2 % et 10 % dans l'argon. Celle du dioxyde de carbone a été réalisée avec deux standards de concentration 0,8 % et 9 %. La constante de calibration est donnée par la relation suivante :

$$K_{O_2} = \frac{C_{O_2 \text{ calibration}}}{I_{O_2 \text{ calibration}}} \cdot I_{Ar \text{ calibration}} \quad (30)$$

$$K_{CO_2} = \frac{C_{CO_2 \text{ calibration}}}{I_{CO_2 \text{ calibration}}} \cdot I_{Ar \text{ calibration}} \quad (31)$$

Le courant ionique variant d'un jour à l'autre, la concentration en gaz est normée par rapport au signal de l'argon (à 100 %) et est obtenue par :

$$C_{O_2} = \frac{I_{O_2}}{I_{Ar}} \cdot K_{O_2} \quad (32)$$

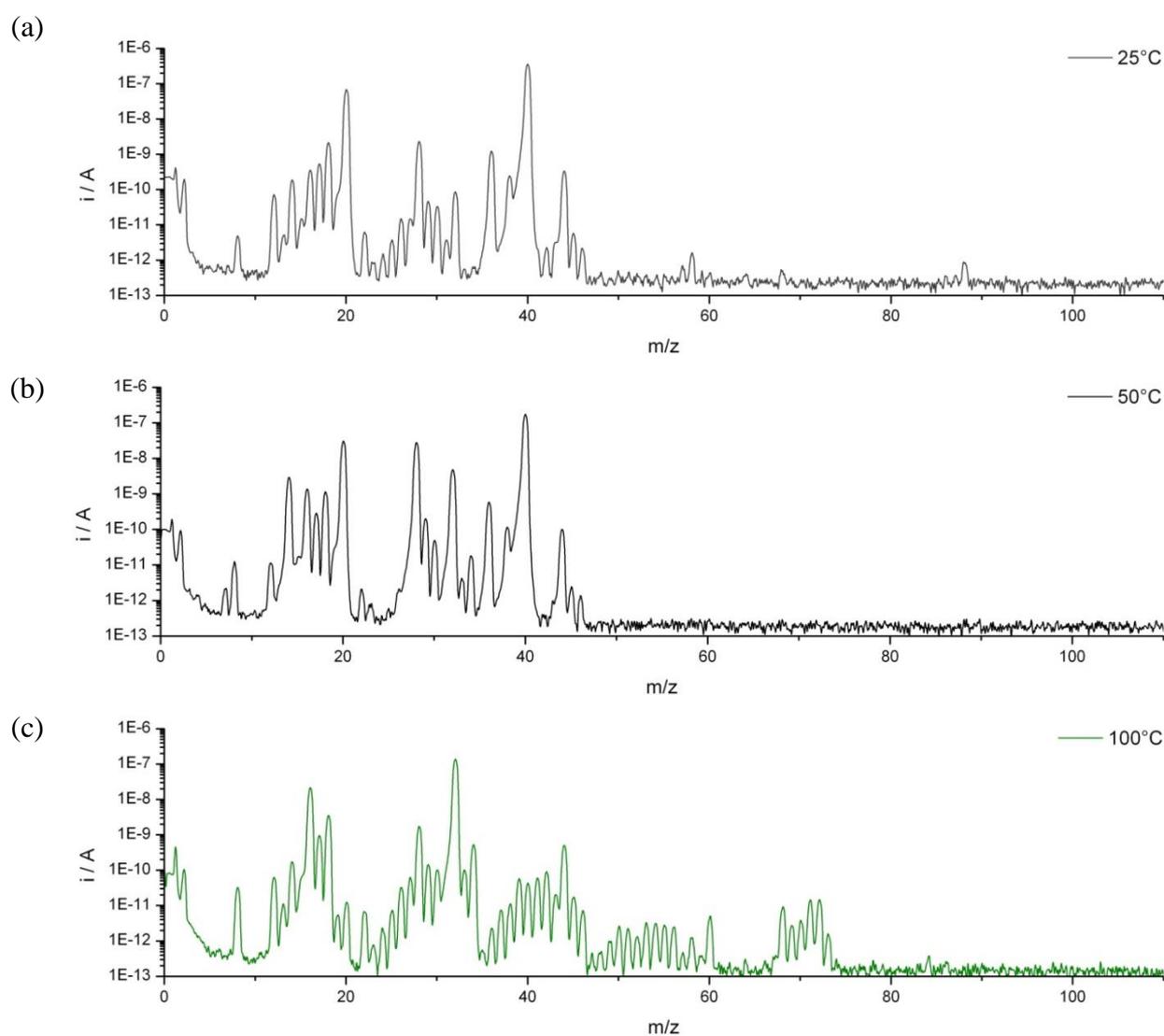
$$C_{CO_2} = \frac{I_{CO_2}}{I_{Ar}} \cdot K_{CO_2} \quad (33)$$

Tableau V-2: Constante de calibration du spectromètre de masse pour l'oxygène et le dioxyde de carbone.

Gaz	Concentration en gaz	K	K <sub>moyen</sub>
O <sub>2</sub>	2 %	0,164	0,165
	10 %	0,166	
CO <sub>2</sub>	0,8 %	9,69	9,95
	9 %	10,2	

V.2.2. Etude des produits de décomposition thermique du TEGDME

Pour avoir des indices sur la nature des produits de décomposition possibles du TEGDME lors de réactions électrochimiques, l'électrolyte pur a été chauffé à différentes températures en système fermé sous oxygène. Pour la conduite des expériences, des flacons étanches ont été remplis de TEGDME sous argon dans la boîte à gants. Puis la phase gazeuse d'argon du flacon a été remplacée par de l'oxygène. Les produits de décomposition thermique du TEGDME sous oxygène ont été étudiés en tempérant des échantillons de TEGDME à 50°C ; 100°C et 200°C jusqu'à atteinte de l'équilibre. A chaque température, un scan de l'atmosphère a été mesuré par spectroscopie de masse en introduisant directement une seringue par le septum de l'échantillon. Les résultats sont présentés en Figure V-7.



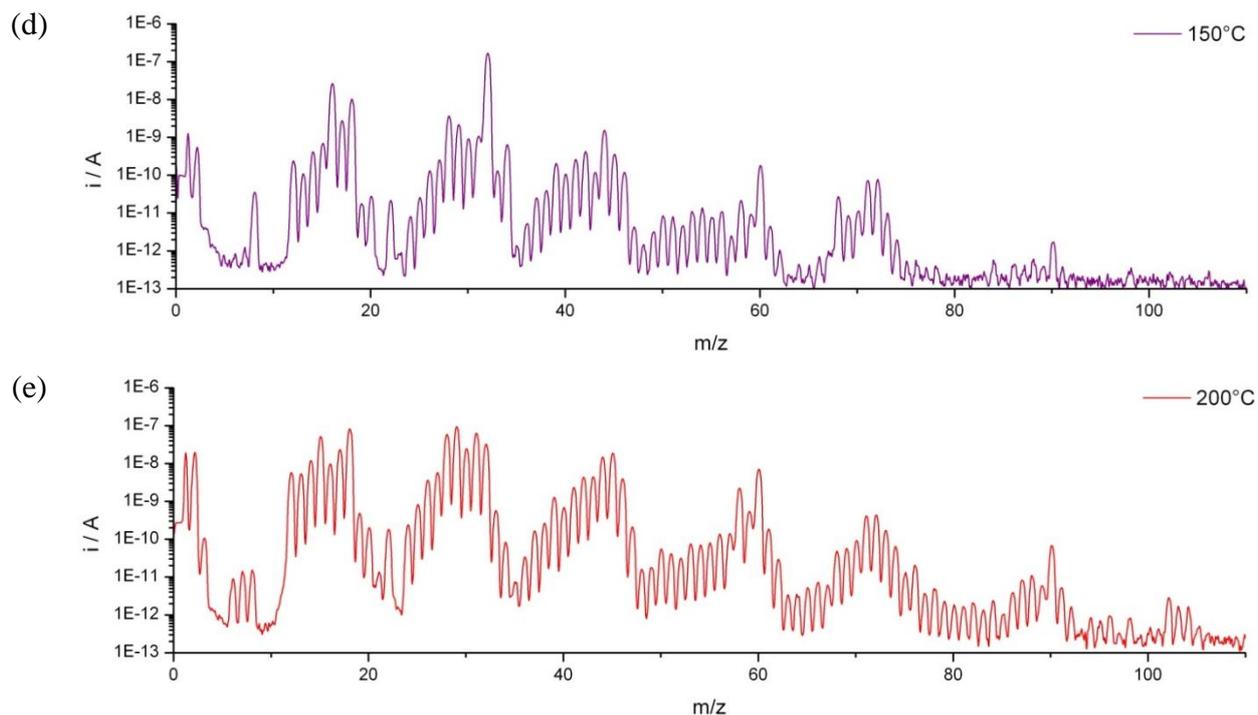
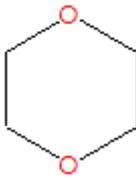
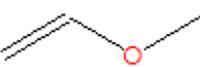


