

UNIVERSITE DE LIEGE

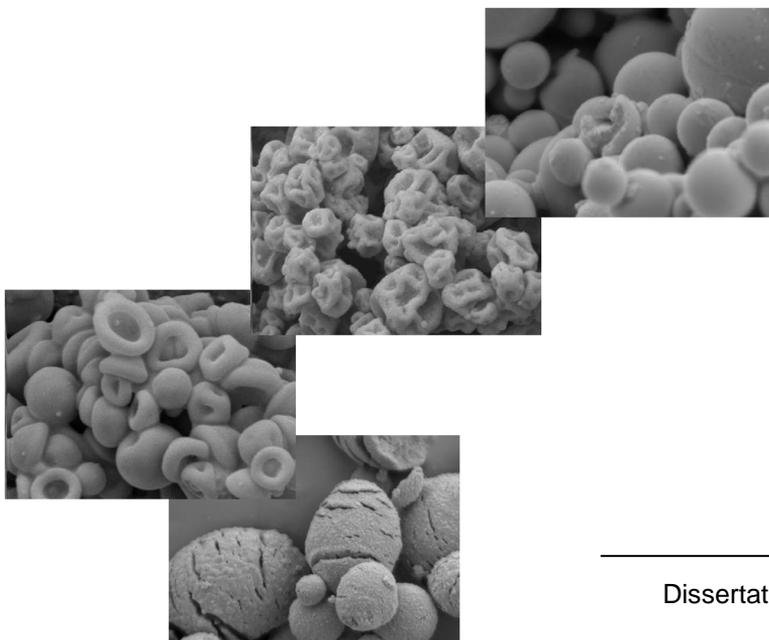
Faculté des Sciences

Département de Chimie



Groupe de recherche en Energie et
Environnement à partir des matériaux
Laboratoire de Chimie Inorganique
Structurale (GREENMat – LCIS)
Professeurs R. CLOOTS et B. VERTRUYEN

Synthèse et étude du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ comme électrode négative dans les accumulateurs Li-ion



Dissertation présentée par

Claire JAMIN

pour l'obtention du grade de

Docteur en Sciences

Année Académique 2013-2014

Résumé / Summary

La consommation d'énergie, notamment électrique, a augmenté de façon spectaculaire et son mode de consommation s'est diversifié au cours des années, ce qui implique le développement de dispositifs de stockage énergétique de plus en plus performants, tels que les accumulateurs au lithium. L'objet de cette thèse de doctorat porte sur la synthèse et l'étude du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ comme électrode négative dans les accumulateurs Li-ion. L'objectif principal consiste à développer des techniques de synthèses innovantes basées sur la chimie douce afin de contrôler et d'étudier l'effet des paramètres structuraux et microstructuraux sur les propriétés électrochimiques du composé.

En raison de sa capacité à intercaler/désintercaler des ions Li^+ dans sa structure sans y engendrer de contraintes ni induire de changement de volume, il est considéré comme un matériau d'électrode dit « zero-strain » (sans contrainte), ce qui lui garantit une excellente tenue au cyclage. Ce choix de composé nous a, dès lors, paru un candidat des plus intéressants dans le cadre de cette étude.

Nous avons donc développé plus particulièrement, dans la première partie de ce travail, le procédé GLA (Gel-Lyophilisation-Autocombustion) qui vise à utiliser l'hydroxypropylméthylcellulose comme agent texturant et qui permet de synthétiser le composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ en quatre étapes : Gélification – Lyophilisation – Autocombustion – Calcination. Du nitrate d'ammonium a été ajouté aux réactifs pour modifier le processus d'autocombustion et étudier son impact sur les propriétés structurales, microstructurales et électrochimiques du composé. En effet, un enjeu majeur habituellement rencontré dans les autocombustions est de contrôler la quantité de chaleur dégagée, et donc la température durant l'autocombustion. Ces facteurs influencent grandement les propriétés structurales et microstructurales du composé. Nous avons ainsi montré que sa présence excessive conduit à une croissance cristalline plus avancée qui est défavorable aux propriétés électrochimiques du composé.

Dans la deuxième partie, le procédé de séchage par atomisation a été utilisé pour modifier la morphologie des particules. Deux dispositifs, à l'échelle laboratoire et pilote, ont été utilisés. Cela nous a permis, au-delà des aspects scientifiques développés, de tenir compte d'un éventuel développement à l'échelle industrielle.

Pour les deux dispositifs, l'influence de la concentration sur la morphologie des particules a pu être observée. La morphologie des particules obtenues sont de formes convexe à champignon pour l'atomiseur de laboratoire. Dans le cas de l'atomiseur pilote, les morphologies varient de l'aspect chou-fleur à des sphères lisses et creuses mais également en forme de pomme de pin suite à l'addition d'une source de carbonate qui se décompose durant la calcination. Selon la morphologie des particules et de la surface disponible de celles-ci vis-à-vis de l'intercalation des ions Li^+ , les performances électrochimiques ont pu être améliorées, parfois considérablement. La température de séchage influence également les performances du composé par l'intermédiaire du taux d'agglomération des particules pour les deux dispositifs.

En conclusion, la morphologie des particules obtenues étant relativement variable d'une synthèse à l'autre, celle-ci ne peut être impliquée seule dans les résultats obtenus. Par contre, son influence sur les résultats électrochimiques a pu être mise en évidence.

Nous espérons que ce travail apporte une contribution significative dans le domaine de recherches des accumulateurs Li-ion. Une synthèse innovante mais également des modifications morphologiques des poudres par séchage par atomisation ont permis d'étudier les modifications des propriétés du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et ses performances électrochimiques. Cependant, les performances obtenues peuvent être encore améliorées. Par ailleurs, de nouvelles voies de synthèse sont envisagées afin de poursuivre cette étude au niveau fondamental, toujours en tenant compte d'un développement en recherches appliquées.

Electrical energy consumption has increased dramatically and its mode of consumption has diversified over the years, with the development of mobile energy storage devices such as lithium batteries. The present thesis is dedicated to the synthesis and study of the compound $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as negative electrode in Li-ion batteries. The main objective is the development of innovative synthesis techniques based on soft chemistry in order to control and study the effect of structural and microstructural parameters on the electrochemical properties of the compound.

Because of its ability to intercalate/deintercalate Li^+ ions in its structure without stress-generating volume changes of the structure, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ is considered as a so-called "zero-strain" electrode, favouring excellent cycling performance. Therefore, this compound appeared to us a most interesting candidate in this study.

The first part of this work investigates a method involving the freeze-drying of a gel precursor followed by self-ignition. Hydroxypropylmethylcellulose is used as an additive and the synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ takes place in four steps : Gelling – Freeze-drying – self-ignition – Calcination. Ammonium nitrate was also added to the reactants to determine the impact on the self-ignition process and the consequences on the structure, microstructure and electrochemical properties of the compound. Indeed, a major issue usually encountered in self-ignition is controlling the amount of heat released, and therefore the temperature during self-ignition. These factors greatly influence the structural and microstructural properties of the compound. The results show that addition of ammonium nitrate leads to an excessive crystal growth which is unfavorable to electrochemical properties of the compound.

In the second part of the thesis, the spray-drying method has been investigated using both a lab-scale and a pilot-scale equipment, to take into account possible developments on an industrial scale.

For both devices, the influence of concentration on particle morphology was observed. The lab spray-dryer allowed us to obtain a convex to mushroom morphology. For the pilot spray-dryer, the morphologies vary from cauliflower to smooth hollow spheres, and can be further modified by addition of a carbonate source which decomposes during calcination. Depending on the particle morphology and its surface for intercalation of Li^+ ions, the electrochemical performances have been improved, sometimes considerably. The drying temperature also affects the performance of the compound through the agglomeration rate of the particles.

In conclusion, a wide panel of microstructures has been obtained by investigating two synthesis methods with various sets of experimental conditions. Although all these powders are $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, there is a significant variation of their electrochemical performance and we have attempted to correlate these with particle morphology.

Some promising results have been obtained and suggest that performance can be further improved through future work, on both fundamental and applied aspects.

Table des matières

Table des matières

CHAPITRE I – Contexte de la recherche

1.1.	Introduction générale	3
1.2.	L'accumulateur au lithium	4
1.2.1.	Principe	5
1.2.2.	Performances.....	6
1.2.3.	Propriétés du matériau vs propriétés électrochimiques	8
1.2.4.	Composants	9
1.2.4.1.	Electrodes négatives.....	9
1.2.4.2.	Electrodes positives.....	11
1.2.4.3.	Electrolytes.....	12
1.3.	Les poudres	13
1.4.	Objectifs et plan du travail	14
1.5.	Bibliographie	16

CHAPITRE II – Le composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

2.1.	Choix du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	21
2.2.	Structure cristalline du composé	21
2.3.	Etat de l'art du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	23
2.3.1.	Réactions en voie solide.....	23
2.3.2.	Réactions en solution.....	24
2.3.2.1.	Synthèse en voie sol-gel	24
2.3.2.2.	Synthèse par combustion	28
2.3.2.3.	Synthèse par spray-pyrolyse ou séchage par atomisation (spray-drying)	28
2.3.2.4.	Synthèse en voies hydrothermale/solvothermale.....	29
2.3.3.	Récapitulatif de l'état de l'art	30
2.4.	Approches envisagées dans ce travail	32
2.5.	Caractérisation électrochimique	37
2.5.1.	Dispositif expérimental	37
2.5.2.	Technique de charge/décharge	38
2.6.	Bibliographie	41

CHAPITRE III – Le procédé GLA : Gel - Lyophilisation - Autocombustion

3.1.	Principe de la méthode	46
3.1.1.	Formation du gel.....	47
3.1.2.	Lyophilisation	48
3.1.3.	Autocombustion	49
3.1.4.	Calcination	49
3.2.	Mode opératoire	49
3.3.	Caractérisations des précurseurs des composés LTO-A et B	50
3.3.1.	Autocombustion	50
3.3.2.	Caractérisation microstructurale	53

3.4.	Caractérisation des produits finaux.....	54
3.4.1.	Caractérisation structurale	54
3.4.2.	Caractérisation microstructurale	59
3.4.3.	Caractérisation granulométrique.....	62
3.5.	Etude du broyage des poudres	64
3.6.	Caractérisations électrochimiques	68
3.7.	Conclusions.....	71
3.8.	Bibliographie.....	73