Figure V-7 : Scan du TEGDME sous atmosphère d'oxygène à différentes températures mesuré par spectroscopie de masse : (a) 25°C ; (b) 50°C ; (c) 100°C ; (d) 150°C et (e) 200°C.

A 25 et 50°C, les scans du TEGDME sont semblables. La décomposition de l'électrolyte est visible à partir de 100°C, en effet des fragments aux masses plus élevées ( $m/z > 45$ ) apparaissent. Cette décomposition s'accroît à des températures plus élevées comme en témoigne l'augmentation du courant ionique des différents fragments. L'identification détaillée des spectres permet l'identification de possibles produits de décomposition. Ceux-ci sont listés dans le Tableau V-3.

Tableau V-3: Produits possibles de la décomposition thermique du TEGDME.

Nom	Formule	Température (°C)	Principaux fragments m/z
Dioxyde de carbone		50	44 ; 28 ; 16 ; 12 ; 22
1,4-Dioxane		150 ; 200	28 ; 88 ; 29 ; 58 ; 31
Méthoxyéthane		100 ; 150 ; 200	45 ; 29 ; 60 ; 15 ; 27
Méthoxyéthène		100 ; 150 ; 200	15 ; 58 ; 43 ; 28 ; 29
Diméthoxyéthane		150 ; 200	45 ; 29 ; 60 ; 58 ; 90
Glyoxal		100 ; 150 ; 200	29 ; 31 ; 30 ; 58 ; 28

### V.2.3. Etude des substances formées au cours de la décharge

Afin d'étudier les substances formées au cours de la décharge, une cellule lithium/air a été déchargée sous un flux d'oxygène et les produits de réactions ont été enregistrés par mesures de spectroscopie de masse in situ. Pendant cette expérience, aucune production de gaz n'est détectée. Ce résultat laisse suggérer que la réaction de décharge dans le TEGDME est stable. Néanmoins, ceci pourrait être dû à un phénomène de dilution, les échelles de temps des mesures de charge/décharge étant importantes (plusieurs dizaines d'heures). Les produits de réactions formés se trouveraient ainsi en dessous de la limite de détection. Pour confirmer cette hypothèse, la cellule a été déchargée dans une atmosphère d'oxygène, robinets fermés. A l'issue de la charge, les gaz émanant de la cellule ont été mesurés et un scan de l'atmosphère a été réalisé. En travaillant ainsi en système fermé, les informations ne sont certes pas obtenues en temps réel mais l'atmosphère de la cellule peut s'enrichir en éventuels produits de réactions formés, permettant la détection de ces derniers. Les résultats du scan après la première décharge sont montrés en Figure V-9. Il s'agit ici d'une mesure qualitative permettant de déceler la présence d'éventuels composés organiques par l'enregistrement de l'ensemble des rapports m/z à un moment donné. Sur le scan, on note la présence de pics pour les masses m/z 58 et m/z 56.

Ces pics peuvent être attribués à la présence d'une faible quantité de glyoxal. Du glyoxal peut être formé par décomposition du TEGDME lors de la décharge. En revanche, après la 2<sup>ème</sup> décharge (Figure V-9), seules des traces de CO<sub>2</sub> sont visibles (m/z 22).

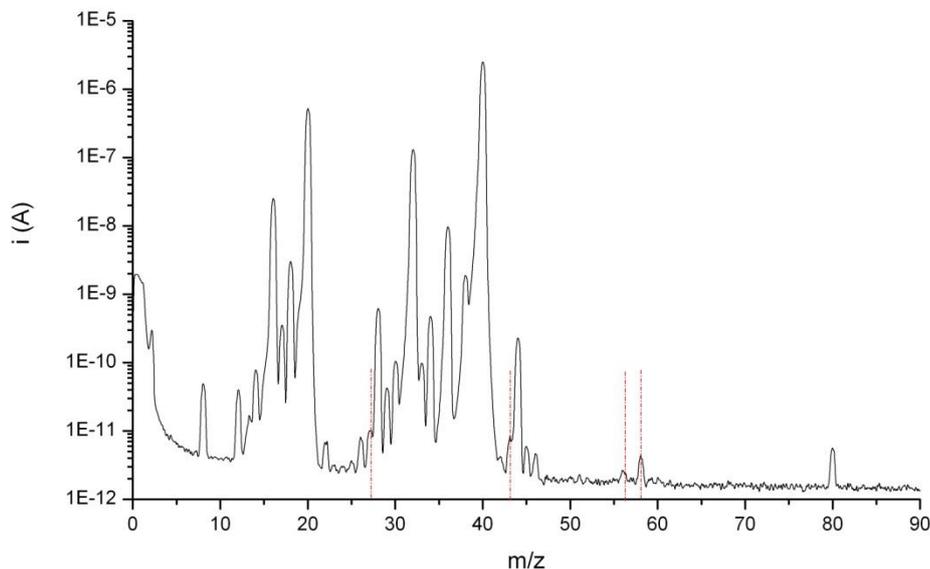


Figure V-8: Scan de l'atmosphère d'une cellule lithium/air après la 1<sup>ère</sup> décharge.

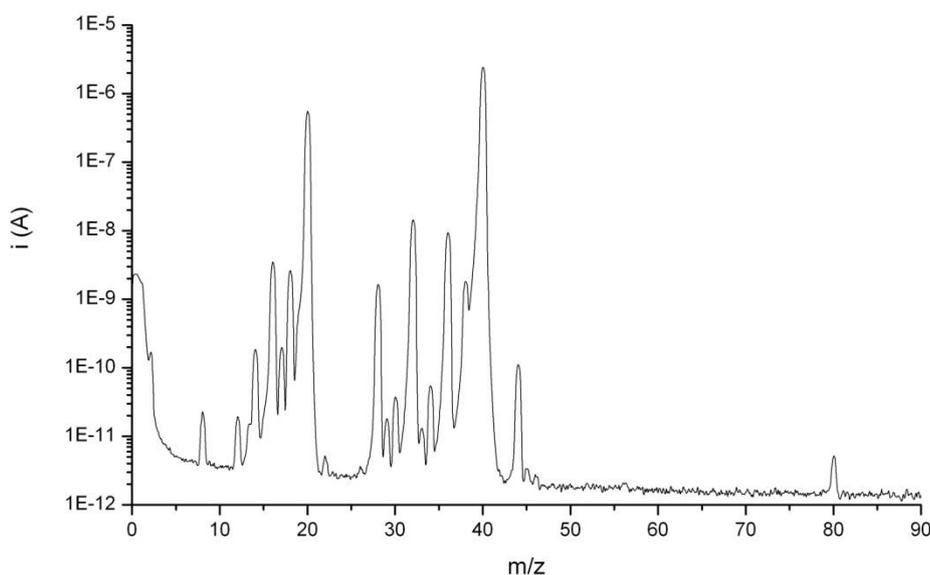


Figure V-9: Scan de l'atmosphère d'une cellule lithium/air après 2<sup>ème</sup> décharge.