CHAPITRE IV – Séchage par atomisation

4.1.	Principe de la méthode	77
4.2.	Fonctionnement du procédé de séchage par atomisation	79
4.2.1.	Atomisation du liquide en fines gouttelettes	79
4.2.2.	Séchage des gouttelettes.....	81
4.2.3.	Récupération de la poudre	84
4.3.	Relations propriétés et morphologie des particules	85
4.3.1.	Description morphologique	86
4.3.1.1.	Particules à composant unique	86
4.3.1.2.	Particules composites.....	87
4.3.2.	Résumé	89
4.4.	Atomiseur de laboratoire.....	91
4.4.1.	Mode opératoire et paramètres expérimentaux.....	91
4.4.2.	Caractérisations structurales	93
4.4.2.1.	Analyse thermogravimétrique.....	93
4.4.2.2.	Evolution structurale	96
4.4.3.	Caractérisations microstructurales	98
4.4.3.1.	Séchage par atomisation à 120°C.....	98
4.4.3.2.	Séchage par atomisation à 160°C.....	101
4.4.4.	Etude du broyage.....	103
4.4.5.	Caractérisations électrochimiques.....	105
4.4.6.	Conclusion.....	108
4.5.	Atomiseur pilote	110
4.5.1.	Mode opératoire et paramètres expérimentaux.....	110
4.5.1.1.	Voie aqueuse : Suspension aqueuse de précurseurs	110
4.5.1.2.	Voie organique : Solution éthanolique.....	111
A.	<i>Effet de la température de séchage</i>	<i>111</i>
B.	<i>Effet de la concentration</i>	<i>112</i>
4.5.1.3.	Résumé des protocoles expérimentaux	112
4.5.2.	Caractérisations structurales	113
4.5.3.	Caractérisations microstructurales	115
4.5.3.1.	Voie aqueuse : Suspension aqueuse de précurseurs	115
4.5.3.2.	Voie organique : Solution éthanolique : Effet de la température	119
4.5.3.3.	Voie organique : Solution éthanolique : Effet de la concentration	121
4.5.4.	Caractérisations électrochimiques.....	123
4.5.5.	Conclusion.....	127
4.6.	Bibliographie.....	128

CHAPITRE V – Conclusions et perspectives

5.1. Conclusions	131
5.2. Perspectives	135

ANNEXES

A. Références des appareils et conditions d'utilisations	139
B. Publication	140

CHAPITRE I

Contexte de la recherche

Le chapitre initial de cette thèse décrit, après une introduction générale, le principe d'un accumulateur au lithium, son fonctionnement et rappelle les paramètres qui en définissent les performances. Ces paramètres permettent de justifier le choix des différents candidats d'électrodes et d'électrolytes dans un accumulateur. Un état de l'art de la technique est réalisé de manière à dégager les principaux axes de recherche actuels et à spécifier la voie choisie dans ce travail.

Table des matières

1.1.	Introduction générale	3
1.2.	L'accumulateur au lithium.....	4
1.2.1.	Principe	5
1.2.2.	Performances	6
1.2.3.	Propriétés du matériau vs propriétés électrochimiques	8
1.2.4.	Composants	9
1.2.4.1.	Electrodes négatives.....	9
1.2.4.2.	Electrodes positives	11
1.2.4.3.	Electrolytes	12
1.3.	Les poudres.....	13
1.4.	Objectifs et plan du travail	14
1.5.	Bibliographie.....	16

CHAPITRE I – Contexte de la recherche

1.1. Introduction générale

L'énergie est l'un des sujets les plus importants du 21^{ème} siècle. Avec l'épuisement rapide des combustibles fossiles (pétrole, charbon et gaz) et l'augmentation sans cesse croissante de la pollution environnementale causée par leur consommation, la demande est forte pour se tourner de plus en plus vers la recherche de sources d'énergie renouvelables pour permettre le développement durable de notre économie et de la société [1-4]. En effet, avec le développement rapide des industries modernes et l'augmentation de la population mondiale, le taux de consommation d'énergie, notamment électrique, a augmenté de façon spectaculaire et son mode de consommation s'est diversifié. Ces préoccupations énergétiques visent à réévaluer l'utilisation des sources d'énergie alternatives. Le rayonnement solaire, le vent et les vagues représentent des sources d'énergie durable dans le temps. L'énergie devient également de plus en plus mobile. Les appareils électroniques sont omniprésents et en perpétuelle évolution. Ces systèmes se doivent d'être toujours plus puissants, autonomes et miniaturisés, ce qui demande un effort constant d'amélioration des composants.

Or, ces énergies alternatives et ces dispositifs électroniques ont besoin de système de stockage d'énergie. La forme la plus commode de stockage d'énergie est l'énergie chimique, ce qui est la raison de notre dépendance aux combustibles fossiles pour le chauffage, l'éclairage, la communication, ... L'accumulateur fournit la portabilité de l'énergie chimique stockée par la capacité à fournir cette énergie sous forme d'énergie électrique avec un rendement de conversion élevé. Les progrès de l'électronique portable et du stockage de l'énergie sont donc devenus une préoccupation mondiale avec comme objectif de pouvoir stocker rapidement une grande quantité d'énergie électrique mais aussi de pouvoir restituer celle-ci avec les caractéristiques exigées par les applications visées.

Dès lors, un intérêt majeur a été porté aux propriétés électrochimiques des accumulateurs au lithium, plus couramment appelés « batteries » au lithium. Cette technologie en plein essor, permet notamment d'améliorer les performances des dispositifs portables tels que les téléphones cellulaires, ordinateurs, caméras, ... En raison, entre autre, de la légèreté et du haut pouvoir réducteur du lithium, d'une densité d'énergie élevée, d'un potentiel élevé et d'une toxicité moindre, les accumulateurs au lithium sont une source d'alimentation de choix (Figure 1-1). Ils présentent des performances jusqu'à 250Wh/kg contre 100 Wh/kg pour d'autres systèmes de stockage tels que les accumulateurs au plomb, Ni-Cd ou encore Ni/métal-hydrure (l'unité « Wh/kg » représente l'énergie spécifique du système qui est la quantité d'énergie disponible par unité de temps et par unité de masse de matériau actif).

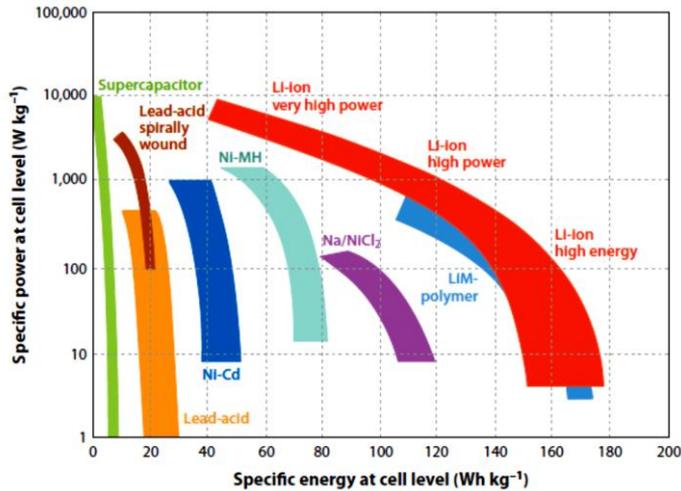


Figure 1-1 : Graphique comparant la puissance spécifique (W/kg) (quantité totale d'énergie disponible par unité de masse de matériau actif) et l'énergie spécifique (Wh/kg) de différents dispositifs de stockage [5].

Depuis l'introduction de l'accumulateur au lithium de première génération par Sony en 1991 [3], les performances de ces accumulateurs se sont considérablement améliorées. De nouveaux progrès continuent de voir le jour mais dépendent fondamentalement de nouvelles approches et de nouveaux matériaux composant ses accumulateurs. En effet, à l'heure actuelle, ces dispositifs sont limités, soit en termes de puissance, soit en termes d'énergie.

1.2. L'accumulateur au lithium

Les accumulateurs rechargeables connaissent un essor particulièrement important depuis le début des années 90. C'est sous le développement toujours plus important des technologies portables que de nouveaux accumulateurs voient le jour. A l'heure actuelle, les accumulateurs au lithium sont ceux qui sont les plus utilisés. Ce type d'accumulateurs présente un grand nombre d'avantages : une grande capacité, une longue durée de vie et un comportement très reproductible (voir section 1.2.2.). La taille de ces accumulateurs devient de plus en plus petite car liée à la constante miniaturisation des technologies qui les emploient.

Le développement des accumulateurs au lithium est basé sur la chimie du lithium. Plus la différence de potentiel entre les deux électrodes est importante, meilleures seront ses performances. Le lithium métallique possède un potentiel standard de $-3,04$ V (ENH), ce qui permet d'obtenir de grandes différences de potentiel. Comme il s'agit du métal le plus léger (masse molaire= $6,94g/mol$ et masse volumique= $0,53g/cm^3$), il se montre un candidat idéal pour l'élaboration de dispositifs portables.

1.2.1. Principe

Un accumulateur est un système qui fournit une énergie électrique stockée sous forme d'énergie chimique au moyen de réactions d'oxydoréduction. La cellule d'un accumulateur au lithium est présentée à la Figure 1-2.

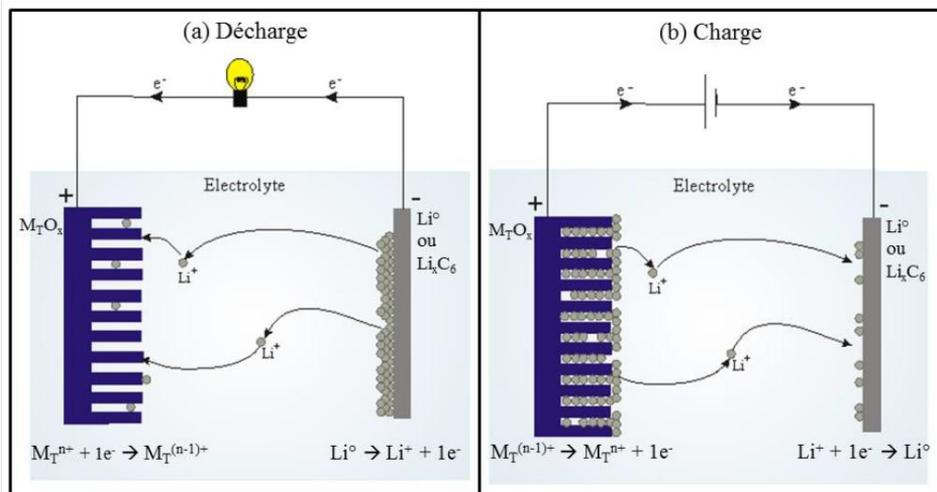


Figure 1-2 : Représentation schématique d'un accumulateur au lithium en cours de décharge (a) et de charge (b).

Les réactions responsables de cette conversion d'énergie sont activées au sein d'une cellule élémentaire composée principalement de deux électrodes (positive et négative) et d'un électrolyte [5].

Dans le cas des accumulateurs Li-ion, la conversion énergétique repose sur un principe d'insertion-désinsertion réversible des ions Li^+ au cours des différents cycles de charge/décharge (défini ci-après). Ce phénomène a lieu entre les deux électrodes qui constituent des structures hôtes. Pour ce faire, les électrodes doivent être des conducteurs mixtes ioniques et électroniques. L'électrolyte est un composé qui autorise uniquement le transfert d'ions Li^+ entre les électrodes car son rôle est de conduire les ions Li^+ d'une électrode à l'autre. C'est donc un isolant électronique. Le choix de l'électrolyte ainsi que des électrodes est critique pour le fonctionnement de l'accumulateur.