#### V.2.4. Etude des substances formées au cours de la charge

Des mesures de spectroscopie de masse in situ ont été réalisées afin de détecter les produits volatils formés lors de la charge d'une cellule lithium-air. La Figure V-10 montre les résultats

obtenus lors de la première charge avec une électrode sans catalyseur. Deux masses spécifiques sont représentées en fonction du temps, pour l'oxygène ( $m/z$  32) et le dioxyde de carbone ( $m/z$  22). Le potentiel de charge est également indiqué. Lorsque le potentiel atteint 3,1 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , on observe une rapide augmentation de la composition en  $\text{O}_2$ . Cette libération d'oxygène provient de la décomposition de  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , formé au cours de la décharge. Suite à ce pic, la concentration en oxygène se stabilise autour de 0,05 % puis diminue brutalement lorsque le potentiel atteint 3,67 V. Cette chute de la concentration en  $\text{O}_2$  s'accompagne d'une augmentation de la concentration en  $\text{CO}_2$ . Cette production de  $\text{CO}_2$  est probablement due à la décomposition de l'électrolyte à hauts potentiels. Il s'agit d'une décomposition en deux étapes car on distingue 2 pics de  $\text{CO}_2$ . On note également la présence d'un faible pic de  $\text{CO}_2$  au début de la charge, autour de 3,3 V.

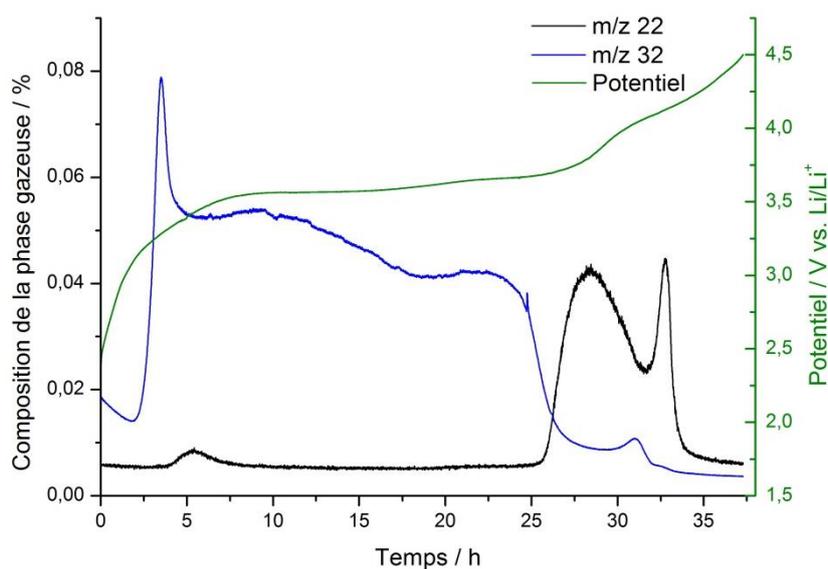


Figure V-10: Variation de la composition de la phase gazeuse et du potentiel durant la première charge d'une électrode sans catalyseur (type ACC 5092) dans 0,7 M LiTFSI dans TEGDME.

Pour mettre en lumière l'effet du catalyseur sur la réaction, les substances formées lors de la charge ont également été étudiées avec une électrode contenant un catalyseur (30 %  $\alpha\text{-MnO}_2$ ). La composition de la phase gazeuse lors de la première charge est présentée en Figure V-11. L'allure de la courbe de concentration en oxygène est semblable à celle sans catalyseur. La concentration en oxygène est néanmoins plus élevée en présence de  $\alpha\text{-MnO}_2$  avec un maximum de 0,11 % contre 0,079 % pour l'électrode sans catalyseur. Après une rapide augmentation de la concentration en  $\text{O}_2$ ; celle-ci diminue progressivement. Avec catalyseur, on observe un pic d'oxygène à la fin de la charge qui est plus prononcé que dans le cas où il n'y a pas de catalyseur. L'allure des courbes de concentration en  $\text{CO}_2$  est modifiée par la présence d'un

catalyseur. A partir de 3,83 V vs.  $\text{Li/Li}^+$ , du  $\text{CO}_2$  est produit et 3 pics sont alors visibles, alors que seulement 2 pics étaient observés pour l'électrode sans catalyseur. Ceci indique que le processus de décomposition de l'électrolyte fait intervenir des réactions différentes. La production de dioxyde de carbone intervient à des potentiels légèrement plus élevés : 3,83 V contre 3,67 V pour l'électrode sans catalyseur. Le pic de  $\text{CO}_2$  présent précédemment en début de charge est ici absent. Néanmoins, une réaction chimique a également lieu au même potentiel comme en atteste l'augmentation des masses  $m/z$  15 ; 29 ; 42 ; 43 ; 45 et 58. Ces pics pourraient correspondre à la formation de méthoxyéthène, fragment de l'électrolyte.

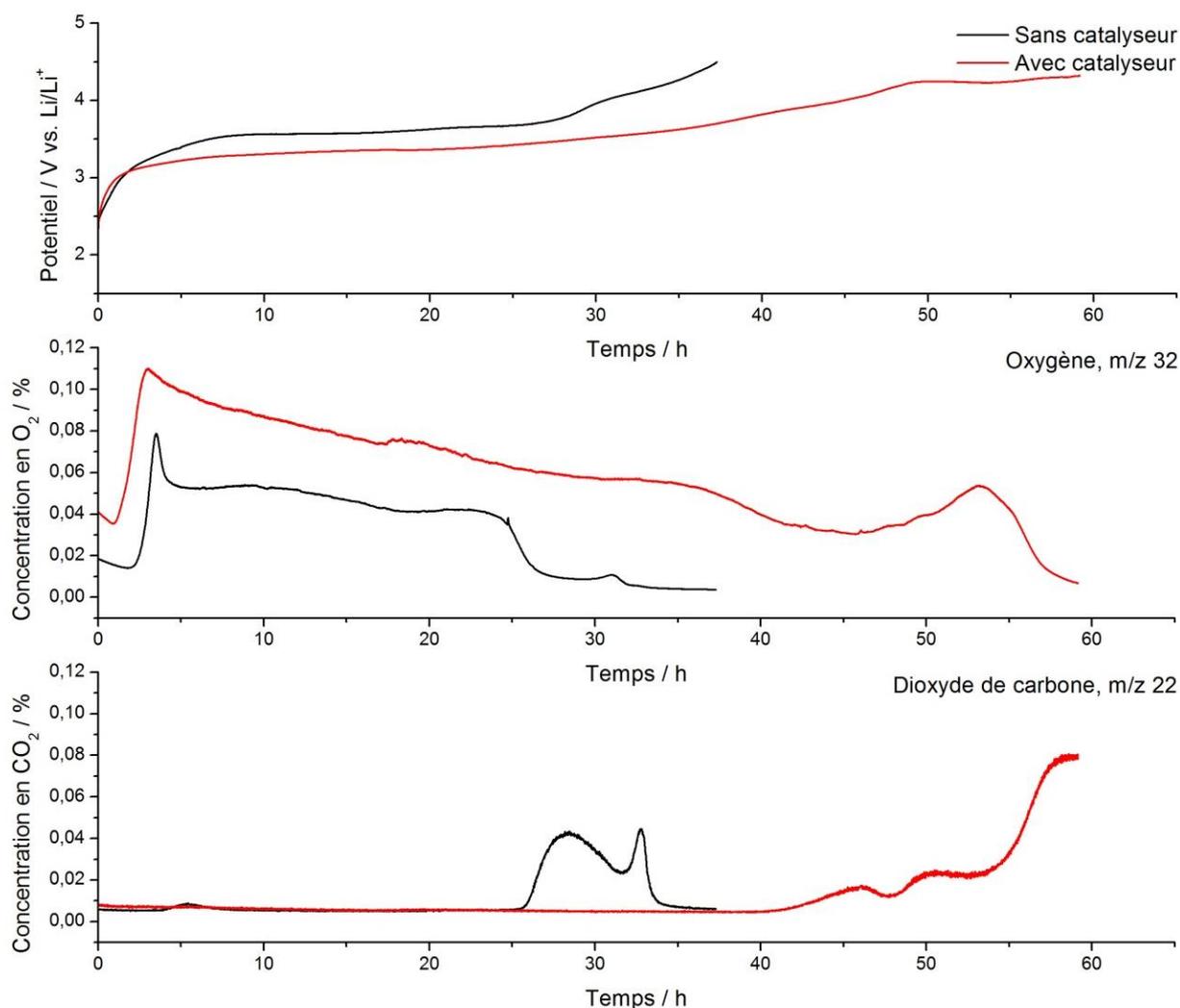


Figure V-11: Variation de la concentration en oxygène ( $m/z$  32) et en dioxyde de carbone ( $m/z$  22) et du potentiel durant la première charge d'une électrode sans et avec catalyseur ( $\alpha\text{-MnO}_2$ ) dans 0,7 M LiTFSI dans TEGDME.

L'évolution de la composition de la phase gazeuse a été suivie pour les trois premiers cycles de la cellule avec l'électrode contenant un catalyseur. Lorsque l'on cycle la batterie, la durée de la charge diminue pour les cycles 2 et 3, indiquant une baisse de capacité. L'allure de la concentration en  $O_2$  est la même pour les 3 cycles. La concentration la plus élevée est observée en début de charge autour de 3,1 V. On observe un pic de la concentration en  $O_2$  en fin de charge. La formation de  $CO_2$  débute à des potentiels plus élevés lorsque le nombre de cycles augmente. La quantité de  $CO_2$  produite augmente avec le cyclage, ce qui indique une décomposition accrue de l'électrolyte.

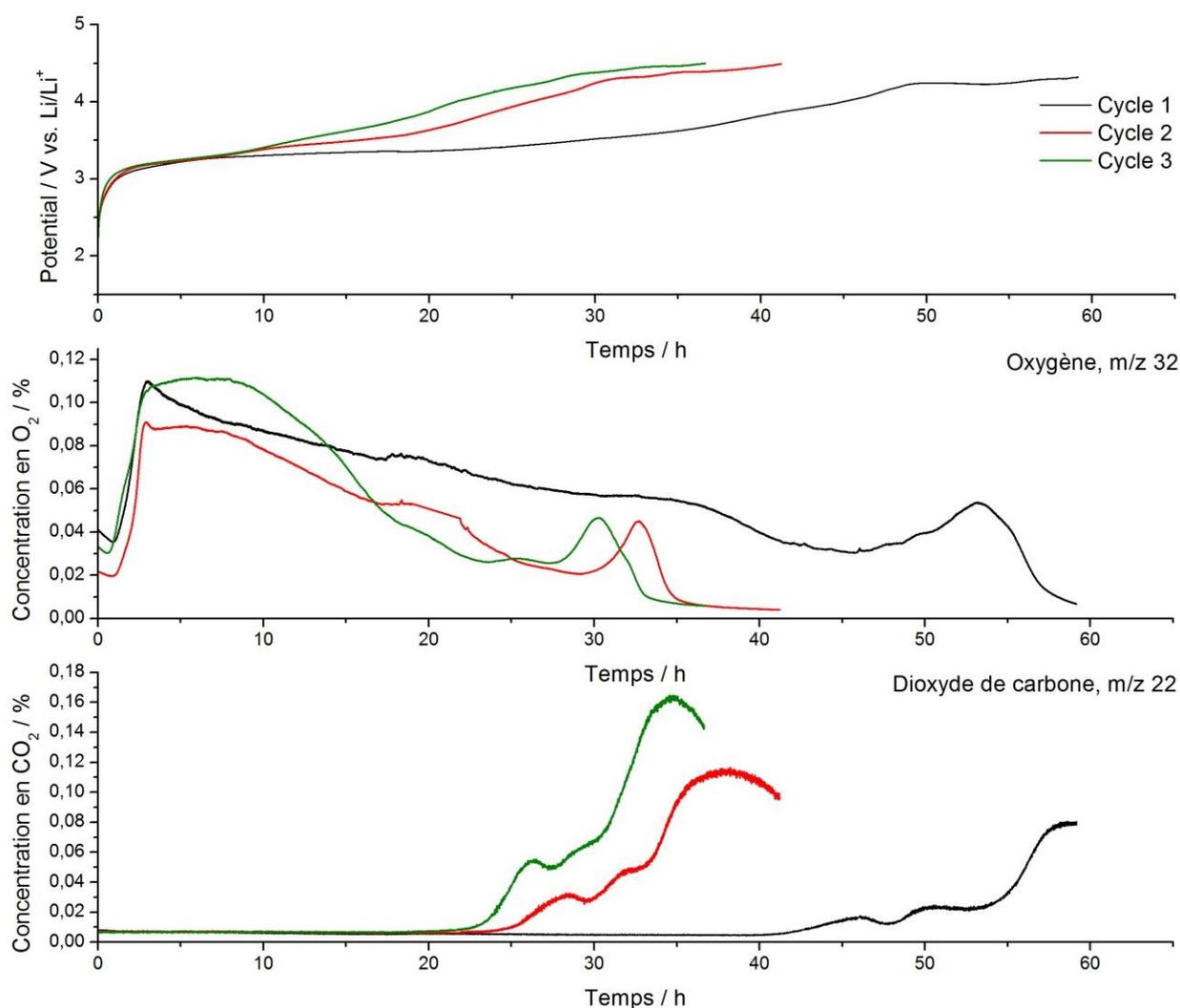


Figure V-12: Variation de la concentration en oxygène (m/z 32) et en dioxyde de carbone (m/z 22) et du potentiel durant la première charge d'une électrode avec catalyseur ( $\alpha-MnO_2$ ) dans 0,7 M LiTFSI dans TEGDME.

Les résultats d'intégration des signaux du dioxyde de carbone et de l'oxygène, le potentiel de début d'oxydation ( $E_{\text{onset}}$ ) ainsi que le rendement en oxygène sont répertoriés dans le Tableau V-4.