Pour qu'un accumulateur débite du courant, c'est-à-dire en mode décharge, il faut une différence de potentiel positive entre les deux électrodes. L'électrode positive (ou cathode) est constituée d'un matériau capable d'insérer dans sa structure des ions Li^+ par son caractère fortement oxydant. En contre partie, l'électrode négative (ou anode) est un matériau qui doit donc présenter un caractère réducteur fort. Lors de la décharge (Figure 1-2-a), l'accumulateur fonctionne en restituant son énergie. Le processus peut se décomposer en différentes étapes.

A la Figure 1-2-a, l'électrode négative (lithium métallique) s'oxyde en libérant un électron et un ion lithium. Grâce à la différence de potentiel, ils migrent chacun vers l'électrode positive, l'électron par le circuit extérieur et l'ion Li^+ solvaté via l'électrolyte. La durée de cette étape dépend de la nature de l'électrolyte et notamment de sa conductivité ionique. Ensuite, l'ion Li^+ s'adsorbe sur la surface de l'électrode positive. Il est partiellement désolvaté et se déplace jusqu'à un site d'insertion où il se désolvate complètement en entrant dans le réseau jusqu'aux vacances de la structure hôte. En même temps, le métal de transition de l'oxyde qui constitue l'électrode positive est réduit pour assurer l'électroneutralité au sein du matériau d'électrode.

Au cours de la charge (Figure 1-2-b), une source d'énergie extérieure alimente l'accumulateur pour réaliser les réactions inverses. Dès lors, à l'électrode positive, l'extraction des ions Li^+ s'accompagne de l'oxydation du métal de transition. A l'électrode négative, les ions Li^+ se réduisent en lithium métallique.

L'accumulateur peut donc être alternativement déchargé puis rechargé. On parle ainsi de cycles « charge-décharge ». Lorsque l'électrode négative utilisée est du lithium métallique, les accumulateurs sont désignés par l'appellation « Li-métal ». Lorsque l'électrode négative est constituée d'un matériau d'insertion (technologie également appelé « rocking-chair » en rapport avec le transport réversible des ions Li^+ d'une électrode à l'autre), on parle alors d'accumulateur Lithium-ion ou Li-ion.

1.2.2. Performances

Trois paramètres principaux permettent de juger des performances d'un accumulateur :

- La quantité d'énergie qu'il délivre ;
- la vitesse à laquelle il la restitue, c'est-à-dire sa puissance ;
- la durée pendant laquelle il est possible de libérer cette énergie, c'est-à-dire sa tenue au cyclage ;

Ces trois paramètres peuvent être exprimés de différentes manières en fonction du contexte.

- Dans un accumulateur au lithium, la quantité d'énergie délivrée dépend à la fois de la différence de potentiel (U) aux bornes de celui-ci et de la quantité d'ions Li^+ insérables.

La *capacité* (C) d'un accumulateur définit la quantité d'ions lithium insérés au sein du matériau d'insertion de l'électrode positive lors de la décharge. Comme un ion Li^+ correspond au déplacement d'un électron dans le circuit extérieur, la quantité d'ions Li^+ est liée à une quantité de charge Q qui traverse le circuit en un temps t (Equation 1.1) :

$$Q \text{ (Ah)} = I.t \quad \text{Equation 1.1}$$

où I est l'intensité du courant mesurée et t le temps

La quantité de charge est généralement normalisée par la masse du matériau actif (*capacité spécifique* en Ah/kg ou mAh/g) ou par unité de volume (*densité de charge* en Ah/l).

- L'énergie d'un accumulateur s'exprime donc par le produit de la différence de potentiel (U) mesurée en circuit ouvert aux bornes de celui-ci et de la capacité (quantité de charges). L'énergie fournie par un accumulateur est définie dans l'équation ci-dessous (Equation 1.2.) :

$$E \text{ (Wh)} = U.I.t \quad \text{Equation 1.2}$$

L'énergie peut être également formulée par unité de masse (*énergie spécifique* en Wh/kg ou par rapport au volume du matériau (*densité d'énergie* en Wh/l)).

- La *puissance* (W) d'un accumulateur (Equation 1.3.) peut être quantifiée en évaluant l'énergie libérée par seconde par un accumulateur au lithium.

$$P \text{ (W)} = U.I \quad \text{Equation 1.3}$$

La puissance peut être normalisée par la masse du matériau actif (*puissance spécifique* en W/kg) ou par unité de volume (*densité de puissance* en W/l).

La puissance d'un accumulateur est liée à la notion de capacité car la valeur de la capacité peut être modifiée selon la vitesse à laquelle l'accumulateur est déchargé (ou chargé). En effet, la cinétique de diffusion des ions Li^+ est lente au sein des matériaux d'électrode et est donc limitante. Par conséquent, plus la vitesse de cyclage augmente, plus la capacité diminue. On parlera d'accumulateur puissant ou à « high rate capability » si sa capacité est conservée lors de passage à des vitesses de décharge plus rapide.

Lorsque l'on applique des cycles « charge-décharge » à un système, la vitesse de décharge est désignée sous l'appellation « C/x » où x représente suivant les auteurs :

- la durée (en heure) nécessaire pour insérer une mole d'ions Li^+ par mole de composé constitutif de la cathode [6] ;
- la durée nécessaire pour décharger « complètement » le matériau en référence à sa capacité théorique [7].
- La *tenue au cyclage* ou *cyclabilité* d'un accumulateur est son aptitude à conserver une capacité spécifique constante au cours des cycles charge/décharge. La réversibilité des réactions doit rester intacte durant ces cycles. La structure du composé ne doit

pas s'altérer au cours de l'insertion/désinsertion répétée des ions Li^+ . Elle peut être caractérisée comme durée de vie de l'accumulateur.

1.2.3. Propriétés du matériau vs propriétés électrochimiques

Les performances électrochimiques d'un composé sont en corrélation directe avec les propriétés du matériau, notamment la composition, la morphologie, la structure et la microstructure (Figure 1 - 3).

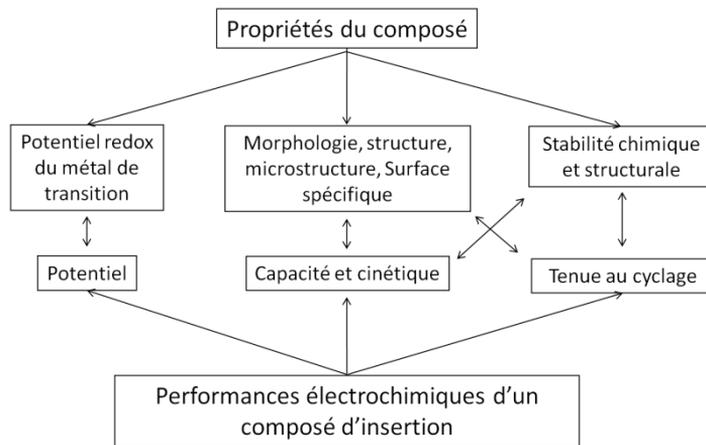


Figure 1 - 3 : Schéma de l'influence des propriétés d'un composé sur ses propriétés électrochimiques

En effet, le potentiel est défini par l'espèce électroactive et dépend donc de la composition du matériau. La capacité obtenue est liée au nombre de sites d'insertion disponibles pour les ions Li^+ . Cet aspect peut dépendre de l'état de surface, de la morphologie, de la microstructure mais également de la structure cristalline. Une tenue au cyclage performante nécessite une structure qui ne se modifie pas lors des différents cycles d'insertion-désinsertion. Enfin, la cinétique d'intercalation est inhérente au composé. Pour en améliorer les performances, il est donc nécessaire de travailler les aspects morphologiques, structuraux et microstructuraux du matériau d'électrode. Ces différentes caractéristiques spécifient à quel point une synthèse et la technique mise en œuvre peuvent influencer fortement les propriétés électrochimiques d'un composé au travers de ses autres propriétés.

1.2.4. Composants

Ces dernières années, les études ont mis l'accent sur l'amélioration des performances électrochimiques des matériaux d'électrode. Celles-ci sont étroitement liées à la nature des matières actives utilisées. Les matériaux sont donc d'une importance primordiale et il est essentiel des les optimiser pour améliorer les performances des accumulateurs.

Les principales améliorations visées concernent :

- une meilleure tenue au cyclage par une migration des ions Li^+ au sein de l'électrode et donc moins de réactions secondaires ;
- une plus grande surface de contact électrode/électrolyte conduisant à une meilleure capacité ;
- une amélioration des conductivités électronique et ionique permettant une réduction des trajets pour les électrons et les ions.

Néanmoins, l'optimisation de ces propriétés peut conduire en parallèle à l'accentuation de certaines problématiques :

- augmenter la surface spécifique peut provoquer une auto-décharge, une diminution de la capacité et de la tenue au cyclage ;
- avoir recours à des synthèses potentiellement plus complexes et plus coûteuses.

1.2.4.1. *Electrodes négatives*

Deux types d'accumulateurs existent sous l'appellation « accumulateur au lithium » : l'accumulateur Li-métal et l'accumulateur Li-ion. Pour le premier, l'électrode négative est constituée de lithium métallique. Lors des cycles charge/décharge, le lithium passe de la forme métallique à la forme ionique et inversement. Dans le deuxième cas, le lithium n'est pas présent sous forme métallique mais sous forme d'ions qui s'intercalent et se désintercalent successivement dans les matériaux d'électrode.

Malgré la grande capacité spécifique du lithium métallique (3860 mAh/g) [8], la commercialisation des accumulateurs Li métal fut très rapidement abandonnée pour des problèmes de sécurité. En effet, l'électrode négative en lithium métallique fonctionne à un potentiel autour de -3 V (ENH), ce qui est un potentiel très négatifs ou l'électrolyte devient instable lors de la réduction. De plus, au cours de cette charge, le lithium métallique ne se dépose pas de manière homogène à la surface de l'électrode négative. Il en résulte la formation de dendrite créé par la croissance d'agrégats irréguliers de forme colonnaire à la surface du lithium métallique [9;10]. Lors des cycles d'insertion/désinsertion, les dendrites peuvent traverser la membrane qui sépare les électrodes, entraînant un court-circuit, un échauffement de l'accumulateur lié à la réactivité du lithium métallique très peu stable

thermiquement, et conduire à une explosion. Le principe du mécanisme de formation de dendrites est présenté à la Figure 1-4.