Pour les deux types d'électrode, la quantité d'oxygène libérée durant la première charge est plus élevée que le dioxyde de carbone produit. Le rendement en oxygène est supérieur lorsque l'électrode contient un catalyseur, mettant en relief l'effet catalytique des nanofils de  $\alpha\text{-MnO}_2$  sur la réaction d'évolution de l'oxygène. L'effet du catalyseur se retrouve également dans la valeur du potentiel de début d'oxydation  $E_{\text{onset}}$ . Pour le premier cycle, la formation d'oxygène débute 160 mV plus tôt avec catalyseur alors que l'évolution de  $\text{CO}_2$  apparaît 170 mV plus tard.

Pour l'électrode contenant un catalyseur, l'évolution des produits de réaction a été enregistrée pour les trois premières charges. La production d'oxygène démarre pour les trois cycles à 2,95 V vs.  $\text{Li/Li}^+$ . Entre la première et la deuxième charge, on note une nette augmentation du dioxyde de carbone produit accompagnée par une chute du signal de l'oxygène, ce qui conduit à un rendement en oxygène plus faible. Cette baisse de rendement est le reflet de l'irréversibilité de la réaction. Étonnamment, ce rendement reste constant entre la deuxième et la troisième charge. La source d'irréversibilité principale a donc lieu au premier cycle et le système tend vers un état d'équilibre par la suite. Il serait intéressant par la suite d'étudier l'évolution du rendement en oxygène en fonction du cyclage pour un nombre de cycles plus important.

Tableau V-4: Comparaison des valeurs d'intégrales obtenues pour le dioxyde de carbone et l'oxygène et rendement moyen en oxygène pour la durée de la charge pour les deux types d'électrode, avec et sans catalyseur.

Electrode	Cycle	$\text{CO}_2$ (m/z 22)		$\text{O}_2$ (m/z 32)		Rendement $\text{O}_2$
		$E_{\text{onset}}(\text{V})$	Intégrale	$E_{\text{onset}}(\text{V})$	Intégrale	
Sans catalyseur	1	3,67	0,40	3,11	0,89	0,69
Avec catalyseur	1	3,84	0,83	2,95	3,91	0,83
	2	3,88	1,23	2,95	1,86	0,60
	3	3,93	1,27	2,94	1,98	0,61

### V.3. Conclusion

- Des voltammétries cycliques réalisées sur une cellule à 3 électrodes laissent apparaître deux pics de réduction pouvant correspondre à la formation de  $\text{Li}_2\text{O}_2$  et  $\text{Li}_2\text{O}$  pour le système  $\text{Li}/\text{O}_2$ . Les pics d'oxydation sont en partie superposés. Après 6 cycles, les densités de courant sont très réduites et les pics d'oxydation ne sont plus visibles. En réduisant la fenêtre de potentiel, la réversibilité de la réaction est améliorée.
- Lors de la première décharge, de faibles quantités d'un produit organique ont été mesurées, les masses détectées pourraient être reliées au glyoxal. Après la deuxième décharge, aucun produit n'a été détecté, indiquant que le TEGDME est un électrolyte stable dans les conditions de décharge.
- Lors de la charge de la batterie, l'oxygène est le composé principal des gaz émis. En plus de l'oxygène, du dioxyde de carbone a été détecté par spectroscopie de masse lors de la charge de la batterie.
- Le rendement en oxygène est plus élevé pour une électrode avec catalyseur que pour une électrode sans catalyseur.
- La quantité de dioxyde de carbone produit augmente au cours du cyclage, aux dépens de l'oxygène. Entre la première charge et la seconde charge, on note une chute marquée du rendement en oxygène. Celui-ci reste stable entre la seconde et la troisième charge.



## Conclusion et perspectives

Le présent travail de thèse s'intéresse au développement de cathodes à air pour batteries lithium/air en milieu organique. Pour cette étude, un large panel de méthodes de mesure électrochimiques a été employé telles que la voltammétrie cyclique, la spectroscopie d'impédance et des couplages électrochimie / spectroscopie de masse comme des expériences de charge/décharge avec détection in situ par spectroscopie de masse. On ne peut étudier la cathode à air sans considérer la nature de l'électrolyte organique employé. C'est pourquoi, l'influence de la nature de l'électrolyte a dans un premier temps été étudiée. Une fois l'électrolyte sélectionné, la composition de l'électrode à air a été optimisée et une étude du mécanisme a été menée au moyen de la spectroscopie de masse.

La nature de l'électrolyte a une influence notable sur les performances des accumulateurs lithium/air. Les électrolytes organiques à base de carbonates ont été les solvants les plus utilisés dans les batteries lithium/air jusqu'à présent. Néanmoins, il a été reporté que ces électrolytes se décomposent lors de la décharge et ne sont donc pas adaptés pour une utilisation dans les batteries lithium/air. Des solvants alternatifs tels que les liquides ioniques ou les éthers ont été évalués. L'accent a été mis sur la sécurité en choisissant des systèmes d'électrolyte à température d'ébullition élevée. Dans le cas des systèmes lithium/air, la conductivité, la viscosité et la stabilité électrochimique des électrolytes jouent un rôle particulièrement important. Les paramètres relatifs à l'oxygène tels que la solubilité et la diffusion de l'oxygène sont également des caractéristiques clés.

Les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques telles que leur grande stabilité thermique, leur faible tension de vapeur, leur large fenêtre de stabilité électrochimique en font des électrolytes très intéressants pour le système lithium/air à moyenne température. De plus, les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques sont modifiables par variation de la combinaison cation/anion. Dans le cadre de cette thèse, deux types de liquides ioniques, sélectionnés pour leurs propriétés adaptées au système lithium/air, ont été étudiés. La solubilité et le coefficient de diffusion de l'oxygène ont pu être déterminés dans ces solvants en utilisant une microélectrode. Les valeurs obtenues se sont révélées être comparables à celles dans les électrolytes à base de carbonates. Lors du premier cycle de charge et décharge, on peut noter une diminution de la surtension avec l'emploi des liquides ioniques, les capacités initiales sont élevées. Néanmoins, une chute de capacité importante intervient dès les premiers cycles, mettant un frein à leur utilisation dans des batteries secondaires. Cette dégradation rapide de capacité peut être reliée à la viscosité importante des liquides ioniques, même à une température de travail plus élevée (70°C). S'ils ne sont pas adaptés comme solvants purs du fait de leur trop forte viscosité, les liquides ioniques pourraient néanmoins être utilisés comme additifs dans la

formulation des électrolytes en augmentant leur sécurité (électrolytes moins inflammables et évaporables). Comme alternative, les solvants à base d'éther ont été étudiés. Certes moins stable électrochimiquement, les électrolytes à base d'éther possèdent une viscosité nettement moins importante, ce qui se traduit par une meilleure tenue au cyclage. Au regard des performances électrochimiques, le TEGDME semble s'imposer comme un électrolyte de choix.

L'influence de la composition de l'électrode sur les performances du système lithium/air a été étudiée dans le TEGDME. L'utilisation d'un catalyseur est nécessaire pour favoriser la réaction de réduction et d'oxydation de l'oxygène et ainsi obtenir une meilleure tenue au cyclage. Le dioxyde de manganèse est un très bon catalyseur qui a l'avantage d'être peu onéreux. L'influence de la nature et du type de  $\text{MnO}_2$  a été étudiée. Les nanofils de  $\alpha\text{-MnO}_2$  offrent un bon compromis entre capacité élevée et tenue au cyclage. Le pourcentage idéal de catalyseur dans l'électrode est de 30 %. L'électrode doit être suffisamment mouillée par l'électrolyte, et celle-ci doit le retenir au sein de ses pores. Néanmoins un excès d'électrolyte entraîne une augmentation de la masse de la batterie, l'optimum se situe autour de 150  $\mu\text{L}$ . Le type de substrat carboné utilisé joue un rôle important dans l'augmentation de la capacité. La mousse de nickel ne semble pas être un substrat adapté. De par sa porosité très importante, des microfissures se forment durant le séchage de l'électrode et un manque d'adhérence est observé entre le nickel et la substance active carbonée. Les mousses de carbone se sont avérées être plus performantes que les traditionnelles GDL (gas diffusion layers) utilisées pour les piles à combustibles.

Le mécanisme réactionnel a été étudié dans le TEGDME par spectroscopie d'impédance et spectroscopie de masse. Les produits de réaction peuvent être détectés en temps réel lors de la charge par spectroscopie de masse in situ. Pour obtenir des informations quantitatives en plus des courants mesurés, il est nécessaire de calibrer le spectromètre de masse au préalable. Cette calibration a été effectuée pour l'oxygène et le dioxyde de carbone avec des gaz standards de concentration connue. Pour les mesures, une cellule a été construite et intégrée à un dispositif expérimental permettant le transfert direct des gaz produits à l'électrode au système de vide du spectromètre de masse.

La production d'oxygène et de dioxyde de carbone au cours de la charge a été mise en évidence. A partir de 3,7 V vs.  $\text{Li/Li}^+$ , on observe une production de dioxyde de carbone.

Le présent travail a démontré que la spectroscopie de masse est une technique applicable à l'étude des produits de réactions formés au cours de la charge avec un électrolyte à base de TEGDME. La calibration permet de déterminer l'efficacité de courant de l'oxygène.

Les résultats de ce travail ont montré que le TEGDME, du fait de sa réaction modérée avec le lithium métal, est un solvant d'électrolyte plus adapté que les liquides ioniques pour une utilisation dans les batteries lithium/air. En optimisant la structure et la composition de

l'électrode à air, de bonnes performances ont été obtenues en termes de capacité et tenue au cyclage avec cet électrolyte. Néanmoins les mesures de spectroscopie de masse ont montré la formation de dioxyde de carbone lors de la charge, provenant probablement de la décomposition de l'électrolyte. De ce fait, le TEGDME ne semble pas présenter la stabilité nécessaire pour être utilisé dans ces conditions dans les batteries lithium/air.

Pour que les batteries lithium/air puissent être considérées dans des applications automobiles, trois grands défis technologiques devront être relevés :

- Le design des cellules utilisées à l'échelle laboratoire pour les recherches sur le système lithium/air devra être adapté à une application automobile
- Les densités de puissance des batteries Li/O<sub>2</sub>, actuellement faibles même en fonctionnement avec de l'oxygène pur, devront être augmentées
- Enfin, le cycle de vie du système Li/O<sub>2</sub> devra remplir les exigences fixées pour les véhicules électriques (>1000 cycles)

Le design d'une cellule pour véhicules électriques devrait satisfaire les critères suivants : fabrication et assemblage bon marché; minimisation de la masse et du volume tout en maximisant les densités d'énergie et de puissance et, enfin, fonctionnement efficace à l'air. L'air contient en effet des contaminants, notamment l'eau et le dioxyde de carbone, qui sont très réactifs vis-à-vis du lithium métal. Pour éviter toute contamination, deux options sont envisageables : un système fermé avec un réservoir à oxygène ou un système ouvert avec membrane sélective à oxygène. L'option d'un système fermé est peu probable pour une application automobile, car le poids du réservoir engendre une chute importante des densités énergétiques. Les efforts devront être portés sur le développement de membranes sélectives à oxygène afin d'augmenter leur fiabilité et leur durée de vie.

Les batteries lithium/air font partie des rares systèmes qui peuvent surpasser les batteries lithium-ion en termes de densités énergétiques. Si les défis technologiques peuvent être relevés, la technologie lithium/air aura un rôle important à jouer dans l'électrification du transport d'ici 2030.



## Bibliographie

- [1] <http://www.panasonic.com/industrial/batteries-oem/oem/lithium-ion.aspx>, (n.d.).
- [2] K.M. Abraham, Z. Jiang, A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable Lithium/Oxygen Battery, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1–5.
- [3] S.S. Zhang, J.A. Read, A new direction for the performance improvement of rechargeable lithium/sulfur batteries, *J. Power Sources.* 200 (2012) 77–82.
- [4] N.A. Cañas, K. Hirose, B. Pascucci, N. Wagner, K.A. Friedrich, R. Hiesgen, Investigations of lithium–sulfur batteries using electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta.* 97 (2013) 42–51.
- [5] D. Linden, T.B. Reddy, *Handbook of batteries*, McGraw-Hill, 2002.
- [6] S.J. Visco, B.D. Katz, Y.S. Nimon, L.C. De Jonghe, Protected active metal electrode and battery cell structures with non-aqueous interlayer architecture, 7,282,295, 2007.
- [7] T. Zhang, N. Imanishi, Y. Shimonishi, A. Hirano, J. Xie, Y. Takeda, et al., Stability of a water-stable lithium metal anode for a lithium–air battery with acetic acid–water solutions, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A214–A218.
- [8] S. Hasegawa, N. Imanishi, T. Zhang, J. Xie, A. Hirano, Y. Takeda, et al., Study on lithium/air secondary batteries—Stability of NASICON-type lithium ion conducting glass–ceramics with water, *J. Power Sources.* 189 (2009) 371–377.
- [9] Y. Wang, H. Zhou, A lithium-air battery with a potential to continuously reduce O<sub>2</sub> from air for delivering energy, *J. Power Sources.* 195 (2010) 358–361.
- [10] P.G. Bruce, S.A. Freunberger, L.J. Hardwick, J.M. Tarascon, Li-O<sub>2</sub> and Li-S batteries with high energy storage, *Nat. Mater.* 11 (2011) 19–29.
- [11] G. Girishkumar, B. McCloskey, A.C. Luntz, S. Swanson, W. Wilcke, Lithium - air battery: Promise and challenges, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 2193–2203.
- [12] H. Cheng, K. Scott, Selection of oxygen reduction catalysts for rechargeable lithium–air batteries—Metal or oxide?, *Appl. Catal. B Environ.* 108–109 (2011) 140–151.
- [13] A. Débart, J. Bao, G. Armstrong, P.G. Bruce, An O<sub>2</sub> cathode for rechargeable lithium batteries: The effect of a catalyst, *J. Power Sources.* 174 (2007) 1177–1182.
- [14] J. Li, N. Wang, Y. Zhao, Y. Ding, L. Guan, MnO<sub>2</sub> nanoflakes coated on multi-walled carbon nanotubes for rechargeable lithium-air batteries, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 698–700.
- [15] H. Liu, Y. Xing, Influence of Li ions on the oxygen reduction reaction of platinum electrocatalyst, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 646–649.
- [16] A.K. Thapa, T. Ishihara, Mesoporous  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/Pd catalyst air electrode for rechargeable lithium–air battery, *J. Power Sources.* 196 (2011) 7016–7020.
- [17] Y.-C. Lu, Z. Xu, H.A. Gasteiger, S. Chen, K. Hamad-Schifferli, Y. Shao-Horn, Platinum-gold nanoparticles: A highly active bifunctional electrocatalyst for rechargeable lithium-air batteries, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 12170–12171.
- [18] D. Capsoni, M. Bini, S. Ferrari, E. Quartarone, P. Mustarelli, Recent advances in the development of Li–air batteries, *J. Power Sources.* 220 (2012) 253–263.
- [19] Y.-C. Lu, H.A. Gasteiger, M.C. Parent, V. Chiloyan, Y. Shao-Horn, The influence of catalysts on discharge and charge voltages of rechargeable Li–oxygen batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.* 13 (2010) A69–A72.
- [20] Z. Ma, X. Yuan, H.-D. Sha, Z.-F. Ma, Q. Li, Influence of cathode process on the performance of lithium-air batteries, *Int. J. Hydrog. Energy.* (n.d.).