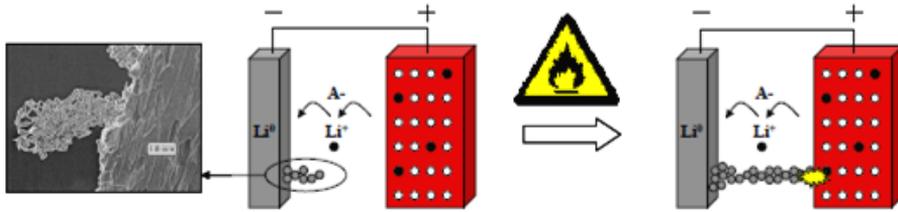


Figure 1-4 : Schéma du mécanisme de formation de dendrites avec une micrographie électronique présentant leur croissance colonnaire [11;12]

Cette problématique a fortement contribué au développement d'électrodes négatives qui opèrent à des potentiels suffisamment élevés pour assurer une protection à la surcharge inhérente. Depuis les années 80, la technologie « rocking chair » des accumulateurs Li-ion supprime le concept de l'accumulateur Li-métal en utilisant comme anode un autre matériau d'insertion qui présente un potentiel électrochimique moins négatif.

Le carbone graphite est le matériau d'anode qui reste prédominant dans les cellules commerciales. Il présente comme avantages d'être un matériau peu coûteux, abondant et sans danger. Le graphite est formé d'une structure cristalline en couche. Lors de la réduction, les ions Li^+ pénètrent entre les différentes couches de graphite pour former le matériau d'insertion LiC_6 selon la réaction : $\text{C}_6 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{LiC}_6$ [5]. La qualité des sites capables d'intercaler des ions Li^+ dépend fortement de la cristallinité, de la microstructure et de la morphologie du composé carboné [13]. Le graphite présente une capacité théorique de 372 mAh/g mais possède un inconvénient majeur. En effet, l'insertion-désinsertion d'ions Li^+ cause une modification de l'ordre de 10% du volume de la structure cristalline, ce qui produit une diminution de la capacité au cours du temps [5]. Pour palier à ce problème, des études ont été menées sur des alliages contenant du carbone tels que Sn-Fe-C, Sn-Mn-C ou C-Si [13]. Sony a développé un accumulateur dont l'électrode négative est constituée d'un alliage nanostructuré « Sn-Co-C », contribuant ainsi à une augmentation de 30% de la capacité de la cellule [3].

Les alliages de type Li_xM (où M est Al, Ge, Sn, Si, ...) figurent parmi des candidats attrayants et compétitifs comme matériaux d'électrodes négatives des accumulateurs Li-ion. Ils présentent des densités massiques et volumiques parmi les plus élevées dans les matériaux destinés aux accumulateurs Li-ion. Certains fournissent une capacité spécifique plus grande que celle offerte par le graphite conventionnel [13]. L'alliage de lithium-silicium ($\text{Li}_{4,4}\text{Si}$) a une capacité spécifique théorique de 4200 mAh/g contre 3860 mAh/g pour le lithium métallique et 372 mAh/g pour le LiC_6 [10;13;14]. Cependant, aux capacités très élevées obtenues avec ces alliages, sont associés de grands changements de volume conduisant à une modification importante de la structure cristalline au cours des cyclages. Ces variations dans la structure

cristalline réduisent le contact entre les particules et provoquent une diminution importante de la capacité [5;14].

Les matériaux sous forme d'oxydes de métaux de transition (où M est Co, Ni, Ti, Fe, Cu, Mn, Mo ou W) sont très attractifs car ils sont peu coûteux, possèdent des capacités théoriques élevées et sont, en général, peu toxiques [5;10;15]. La capacité intrinsèque de ces matériaux est limitée par les mécanismes d'oxydoréduction des métaux de transition dont ils sont constitués. Ces candidats, tels que le TiO_2 ou le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, intercalent des ions Li^+ à un potentiel élevé pour des candidats d'anode, de l'ordre de 1,5 à 2 V vs Li^+/Li , ce qui limite la différence de potentiel de l'accumulateur mais augmente la fiabilité et le temps de vie de l'accumulateur, évite la décomposition de l'électrolyte et donc la formation d'une couche de SEI, ce qui rend l'accumulateur moins dangereux [14]. Le matériau $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est connu pour sa tenue au cyclage liée à la stabilité de sa structure cristalline (appelée « zero-strain ») lors des cycles d'intercalation/désintercalation. Sa capacité spécifique est de 175 mAh/g et son potentiel d'intercalation de 1,5 V. L'inconvénient majeur de ce composé est qu'il n'est pas un bon conducteur électronique. Pour pallier à ce problème, il est possible de modifier la morphologie des particules :

- en diminuant la taille des particules pour augmenter la surface spécifique du matériau, diminuer les chemins de diffusion et améliorer le contact entre particules de manière à minimiser les tensions mécaniques lors du cycle et réduire l'ajout d'additifs conducteurs dans le matériau [16;17] ;
- par la réalisation d'un coating des particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ avec du carbone pour améliorer la conductivité électronique du composé [18;19].

1.2.4.2. Electrodes positives

Les électrodes positives doivent présenter un caractère fortement oxydant. Les matériaux sous forme d'oxyde ont le désavantage de présenter des potentiels relativement bas mais leur faible coût, leur sécurité, leur taux de capacité en font des candidats compétitifs. Ces matériaux peuvent être classés en deux catégories. Soit ils présentent une structure en couches, soit en canaux [2]. En effet, le réseau d'oxygène (anion) dans lequel se trouvent les métaux de transition laisse des interstices vides soit entre différentes couches du réseau ou dans des canaux permettant une insertion/désinsertion rapide des ions Li^+ .

Différents matériaux d'électrodes positives ont été investigués depuis la commercialisation en 1991 de l'accumulateur commercial à base de LiCoO_2 [13], les plus représentatifs étant les matériaux LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , LiV_2O_5 :

- Le LiCoO_2 est toujours très utilisé en raison de son potentiel de 3,7 V, de sa capacité de 140 mAh/g et de sa bonne tenue au cyclage [19;21]. La technologie de type cobalt/graphite est de loin la plus éprouvée. Elle présente les meilleures performances en termes de densité d'énergies massique (160 Wh/kg) et volumique

(400 Wh/l) [7]. Néanmoins, les considérations écologiques et économiques actuelles conduisent la recherche vers des solutions moins polluantes et moins coûteuses ;

- Le $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ a déjà été commercialisé en tant que matériau d'électrode positive pour les accumulateurs au lithium utilisés dans des calculatrices, caméras, appareils photos,... [22]. Il opère à un potentiel de 4 V. La capacité atteinte pour ce composé est de l'ordre de 120 mAh/g [7;23]. De plus, le manganèse est un composé abondant, peu toxique et peu coûteux. Ce composé présente d'excellentes performances dans la gamme $0 < x < 1$. Le matériau LiMn_2O_4 synthétisé sous forme de mésopores ou de nanofils voit sa capacité s'améliorer lors du cyclage [10]. Par contre, insérer d'avantage d'ions Li^+ ($1 < x < 2$) provoque une distorsion structurale, suivie d'une dissolution du manganèse dans l'électrolyte et de la formation de micro-tensions causant la dégradation de la capacité et une moins bonne tenue au cyclage ;
- Un autre groupe de composés importants sont ceux à base de phosphate LiMPO_4 (M=Fe, Ni, Co et Mn). En particulier, le matériau LiFePO_4 a été mis en évidence par Padhi et al. en 1997 [24]. Il possède une structure stable, est peu toxique et peu coûteux. Sa capacité théorique est de 170 mAh/g et son potentiel est de 3,4 V. Il est donc compatible avec beaucoup d'électrolytes [25]. Sa structure contient des ponts covalents $\text{P}^{5+}\text{-O}$, ce qui le rend relativement stable. Malheureusement, ses conductivités ionique et électronique sont très faibles [26]. Les particules de LiFePO_4 sont, dès lors, généralement enrobées d'une couche de carbone pour augmenter la capacité du matériau [27]. Il est développé comme électrode positive commerciale dans des applications telles que voitures électriques, vélos électriques, caméras, ...
- Le LiV_2O_5 présente un intérêt par sa grande capacité spécifique (442 mAh/g), sa structure en couches et par les différents états d'oxydation stables et accessibles du vanadium (allant de V^{2+} à V^{5+}). Il s'agit également d'un matériau bon marché et abondant qui pourrait être utilisé dans le domaine des véhicules électriques et hybrides [28].

1.2.4.3. *Electrolytes*

L'électrolyte est le troisième composant fondamental de l'accumulateur. Celui-ci doit être bon conducteur ionique afin de permettre le transfert des ions Li^+ entre les deux électrodes. Par contre, sa conductivité électronique doit être pratiquement nulle afin d'éviter les courts-circuits. Les accumulateurs Li-ion fonctionnent habituellement sous le potentiel de décomposition de l'eau et, comme le lithium est hautement réactionnel avec l'eau, les solvants organiques sont généralement utilisés. Différents types d'électrolytes existent :

- Les électrolytes liquides qui sont des mélanges entre un solvant (combinaison de carbonate d'éthylène (EC), de carbonate de diméthyle (DMC) ou de carbonate de

diéthyle (DEC)) et un sel de lithium tel que LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , ... [29]. Ces solutions présentent une bonne conductivité ionique (environ 10^{-2} S/cm à température ambiante) [5]. Ces électrolytes sont relativement toxiques et inflammables ;

- Les liquides ioniques qui offrent des avantages sur les électrolytes liquides tels qu'une meilleure stabilité thermique, une toxicité inférieure et une ininflammabilité. Néanmoins, ceux-ci présentent une solubilité plus faible et donc une moins bonne conductivité ionique que les électrolytes liquides. Ils sont souvent constitués du cation imidazolium [30] ;
- Les électrolytes solides polymères qui peuvent agir comme séparateurs mais doivent pouvoir rester en contact avec l'électrode malgré les changements de volume de celle-ci lors de la charge. L'oxyde de polyéthylène (PEOs) contenant un sel de lithium (LiPF_6 ou LiAsF_6) montre une bonne stabilité chimique mais une faible conductivité ionique [3;13]. Le LIPON (lithium phosphorous oxynitride) est également employé comme électrolyte solide [31;32].

1.3. Les poudres

Des performances accrues en terme de durée de vie doivent être développées dans les accumulateurs au lithium pour répondre plus efficacement aux besoins. En effet, les matériaux d'électrode doivent avoir une capacité élevée mais aussi une bonne réversibilité pour assurer un transport rapide des électrons et des ions Li^+ au sein du matériau solide [33]. Pour obtenir de meilleures performances avec les accumulateurs au lithium, la morphologie, la composition, la cinétique de diffusion ionique, la conductivité électronique et les caractéristiques des surfaces des matériaux d'électrodes font partie des paramètres clés qui peuvent être optimisés [2;10]. Bien sûr, d'autres recherches sur l'amélioration de la performance globale d'un accumulateur sont nécessaires. En outre, la compatibilité des matériaux d'électrode négative, d'électrode positive, des électrolytes et des séparateurs, selon les choix réalisés, est également très importante sur l'efficacité de l'accumulateur.