- [21] M.-K. Song, S. Park, F.M. Alamgir, J. Cho, M. Liu, Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: the latest developments, challenges, and perspectives, *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 72 (2011) 203–252.
- [22] S.R. Younesi, S. Urbonaite, F. Björefors, K. Edström, Influence of the cathode porosity on the discharge performance of the lithium–oxygen battery, *J. Power Sources*. 196 (2011) 9835–9838.
- [23] J.P. Zheng, P. Andrei, M. Hendrickson, E.J. Plichta, The theoretical energy densities of dual-electrolytes rechargeable Li-air and Li-air flow batteries, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A43–A46.
- [24] S.D. Beattie, D.M. Manolescu, S.L. Blair, High-capacity lithium–air cathodes, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A44–A47.
- [25] A. Kraysberg, Y. Ein-Eli, Review on Li–air batteries—Opportunities, limitations and perspective, *J. Power Sources*. 196 (2011) 886–893.
- [26] C.-C. Yang, Preparation and characterization of electrochemical properties of air cathode electrode, *Int. J. Hydrog. Energy*. 29 (2004) 135–143.
- [27] T. Kuboki, T. Okuyama, T. Ohsaki, N. Takami, Lithium-air batteries using hydrophobic room temperature ionic liquid electrolyte, *J. Power Sources*. 146 (2005) 766–769.
- [28] C. Tran, X.-Q. Yang, D. Qu, Investigation of the gas-diffusion-electrode used as lithium/air cathode in non-aqueous electrolyte and the importance of carbon material porosity, *J. Power Sources*. 195 (2010) 2057–2063.
- [29] J.-G. Zhang, D. Wang, W. Xu, J. Xiao, R.E. Williford, Ambient operation of Li/Air batteries, *J. Power Sources*. 195 (2010) 4332–4337.
- [30] O. Crowther, D. Keeny, D.M. Moureau, B. Meyer, M. Salomon, M. Hendrickson, Electrolyte optimization for the primary lithium metal air battery using an oxygen selective membrane, *J. Power Sources*. 202 (2012) 347–351.
- [31] J. Zhang, W. Xu, W. Liu, Oxygen-selective immobilized liquid membranes for operation of lithium-air batteries in ambient air, *J. Power Sources*. 195 (2010) 7438–7444.
- [32] Z. Fu, Z. Wei, X. Lin, T. Huang, A. Yu, Polyaniline membranes as waterproof barriers for lithium air batteries, *Electrochimica Acta*. 78 (2012) 195–199.
- [33] I. Kowalczyk, J. Read, M. Salomon, Li-air batteries: A classic example of limitations owing to solubilities, *Pure Appl Chem*. 79 (2007) 851–860.
- [34] D. Linden, T.B. Reddy, *Handbook of batteries*, New York. (2002).
- [35] W. Xu, K. Xu, V.V. Viswanathan, S.A. Towne, J.S. Hardy, J. Xiao, et al., Reaction mechanisms for the limited reversibility of Li–O<sub>2</sub> chemistry in organic carbonate electrolytes, *J. Power Sources*. 196 (2011) 9631–9639.
- [36] S.A. Freunberger, Y. Chen, Z. Peng, J.M. Griffin, L.J. Hardwick, F. Bardé, et al., Reactions in the rechargeable lithium–O<sub>2</sub> battery with alkyl carbonate electrolytes, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 8040–8047.
- [37] R.R. Mitchell, B.M. Gallant, C.V. Thompson, Y. Shao-Horn, All-carbon-nanofiber electrodes for high-energy rechargeable Li–O<sub>2</sub> batteries, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 2952–2958.
- [38] C.O. Laoire, S. Mukerjee, K.M. Abraham, E.J. Plichta, M.A. Hendrickson, Influence of Nonaqueous Solvents on the Electrochemistry of Oxygen in the Rechargeable Lithium–Air Battery, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 9178–9186.
- [39] Y.-C. Lu, D.G. Kwabi, K.P.C. Yao, J.R. Harding, J. Zhou, L. Zuin, et al., The discharge rate capability of rechargeable Li–O<sub>2</sub> batteries, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 2999–3007.

- [40] S.A. Freunberger, Y. Chen, N.E. Drewett, L.J. Hardwick, F. Bardé, P.G. Bruce, Die Lithium-Sauerstoff-Batterie mit etherbasierten Elektrolyten, *Angew. Chem.* 123 (2011) 8768–8772.
- [41] V. Borgel, E. Markevich, D. Aurbach, G. Semrau, M. Schmidt, On the application of ionic liquids for rechargeable Li batteries: High voltage systems, *J. Power Sources.* 189 (2009) 331–336.
- [42] A. Farnicola, F. Croce, B. Scrosati, T. Watanabe, H. Ohno, LiTFSI-BEPyTFSI as an improved ionic liquid electrolyte for rechargeable lithium batteries, *J. Power Sources.* 174 (2007) 342–348.
- [43] S. Ferrari, E. Quartarone, P. Mustarelli, A. Magistris, S. Protti, S. Lazzaroni, et al., A binary ionic liquid system composed of N-methoxyethyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)-imide and lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide: A new promising electrolyte for lithium batteries, *J. Power Sources.* 194 (2009) 45–50.
- [44] J. Hassoun, A. Farnicola, M.A. Navarra, S. Panero, B. Scrosati, An advanced lithium-ion battery based on a nanostructured Sn–C anode and an electrochemically stable LiTFSI-Py24TFSI ionic liquid electrolyte, *J. Power Sources.* 195 (2010) 574–579.
- [45] A. Lewandowski, A. Swiderska-Mocek, L. Waliszewski, Li<sup>+</sup> conducting polymer electrolyte based on ionic liquid for lithium and lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta.* 92 (2013) 404–411.
- [46] E. Markevich, V. Baranchugov, D. Aurbach, On the possibility of using ionic liquids as electrolyte solutions for rechargeable 5 V Li ion batteries, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1331–1334.
- [47] S. Oswald, D. Mikhailova, F. Scheiba, P. Reichel, A. Fiedler, H. Ehrenberg, XPS investigations of electrolyte/electrode interactions for various Li-ion battery materials, *Anal. Bioanal. Chem.* 400 (2011) 691–696.
- [48] K. Xu, Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4303–4418.
- [49] S.H. Oh, T. Yim, P. Ekaterina, L.F. Nazar, Decomposition Reaction of Lithium Bis(oxalato) borate in the Rechargeable Lithium-Oxygen Cell, *Electrochem. Solid-State Lett.* 14 (2011) A185–A188.
- [50] M.S. Whittingham, Electrical energy storage and intercalation chemistry, *Science.* 192 (1976) 1126–1127.
- [51] K. Brandt, Historical development of secondary lithium batteries, *Solid State Ionics.* 69 (1994) 173–183.
- [52] E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, Advanced model for solid electrolyte interphase electrodes in liquid and polymer electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) L208–L210.
- [53] M. Singh, I. Gur, H.B. Eitouni, N.P. Balsara, Solid electrolyte material manufacturable by polymer processing methods, *App.* 12/271,829, 2008.
- [54] A. Saheb, J. Janata, M. Josowicz, Reference electrode for ionic liquids, *Electroanalysis.* 18 (2006) 405–409.
- [55] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, Wiley New York, 1980.
- [56] D. Shoup, A. Szabo, Chronoamperometric current at finite disk electrodes, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 140 (1982) 237–245.
- [57] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*, Wiley-Interscience, 2005.