Le stockage et la libération de l'énergie dans un accumulateur au lithium dépendent des transports de masse et de charge (mobilité ionique et électronique) mais aussi de leur cinétique. La mobilité des ions Li^+ dépend de la stabilité structurale du matériau hôte lors de l'insertion et désinsertion des ions Li^+ . En effet, les contraintes mécaniques lors des cycles « charge/décharge » peuvent provoquer des fissures dans le composé et en diminuer les performances [4]. La taille et la structure cristalline du matériau deviennent, dès lors, des facteurs prédominants dans la conception d'une l'électrode.

Obtenir un produit chimique sous forme de poudre est souvent recherché car il devient facilement manipulable, moins cher à transporter et se conserve mieux. Les matériaux d'électrodes traditionnelles sous forme de poudre possèdent une taille qui varie de quelques microns à des centaines de microns. Or, plus la taille des particules augmente, moins l'ion Li^+ arrive à diffuser de l'électrolyte jusqu'au centre de la matière. Ceci est d'autant plus vrai

lorsque la vitesse de cyclage augmente. Une partie du matériau est donc perdue car inaccessible. Par conséquent, diminuer la taille des particules ou modifier leur morphologie permet d'améliorer très nettement la capacité des matériaux à haute vitesse de (dé)charge [18;34-36]. Une multitude d'architectures différentes [34] sont explorées telles que les nanoparticules [18], les nanotubes [37], les nanofils [38;39], les mésostructures [40], ... ce qui permet d'obtenir une surface de contact plus grande avec l'électrolyte et de minimiser les transports ioniques et électroniques, ce qui autorise l'utilisation de composés moins conducteurs intrinsèquement. Ainsi, une vitesse de cyclage plus rapide peut donc être obtenue et, par conséquent, une meilleure capacité [4;10].

Dès lors, la conception et la fabrication de composés « hybrides », mélangeant des éléments à l'échelle du micro et du nano, peuvent permettre de profiter de leurs avantages propres et de pallier à leurs lacunes respectives. Selon la façon dont les nano/micro-matériaux sont combinés, ces hybrides peuvent prendre des morphologies variables. Par exemple, un matériau actif peut être recouvert d'une couche nanométrique de carbone pour en améliorer le transport électronique [41;42]. On peut également réaliser des particules uniformément dispersées dans une matrice d'une taille plus importante, ... [2].

La taille, la morphologie, la nature chimique, la structure cristalline et la microstructure des poudres sont donc des paramètres importants qui conditionnent les propriétés d'un accumulateur.

1.4. Objectifs et plan du travail

Ce travail est mené dans l'optique de développer des techniques de synthèse innovantes basées sur la chimie douce afin de contrôler et d'étudier l'effet des paramètres microstructuraux sur les propriétés électrochimiques du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Ainsi, au travers des paramètres de synthèse modulables, tels que la température de synthèse, le taux d'agent gélifiant, la durée du traitement thermique, la nature du solvant utilisé ou encore la nature des réactifs, nous allons étudier les modifications physico-chimiques engendrées au niveau particulaire et leurs effets sur les propriétés électrochimiques. En effet, au-delà de la pureté de la phase active, ces propriétés sont particulièrement dépendantes des interactions entre le matériau actif et les adjuvants assurant la conduction électronique (carbone) et la mobilité des ions (électrolyte). Ces interactions dépendent, en grande majorité, des propriétés particulières du matériau actif telles que la taille des particules primaire, le taux d'agglomération de ces particules ou encore la morphologie des particules primaires et des agglomérats qui conditionnent de façon importante l'homogénéité de la composition mixte (matériau actif/matériau conducteur/électrolyte). Nous étudierons cette interaction entre les différents composants de l'accumulateur au travers de la capacité des matériaux actifs synthétisés à conduire à des mélanges homogènes.

Dans le cadre de ce travail, nous focaliserons notre recherche sur des méthodes de synthèses favorisant un haut degré d'homogénéisation des précurseurs afin de faciliter la formation du composé et de garantir la reproductibilité des synthèses. De plus, en regard des préoccupations environnementales actuelles, nous avons axé, en partie, notre recherche sur des procédés en voie aqueuse. Nous avons donc développé plus particulièrement :

- le procédé GLA (Gel-Lyophilisation-Autocombustion) qui vise à utiliser l'hydroxypropylméthylcellulose comme agent texturant et qui permet de préparer le composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ en 4 étapes : Gélification – Lyophilisation – Autocombustion – Calcination ;
- le procédé de séchage par atomisation à l'échelle laboratoire et pilote.

Ce projet s'inscrit dans le cadre d'une bourse de recherche F.R.I.A (fonds de la recherche industrielle et agricole), ce qui nous a poussé, au-delà des aspects scientifiques développés au travers de chacune des méthodes, à tenir compte d'une éventuelle industrialisation des procédés développés. Cette perspective est envisagée plus particulièrement, au travers de la méthode de synthèse par atomisation. En effet, les essais réalisés, dans un premier temps, dans un atomiseur de laboratoire ont été adaptés pour satisfaire aux exigences d'une unité pilote. Cette synthèse permet dès lors de tenir compte des impératifs économiques liés à la production.

Nous présentons donc, dans ce manuscrit, les résultats obtenus au cours de ce travail, au travers des différents chapitres qui le compose.

Le **chapitre 1**, abordé précédemment, a repris le contexte de la recherche, le principe d'un accumulateur au lithium et ses composants ainsi que les objectifs de ce travail.

Le **chapitre 2** se centre sur l'étude du composé d'électrode investigué, la réalisation d'un état de l'art lié au $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et discute du choix des techniques envisagées pour l'obtention de celui-ci. La caractérisation électrochimique employée est également détaillée.

Le **chapitre 3** présente la synthèse du composé par la synthèse GLA. Le mode opératoire et les caractérisations sont discutés.

Le **chapitre 4** décrit la synthèse du composé par séchage par atomisation à l'aide d'un dispositif de laboratoire et d'un dispositif pilote.

Le **chapitre 5** présente les conclusions générales et les perspectives de ce travail.

Le **chapitre 6** regroupe les différentes annexes liées à ce travail.

1.5. Bibliographie

- [1] J.B. Goodenough, Y. Kim, *Chem. Mater.* 22 (2010) 587-603.
- [2] C. Liu, F. Li, L.P. Ma, H.M. Cheng, *Adv. Mater.* 22 (2010) E28-E62.
- [3] P.G. Bruce, *Solid State Ionics* 179 (2008) 752-760.
- [4] G. Centi, S. Perathoner, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2009) 3851-3878.
- [5] C.M. Hayner, X. Zhao, H.H. Kung, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 3 (2012) 445-471.
- [6] M. Morcrette, D. Larcher, J.M. Tarascon, K. Edstroem, J.T. Vaughey, M.M. Thackeray, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 5339-5345.
- [7] D. Linden, T.B. Reddy, *Handbook of batteries 3rd Edition*, McGraw-Hill, 2002.
- [8] F. Cheng, Z. Tao, J. Liang, J. Chen, *Chem. Mater.* 20 (2008) 667-681.
- [9] S.K. Jeong, H.-Y. Seo, D.H. Kim, H.K. Han, J.G. Kim, Y.B. Lee, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 635-638.
- [10] F. Liu, S. Song, D. Xue, H. Zhang, *Nanoscale Res. Lett.* 7 (2012) 149-166
- [11] F. Orsini, P.A. Du, B. Beaudoin, J.M. Tarascon, M. Trentin, N. Langenhuizen, B.E. De, P. Notten, *J. Power Sources* 76 (1998) 19-29.
- [12] C. Barchasz, *Développement d'accumulateurs lithium/soufre*, Université de Grenoble, Thèse, 2011.
- [13] A. Patil, V. Patil, S.D. Wook, J.W. Choi, D.S. Paik, S.J. Yoon, *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 1913-1942.
- [14] P.G. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, *Angew. Chem., Int. Ed.* 47 (2008) 2930-2946.
- [15] W. Shi, X. Rui, J. Zhu, Q. Yan, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 26685-26693.
- [16] C. Kim, R. Buonsanti, R. Yaylian, D.J. Milliron, J. Cabana, *Adv. Energy Mater.* (2013) 1-6
- [17] C. Kim, N.S. Norberg, C.T. Alexander, R. Kostecky, J. Cabana, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 1214-1222
- [18] D. Bresser, E. Paillard, M. Copley, P. Bishop, M. Winter, S. Passerini, *J. Power Sources* 219 (2012) 217-222
- [19] F. Wu, Z. Wang, X. Li, L. Wu, X. Wang, X. Zhang, Z. Wang, X. Xiong, H. Guo, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 596-601.
- [20] D. Aurbach, B. Markovsky, A. Rodkin, E. Levi, Y.S. Cohen, H.J. Kim, M. Schmidt, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 4291-4306.
- [21] G.G. Yadav, A. David, H. Zhu, J. Caruthers, Y. Wu, *Nanoscale* 6 (2014) 860-866.
- [22] G.W. Ling, X. Zhu, Y.B. He, Q.S. Song, B. Li, Y.J. Li, Q.H. Yang, Z.Y. Tang, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 2455-2467.
- [23] C. Wan, M. Cheng, D. Wu, *Powder Technol.* 210 (2011) 47-51.
- [24] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1188-1194.
- [25] O. Toprakci, H.A.K. Toprakci, L. Ji, X. Zhang, *KONA* 28 (2010) 50-73.
- [26] B. Jin, Q. Jiang, *Nova Science Publishers, Inc.*, 2010, 1-30.

- [27] Q. Zhang, T. Peng, D. Zhan, X. Hu, G. Zhu, *Mater. Chem. Phys.* 138 (2013) 146-153.
- [28] S. Beke, *Thin Solid Films* 519 (2011) 1761-1771.
- [29] V. Aravindan, J. Gnanaraj, S. Madhavi, H.-K. Liu, *Chem. Eur. J.* 17 (2011) 14326-14346.
- [30] A. Lewandowski, A. Swiderska-Mocek, *J. Power Sources* 194 (2009) 601-609.
- [31] E. Jeong, C. Hong, Y. Tak, S.C. Nam, S. Cho, *J. Power Sources* 159 (2006) 223-226.
- [32] N.J. Dudney, *Electrochem. Soc. Interface* 17 (2008) 44-48.
- [33] K. Kang, Y.S. Meng, J. Bréger, C.P. Grey, G. Ceder, *Science* 311 (2006) 977-980.
- [34] F. Cheng, Z. Tao, J. Liang, J. Chen, *Chem. Mater.*, 20 (2008) 667-681.
- [35] M. Wagemaker, F.M. Mulder, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 1206-1215.
- [36] J.Y. Liao, X. Xiao, D. Higgins, D. Lee, F. Hassan, Z. Chen, *Electrochim. Acta* 108 (2013) 104-111.
- [37] G.F. Ortiz, I. Hanzu, P. Lavela, P. Knauth, J.L. Tirado, T. Djenizan, *Chem. Mater.* 22 (2010) 1926-1932.
- [38] Y. Mizuno, E. Hosono, T. Saito, M. Okubo, D. Nishio-Hamane, K. Oh-Ishi, T. Kudo, H. Zhou, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 10774-10780.
- [39] L. Shen, E. Uchaker, X. Zhang, G. Cao, *Adv. Mater.* 24 (2012) 6502-6506.
- [40] E. Kang, Y.S. Jung, G.H. Kim, J. Chun, U. Wiesner, A.C. Dillon, J.K. Kim, J. Lee, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 4349-4357.
- [41] T. Ogihara, M. Yamada, A. Fujita, S. Akao, K. Myoujin, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 796-800.
- [42] J. Liu, K. Tang, K. Song, P.A. van Aken, Y. Yu, J. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 20813-20818.

CHAPITRE II

Le composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Ce second chapitre présente le composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ qui est au centre de ce travail. Un bref descriptif de sa structure cristallographique et de ses propriétés est réalisé. Un état de l'art présente les différentes techniques développées dans le cadre de la synthèse du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Le choix des techniques employées dans ce travail est ensuite discuté. Pour terminer, les conditions de mesure des propriétés électrochimiques et la description du dispositif employé sont abordées.

Table des matières

2.1.	Choix du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	21
2.2.	Structure cristalline du composé	21
2.3.	Etat de l'art du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	23
2.3.1.	Réactions en voie solide.....	23
2.3.2.	Réactions en solution.....	24
2.3.2.1.	Synthèse en voie sol-gel	24
2.3.2.2.	Synthèse par combustion	28
2.3.2.3.	Synthèse par spray-pyrolyse ou séchage par atomisation (spray-drying)	28
2.3.2.4.	Synthèse en voies hydrothermale/solvothermale.....	29
2.3.3.	Récapitulatif de l'état de l'art	30
2.4.	Approches envisagées dans ce travail	32
2.5.	Caractérisation électrochimique	37
2.5.1.	Dispositif expérimental	37
2.5.2.	Technique de charge/décharge	38
2.6.	Bibliographie	41

CHAPITRE II – Le composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

2.1. Choix du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Le composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est un des premiers matériaux à avoir su s'imposer en tant que matériau d'anode pour remplacer le lithium métallique et le carbone. En effet, dans le cas du carbone, les ions Li^+ sont intercalés dans ce dernier à des potentiels très négatifs (similaire à la valeur du potentiel de dépôt du lithium métallique). Malheureusement, dans ces conditions extrêmes, beaucoup d'électrolytes communs ne sont pas suffisamment stables. Ils se décomposent sur la surface de l'électrode et engendrent la formation d'une couche de passivation, ce qui diminue les performances de l'accumulateur. Ozhuku et al. ont été les premiers à citer le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ comme candidat prometteur dans les accumulateurs Li-ion [1]. Malgré sa faible conductivité électronique ($< 10^{-13}$ S/cm) [2;3], sa capacité théorique est de 175 mAh/g et son potentiel d'intercalation est de 1,55V vs Li^+/Li , ce qui en fait un très bon candidat. De plus, Ozhuku et al. ont également précisé qu'une des caractéristiques les plus intéressantes de ce composé est qu'il peut intercaler/désintercaler des ions Li^+ dans sa structure sans engendrer de contrainte ni induire de changement de volume de la maille. Il est dès lors considéré comme un matériau d'électrode dit « zero-strain » (sans contrainte), ce qui garantit une très bonne cyclabilité et tenue au cyclage de l'accumulateur. Dans le cadre de ce travail, étant donné les caractéristiques très intéressantes du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, cet oxyde nous a paru un choix adéquat dans le cadre des recherches sur les accumulateurs au lithium.

2.2. Structure cristalline du composé

Le composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est un matériau qui possède une structure spinelle composée de tétraèdres et d'octaèdres [4]. Il s'agit d'une structure cubique du groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. La formule empirique est AB_2X_4 . Dans cette structure présentée à la Figure 2 - 1, les tétraèdres partagent des sommets avec les octaèdres alors que les octaèdres partagent des arêtes entre eux.

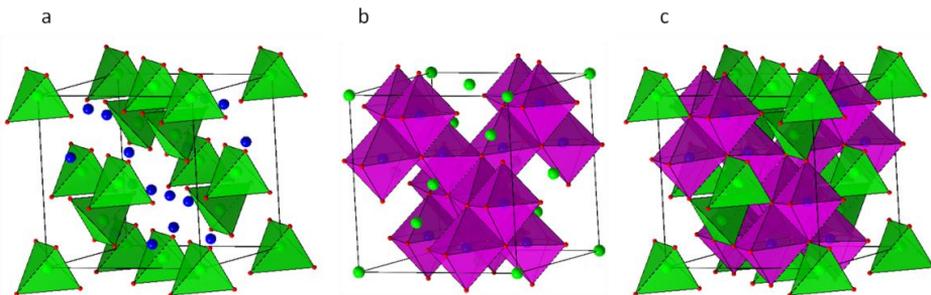


Figure 2 - 1 : Schéma de la structure spinelle dont son mis en évidence (a) les tétraèdres, (b) les octaèdres et (c) les tétraèdres et octaèdres qui composent la structure.

Les anions X se situent sur les sites 32e (sommets des tétraèdres et des octaèdres), tandis que les cations A et B se positionnent au cœur des sites 8a (tétraèdre) et 16d (octaèdre) (Figure 2 - 2). Notons que les tétraèdres partagent leur face avec les octaèdres 16c.

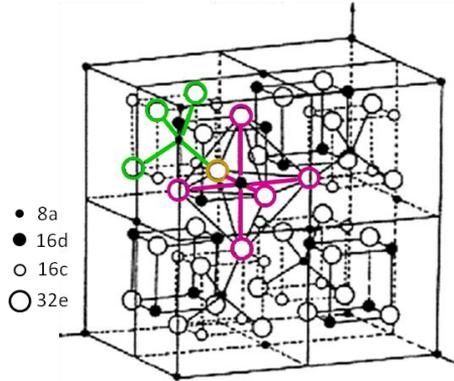


Figure 2 - 2 : Schéma de la structure spinelle AB_2X_4 avec la position des différents atomes.

La notation du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ selon la formule empirique AB_2X_4 est exprimée comme suit : $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3})\text{O}_4$. Dans cette structure spinelle, un atome de titane sur six est substitué par un ion Li^+ . Ainsi, les ions Li^+ occupent tous les sites tétraédriques 8a et un sixième des sites octaédriques 16d [5,6]. Les ions Ti^{4+} occupent les autres sites 16d (Figure 2 - 3). Les sites 32e sont occupés par les atomes d'oxygène. La notation incluant les sites occupés est exprimée selon la formule $\text{Li}_3(8a)[\text{LiTi}_5](16d)\text{O}_{12}(32e)$.

Lors de la décharge, la structure permet l'intercalation de trois ions Li^+ supplémentaires (Equation 2-1) :



Au cours de ce processus, les ions insérés migrent sur les sites octaédriques 16c. En même temps, les ions Li^+ déjà présents dans les sites tétraédriques 8a se déplacent également jusqu'aux sites 16c.

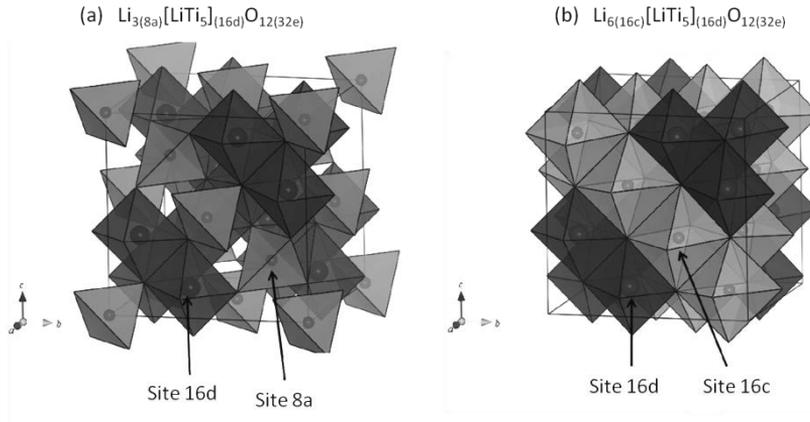


Figure 2 - 3 :Structure cristallographique (a) de la phase spinelle du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et (b) de la phase cubique face centrée du composé $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [5].

2.3. Etat de l'art du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Les différentes méthodes de synthèse du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ décrites dans la littérature, parfois associées avec des techniques spécifiques, sont regroupées ci-dessous.

2.3.1. Réactions en voie solide

Dans la production d'oxydes complexes, la réaction chimique se produit entre plusieurs réactifs solides mélangés intimement et chauffés à haute température. Ces réactions sont faciles à mettre en œuvre. Elles consistent en un transport de matière sous forme d'atomes, d'ions ou de molécules par différents mécanismes jusqu'à l'interface entre les deux réactifs où le produit se forme. A l'interface entre les deux réactifs, les ions nécessaires à la formation du produit sont disponibles. Lorsque la température est suffisante, il y a formation du produit. A la fin de la réaction, la poudre est constituée uniquement du produit désiré.

Différentes études montrent que les performances électrochimiques du matériau sont influencées par différents paramètres de synthèse tels que les réactifs de départ, la température et/ou le temps de calcination, la méthode d'homogénéisation, ... [7;8] La voie solide couplée à l'activation mécanique semble être une alternative intéressante à l'homogénéisation classique suivie par un traitement thermique. En effet, l'activation mécanique permet de réduire la taille des particules tout en diminuant la température de la réaction. Cette technique requiert des temps de broyage parfois long mais réduisant les phases secondaires dans le composé final.

Un système réactionnel employant des micro-ondes utilisé pour synthétiser le composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ a été développé [9]. Le système réactionnel est constitué d'un double creuset contenant à l'intérieur les précurseurs (Li_2CO_3 et TiO_2 anatase) et du charbon entre les deux parois. Le système est soumis à des irradiations à 500-700 W pendant 10-15 min.

Un autre procédé utilise la technique des sels fondus où la réaction à l'état solide est modifiée par l'introduction de sels tels que LiCl , NaCl ou KCl [10]. Tous les précurseurs sont mélangés et calcinés. Le composite LiCl-KCl forme un sel fondu qui peut accélérer la diffusion des précurseurs et faciliter la formation du composé final. L'inconvénient de cette technique est qu'elle nécessite une étape supplémentaire pour éliminer les résidus de fondant.