- [58] J. Read, K. Mutolo, M. Ervin, W. Behl, J. Wolfenstine, A. Driedger, et al., Oxygen Transport Properties of Organic Electrolytes and Performance of Lithium/Oxygen Battery, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A1351–A1356.
- [59] D.L. Maricle, W.G. Hodgson, Reduction of Oxygen to Superoxide Anion in Aprotic Solvents., *Anal. Chem.* 37 (1965) 1562–1565.
- [60] M.E. Peover, B.S. White, Electrolytic reduction of oxygen in aprotic solvents: the superoxide ion, *Electrochimica Acta.* 11 (1966) 1061–1067.
- [61] D.T. Sawyer, M.J. Gibian, M.M. Morrison, E.T. Seo, On the chemical reactivity of superoxide ion, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 627–628.
- [62] D.T. Sawyer, J.S. Valentine, How super is superoxide?, *Accounts Chem. Res.* 14 (1981) 393–400.
- [63] D. Vasudevan, H. Wendt, Electroreduction of oxygen in aprotic media, *J. Electroanal. Chem.* 392 (1995) 69–74.
- [64] J.E. Baur, R.M. Wightman, Diffusion coefficients determined with microelectrodes, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 305 (1991) 73–81.
- [65] C. Ó'Laoire, Investigations of oxygen reduction reactions in non-aqueous electrolytes and the lithium-air battery, *Chem. Diss.* (2010).
- [66] S.S. Zhang, D. Foster, J. Read, Discharge characteristic of a non-aqueous electrolyte Li/O<sub>2</sub> battery, *J. Power Sources.* 195 (2010) 1235–1240.
- [67] J. Zhang, PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications, Springer, 2008.
- [68] K.E. Amos, T.J. Gordon-Smith, Mesoporous Manganese Dioxide, n.d.
- [69] X. Wang, Y. Li, Synthesis and formation mechanism of manganese dioxide nanowires/nanorods, *Chem.-Eur. J.* 9 (2002) 300–306.
- [70] N. Kijima, Y. Takahashi, J. Akimoto, J. Awaka, Lithium ion insertion and extraction reactions with Hollandite-type manganese dioxide free from any stabilizing cations in its tunnel cavity, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 2741–2750.
- [71] D. Larcher, P. Courjal, R.H. Urbina, B. Gerand, A. Blyr, A. Du Pasquier, et al., Synthesis of MnO<sub>2</sub> Phases from LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in Aqueous Acidic Media Mechanisms of Phase Transformations, Reactivity, and Effect of Bi Species, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 3392–3400.
- [72] C.K. Park, S.B. Park, S.Y. Lee, H. Lee, H. Jang, W.I. Cho, Electrochemical Performances of Lithium-air Cell with Carbon Materials, *Bull Korean Chem Soc.* 31 (2010) 3221.
- [73] F. Maillard, E.R. Savinova, P.A. Simonov, V.I. Zaikovskii, U. Stimming, Infrared spectroscopic study of CO adsorption and electro-oxidation on carbon-supported Pt nanoparticles: Interparticle versus intraparticle heterogeneity, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 17893–17904.
- [74] <http://www.akzonobel.com>, (n.d.).
- [75] <http://www.timcal.com/scopi/group/timcal/timcal.nsf/pagesref/SCMM-7EVDTT?OpenDocument&Lang=en>, (n.d.).
- [76] J. Song, H. Lee, Y. Wang, C. Wan, Two- and three-electrode impedance spectroscopy of lithium-ion batteries, *J. Power Sources.* 111 (2002) 255–267.
- [77] E. Barsoukov, J.H. Kim, J.H. Kim, C.O. Yoon, H. Lee, Kinetics of lithium intercalation into carbon anodes: in situ impedance investigation of thickness and potential dependence, *Solid State Ionics.* 116 (1999) 249–261.
- [78] V.S. Kolosnitsyn, E.V. Kuzmina, E.V. Karaseva, S.E. Mochalov, A study of the electrochemical processes in lithium–sulphur cells by impedance spectroscopy, *J. Power Sources.* 196 (2011) 1478–1482.

- 
- [79] M. Mirzaeian, P.J. Hall, Characterizing capacity loss of lithium oxygen batteries by impedance spectroscopy, *J. Power Sources*. 195 (2010) 6817–6824.
- [80] M. Holzapfel, A. Martinent, F. Alloin, B. Le Gorrec, R. Yazami, C. Montella, First lithiation and charge/discharge cycles of graphite materials, investigated by electrochemical impedance spectroscopy, *J. Electroanal. Chem.* 546 (2003) 41–50.
- [81] F. La Mantia, J. Vetter, P. Novák, Impedance spectroscopy on porous materials: A general model and application to graphite electrodes of lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta*. 53 (2008) 4109–4121.
- [82] N.A. Cañas, K. Hirose, B. Pascucci, N. Wagner, K.A. Friedrich, R. Hiesgen, Investigations of lithium–sulfur batteries using electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*. 97 (2013) 42–51.
- [83] T. Osaka, T. Momma, D. Mukoyama, H. Nara, Proposal of novel equivalent circuit for electrochemical impedance analysis of commercially available lithium ion battery, *J. Power Sources*. 205 (2012) 483–486.
- [84] S.-I. Pyun, J.-S. Bae, The ac impedance study of electrochemical lithium intercalation into porous vanadium oxide electrode, *Electrochimica Acta*. 41 (1996) 919–925.



---

## Résumé

### « Développement de cathodes performantes pour batteries lithium/air »

Ces travaux de thèse sont consacrés à l'étude de cathodes performantes pour batteries lithium/air. Les performances de ce type de batteries sont principalement limitées par les phénomènes de diffusion d'oxygène dans la cathode et l'électrolyte ainsi que par la formation d'oxydes de lithium bouchant progressivement les pores de la cathode. Ainsi on ne peut envisager le développement de l'électrode à air sans prendre en compte l'influence de l'électrolyte organique et celui-ci a également été considéré dans cette étude. La porosité de l'électrode et la nature du catalyseur employé joue un grand rôle sur les performances de l'électrode. Les électrodes à base de tissus de carbone et contenant des nanofils de  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> ont fourni les meilleurs résultats au regard de la capacité et de la tenue au cyclage. Par ailleurs, des mesures de spectroscopie de masse in situ ont permis d'analyser la formation des produits gazeux lors de la charge. Le TEGDME est un électrolyte prometteur; néanmoins, la formation de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) est détectée dès 3,7 V vs. Li/Li<sup>+</sup>.

Mots-clés : Batteries lithium/air ; Structure d'électrode ; Electrolyte ; Spectrométrie de masse

## Abstract

### « Development of high-performance cathodes for lithium/air batteries »

In this thesis, high-performance cathodes for lithium/air batteries have been investigated. The main limitations for lithium/air batteries are oxygen diffusion into the cathode and in the electrolyte and the progressive clogging of cathode pores by lithium oxide. The development of the air cathode is strongly dependant on the organic electrolyte used, thus the nature of the electrolyte has been here considered. Electrode porosity and the kind of catalyst employed influence the cathode performance. Promising results were obtained with carbon cloth based electrodes containing  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanotubes as catalyst with regards to capacity and cycle stability. Furthermore, formation of gaseous products during charging has been studied thanks to mass spectroscopy experiments. TEGDME is a promising electrolyte; nevertheless, carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) has been detected up to 3.7 V vs. Li/Li<sup>+</sup>.

Keywords : Lithium/air batteries ; Electrode structure ; Electrolyte ; Mass spectrometry