Les poudres produites par voie solide ont généralement l'avantage de permettre la fabrication de poudre à des coûts très faibles. Dès lors, cette méthode est aussi bien utilisée en industrie qu'en laboratoire en raison de sa simplicité. Cependant, de nombreux inconvénients sont directement liés à cette méthode de fabrication :

- Formation de poudres agglomérées ;
- Présence d'inhomogénéités ;
- Présence de phases secondaires ;
- Taille des particules élevée et dépendant de la taille des particules des réactifs ;
- Pas de contrôle de la forme des particules ;
- Faible reproductibilité.

Au vu de ces inconvénients, différentes voies de synthèses ont été développées dont les réactions en solution.

2.3.2. Réactions en solution

2.3.2.1. Synthèse en voie sol-gel

Le procédé sol-gel est une technique en voie humide largement utilisée dans le domaine des sciences des matériaux. Ce terme couvre les techniques de préparation utilisant comme matériaux de départ des mélanges d'alcoxydes ($\text{M}(\text{OR})_n$ où M est le métal et R un groupe organique alkyle C_nH_{n-1}) ou des mélanges mixtes d'alcoxydes et de sels (chlorure, acétate, ...), lesquels subissent des réactions d'hydrolyse et de condensation.

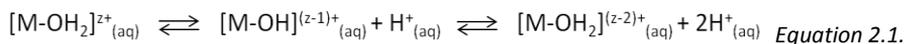
• **Hydratation des ions et structure des solutions**

Plus précisément, la dissolution des solutés ioniques ou polaires dans l'eau peut s'expliquer par la polarité et la forte constante diélectrique de l'eau. La solvataion des ions permet leur séparation dans la solution. Le nombre de molécule d'eau participant à la solvataion d'un cation augmente lorsque son pouvoir polarisant (z/r^2), encore appelé potentiel ionique, croît c'est-à-dire lorsque sa charge z augmente et son rayon ionique r diminue. L'attraction et l'organisation des molécules d'eau autour des ions sous l'effet des

interactions dipolaires s'exercent sur plusieurs couches. La première est la sphère d'hydratation comprenant les molécules d'eau (4 à 8) qui sont en contact direct avec l'ion. La seconde couche est la sphère de solvation, plus difficile à caractériser. La présence d'un cation en solution se manifeste donc par un ordre local des molécules dû aux interactions dipolaires (4 à 5 couches de molécules d'eau sont concernées). On peut définir l'hydratation d'un ion par le nombre de molécules d'eau qu'il entraîne dans son mouvement à travers la solution, tandis que sa coordinence (N) correspond au nombre de molécules d'eau en contact avec lui, dans sa première couche de solvation.

- **Propriétés acido-basiques des cations en solution aqueuse**

Le recouvrement des orbitales de valence du cation solvaté et des molécules d'eau permet un transfert électronique depuis une orbitale moléculaire de l'eau vers les orbitales atomiques vides ou partiellement remplies du cation. Il en résulte un affaiblissement de la liaison O-H. Le caractère ionique de la liaison O-H s'accroît et la charge positive portée par les atomes d'hydrogène augmente alors que la charge négative portée par l'oxygène s'accroît. Les molécules d'eau coordonnées se comportent par conséquent en acides plus forts que les molécules d'eau du solvant. Elles ont tendance à se déprotoner selon les équilibres suivants (équation 2.1.) :



L'acidité de l'ion hydraté dépend directement de l'importance du transfert et le cation peut être coordonné à trois types de ligands : aquo (H_2O), hydroxo (OH^-) et oxo (O^{2-}). Ainsi, les cations de faibles charges ($z = 1$ et 2) polarisent l'oxygène. Ils forment donc essentiellement des cations aquo dans un large domaine d'acidité. Par contre, les éléments de charges élevées ($z = 5, 6$ et 7) polarisent fortement l'oxygène et forment des complexes oxo anioniques. Les équilibres représentés ci-dessus sont les équilibres d'hydrolyse du cation. Ils dépendent des caractéristiques intrinsèques (charge, taille, nature) du cation, et peuvent être déplacés si l'on change l'acidité du milieu. Il est ainsi possible de modifier, dans une certaine mesure, la nature de la sphère de coordination du cation. Les modifications possibles sont représentées sur un diagramme expérimental (Figure 2 - 4) qui indique le type de ligand présent selon la charge du cation et le pH du milieu [11;12].

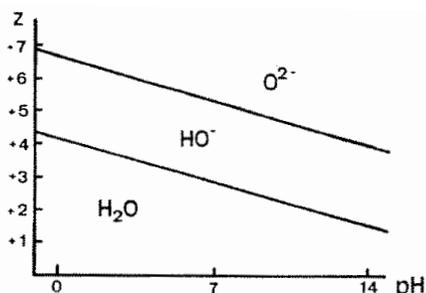
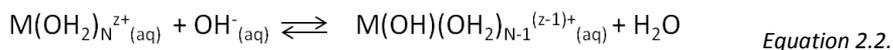


Figure 2 - 4 : Diagramme indiquant la nature des ligands dans la sphère de coordination d'un cation en fonction de sa charge et du pH du milieu [12].

Dans la zone hydroxo, au moins un ligand hydroxo est présent dans la sphère de coordination. De manière générale, les cations de charge formelle z inférieure ou égale à 4 forment en milieu fortement acide ($\text{pH} = 0$) ou neutre des complexes aquo-hydroxo de type $[\text{M}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{N-h}](z-h)^+$.

En raison de la forte labilité des molécules d'eau généralement observée pour les complexes aquo, l'hydroxylation par neutralisation de ces complexes peut être considérée comme une réaction d'échange de ligands par substitution (équation 2.2.) :



L'augmentation de l'alcalinité de la solution peut dès lors provoquer une modification du complexe et de sa charge par hydroxylation.

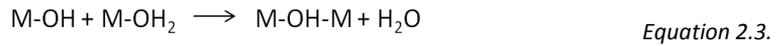
• Condensation et précipitation aqueuse

La condensation d'ions en solution aqueuse forme des entités dans lesquelles des cations identiques ou différents, sont liés par différents types de ponts oxygénés, OH^- et O^{2-} . Elle mène à la formation de polycations ou de polyanions. La formation d'un solide, et donc d'un précipité, impose la présence de complexes de charge nulle. Le processus de condensation est composé de 3 étapes successives : l'initiation, la propagation et la terminaison. La condensation des cations en solution est initiée quand l'acidité permet la présence du ligand hydroxo dans la sphère de coordination du cation. Ceci est réalisé par addition de base à des complexes aquo d'élément de charge formelle inférieure ou égale à 4, ou par addition d'acide à des complexes oxo d'éléments de charge formelle supérieure ou égale à 4.

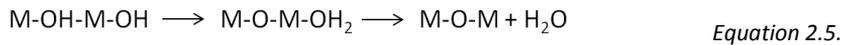
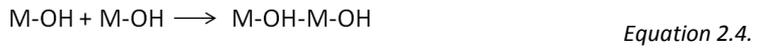
Dès qu'une espèce hydroxylée apparaît dans le milieu, la condensation peut intervenir et entraîner la formation de ponts oxygénés entre les cations. Au cours de cette étape de propagation, deux réactions principales assurent le développement de la condensation : l'olation (équation 2.3.) et l'oxolation qui se déroule en deux étapes (équation 2.4. et 2.5.). L'olation est la réaction qui entraîne la formation d'entités dans lesquelles

interviennent les ponts hydroxo. La réaction d'oxolation entraîne la formation d'entités dans lesquelles interviennent les ponts oxo.

Olation :



Oxolation :



- **Les étapes de formation du solide**

La précipitation d'un solide en solution fait intervenir 4 étapes cinétiques différentes :

- La génération du précurseur de charge nulle de type $[\text{M}(\text{OH})_z(\text{OH}_2)_{\text{N}-z}]^0$. Celui-ci peut se condenser et donner lieu à la formation de la phase solide. L'hydroxylation est une réaction acido-basique qui est directement dépendante du pH de la solution pour un cation donné.
- La naissance des germes ou de nucléi, par olation ou oxolation des précurseurs de charges nulle.
- La croissance des germes suite à l'apport de matière jusqu'à formation des particules primaires. Cette étape s'effectue par condensation.
- Le vieillissement des particules en suspension entraîne différentes modifications des particules primaires après leur croissance. Le mûrissement d'Ostwald intervient dans l'augmentation de la taille des particules primaires. Ce phénomène traduit la dissolution-reprécipitation de nucléi instables de petites tailles au profit des plus gros qui grandissent et deviennent des microcristallites.

La méthode sol-gel se différencie des méthodes conventionnelles par la taille des particules présentes dans le mélange. Ce processus a l'avantage de permettre un contrôle de l'homogénéité de la composition pour obtenir une stœchiométrie précise, étant donné que l'on travaille avec des solutions, ainsi qu'un contrôle de structure de la phase, de la taille, de la monodispersité et de la microstructure des cristallites [13]. Ce procédé permet également de réduire la température de synthèse et, donc, de diminuer la durée du traitement thermique [14]. Néanmoins, la voie sol-gel n'est pas facilement industrialisable de part le coût des alcoxydes et des solvants organiques de haute pureté. Cependant, à l'échelle de laboratoire, cette méthode continue d'être optimisée pour obtenir de meilleures performances électrochimiques.

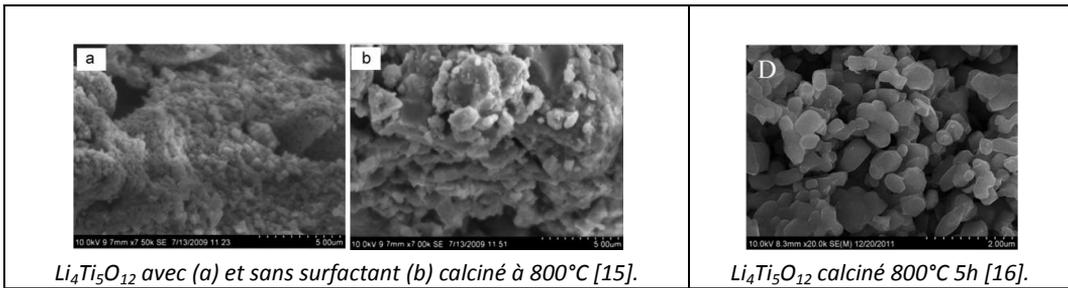


Figure 2 - 5 : micrographies électroniques reprises de la littérature pour la synthèse en voie sol-gel.

2.3.2.2. Synthèse par combustion

C'est une technique facile et économique pour la préparation de nanomatériaux. Elle requiert un équipement simple et permet un contrôle sur la forme et la taille des particules tout en stabilisant les phases métastables. Le milieu réactionnel initial peut être une solution aqueuse ou organique. Le combustible utilisé est composé de carbone et d'hydrogène pour libérer de la chaleur par combustion. Les complexes formés avec les ions métalliques peuvent faciliter le mélange homogène des cations en solution. Le désavantage de cette technique est le dégagement de CO_2 et de NO_x lors de la combustion. La glycine, la cellulose, le nitrate sont des précurseurs rencontrés dans la littérature dans le cadre des synthèses de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [17;18].

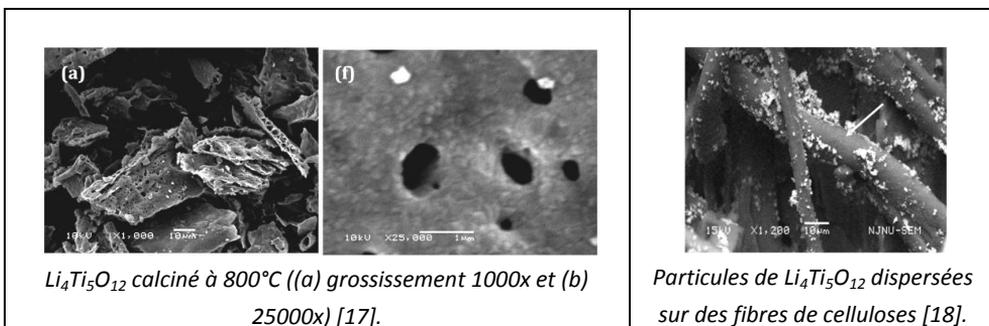


Figure 2 - 6 : micrographies électroniques reprises de la littérature pour la synthèse par combustion.

2.3.2.3. Synthèse par spray-pyrolyse ou séchage par atomisation (spray-drying)

La synthèse par spray-pyrolyse a été développée pour produire des poudres directement à partir de solutions. Les particules sont formées lors de la décomposition de la solution à haute température au travers d'un four ou d'une flamme. Cette technique permet d'obtenir des particules généralement sphériques. Les effets des conditions opératoires ou encore d'additifs sur la structure, la morphologie et les performances électrochimiques du composé [19;20].

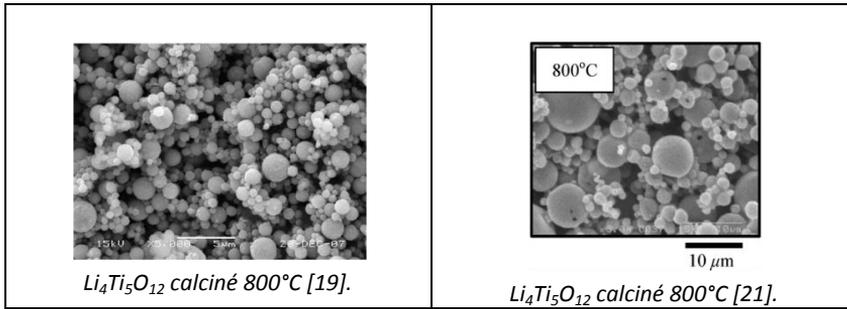


Figure 2 - 7 : micrographies électroniques reprises de la littérature pour la synthèse par spray-pyrolyse et le séchage par atomisation.

Le séchage par atomisation suit le même principe que la technique de spray-pyrolyse, la température de pulvérisation étant moins importante. La solution n'est donc pas décomposée mais séchée. La synthèse du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ au départ d'une solution à partir de ratios Li/Ti variables, suivie d'une étude du traitement thermique à différentes températures et durées a montré qu'il était possible de modifier les performances du composé à différents moments de la synthèse [21].

2.3.2.4. Synthèse en voies hydrothermale/solvothermale

La synthèse hydrothermale est utilisée en autoclave sous contrôle de la température et/ou de la pression avec des solutions/suspensions aqueuses. Cette technique est largement employée pour la production de petites particules. Son principal défaut est qu'il n'est pas possible de produire de grandes quantités de poudre en une fois. Une technique combinant synthèse hydrothermale et micro-ondes a permis d'obtenir des microsphères sous forme de « nanoflakes ». Cette méthode est rapide, consomme moins d'énergie et est peu coûteuse [22]. Une autre synthèse a permis de synthétiser du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ directement sur des feuilles d'oxyde de graphène, de manière à améliorer l'interface entre les deux composés [18].

La voie solvothermale suit le même principe que la voie hydrothermale mis à part que ce sont des solvants organiques qui sont utilisés. Etant donné que beaucoup d'entre-eux possèdent des points d'ébullition élevés, cela permet de réaliser des synthèses à plus haute température par rapport aux synthèses hydrothermales. Un composé hybride constitué de nanoplaquettes de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sur des feuilles de graphène est obtenu par une méthode combinant une réaction solvothermale et micro-ondes [19]. Cette voie de synthèse permet également d'obtenir des microsphères mésoporeuses de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ enrobées de carbone [20].

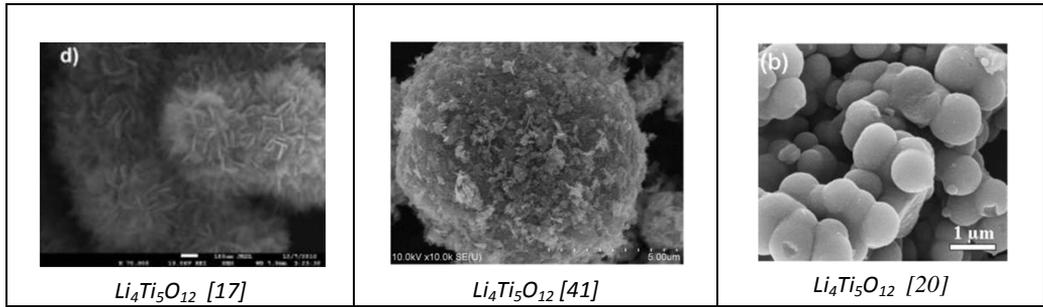


Figure 2 - 8 : micrographies électroniques reprises de la littérature pour la synthèse en voie hydrothermale/solvothermale.

2.3.3. Récapitulatif de l'état de l'art

Le Tableau 2 - 1 reprend les conditions des synthèses représentatives ou spécifiques de chaque technique.

Tableau 2 - 1 : Récapitulatif non exhaustif des conditions générales de modes opératoires pour différentes techniques de synthèse du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Voie solide				
Méthodes	Réactifs	additifs	Adaptation	Réf
Voie solide	TiO ₂ anatase	/	/	[1]
	LiOH.H ₂ O	Glycole et carbone [7]	activation mécanique	[7] [8]
	TiO ₂ anatase	acide aminé	+ activation mécanique	[27]
	CH ₃ COOLi. 2H ₂ O	/	Micro-ondes	[9]
	TiO ₂ anatase	/		
	<i>Sels fondus</i>			
	TiO ₂			[10]
	LiOH.H ₂ O			
	LiCl/KCl			

Voie en solution				
Sol-gel	Ti(OC ₄ H ₉) ₄ LiAc·2H ₂ O H ₂ O-éthanol	Acide acétique, citrique, oxalique. Triéthanolamine		[28]
	TiCl ₄ CH ₃ COOLi Ethanol	Acide citrique	Activation mécanique	[14]
	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄ LiNO ₃ ·4H ₂ O HCl H ₂ O	Cellulose hydroxypropyle		[13]
	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄ CH ₃ COOLi Ethanol	Bromure d' Hexadécyl- triméthylammonium (surfactant)		[15]
	Ti(C ₄ H ₉ O) ₄ Li ₂ CO ₃ Ethanol HNO ₃	Acide éthylènediamine- tétraacétique (EDTA) Acide citrique	Activation mécanique	[16]
Combustion	TiO ₂ anatase [18] TiO(NO ₃) ₂ [17] LiNO ₃ HNO ₃ H ₂ O	Cellulose [18] Glycine		[17] [18]
	Spray-pyrolise / Séchage par atomisation	TiO ₂ LiOH	Acide lactique, citrique, malique ou malonique	[29]
Hydrothermal / Solvothormal	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄ LiOH H ₂ O ₂ H ₂ O		Micro-ondes	[22]
	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄ LiOH H ₂ O-éthanol			[23]
	Ethoxyde de titane Feuilles de graphène LiOH		Micro-ondes	[24]
	Ti(OC ₄ H ₉) ₄ CH ₃ COOLi C ₅ H ₄ O ₂ (furfural)			[25]

2.4. Approches envisagées dans ce travail

Deux approches ont été envisagées dans ce travail, chacune étant basée sur le principe de la méthode sol-gel.

La première approche est l'utilisation d'une synthèse innovante (synthèse GLA ou gel-lyophilisation-autocombustion), élaborée au sein du laboratoire [30]. Celle-ci permet de synthétiser des composés polycationiques utilisant à la fois la lyophilisation d'un gel contenant les précurseurs et l'autocombustion de ce dernier. Il nous a, dès lors, paru intéressant de synthétiser le composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ à l'aide de cette technique et d'en étudier l'effet sur ses propriétés. En effet, l'autocombustion n'est que très rarement référencée dans la littérature et n'a jamais été combinée au processus de lyophilisation, ce qui nous permet d'étudier le composé avec une nouvelle approche. Le principe détaillé de cette synthèse est présenté dans le chapitre 3. D'un point de vue plus industriel, la lyophilisation est un procédé onéreux, du fait des machines à mettre en œuvre mais aussi de leur consommation en énergie. C'est pourquoi on l'emploie généralement pour des produits à très forte valeur ajoutée. Ce procédé est malgré tout couramment utilisé en industrie. Cette synthèse n'exclut donc pas la possibilité d'un développement du processus à plus grande échelle.

La seconde approche, décrite dans le chapitre 4, utilise la technique de séchage par atomisation (spray-drying). Il s'agit d'un procédé industriel qui permet d'obtenir une poudre, de morphologie habituellement sphérique, en continu directement exploitable pour d'autres traitements. Le séchage par atomisation est utilisé pour la préparation de poudres à partir d'une solution, suspension, gel ou pâte, généralement dans les domaines pharmaceutique et alimentaire. Les propriétés physico-chimiques du précurseur séché et les conditions de séchage ont une influence importante sur la morphologie des particules obtenues. C'est dans cette optique que cette technique a été envisagée dans ce travail. En effet, cette technique est choisie pour obtenir une morphologie des particules différentes de la synthèse GLA pour pouvoir étudier l'influence de la technique sur la morphologie des particules et donc sur les propriétés du composé. De nombreux articles relatent l'utilisation de cette technique pour la synthèse de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Un état de l'art détaillé a donc été réalisé (Tableau 2 - 2 (solution) et Tableau 2 - 3 (suspension)). Dans celui-ci, nous pouvons observer que la plupart des articles réfèrent principalement à la préparation des précurseurs à partir d'une suspension. Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons, dès lors, principalement à la mise en solution des précurseurs. Des paramètres liés, à la fois, à la solution et au dispositif de séchage seront modifiés dans le cadre de cette étude pour en étudier les effets.

Pour terminer, les deux approches envisagées visant le même objectif, il a donc été possible de réaliser une comparaison entre celles-ci sur les performances obtenues pour le composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Tableau 2 - 2 : Récapitulatif non exhaustif des modes opératoires concernant la synthèse du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ par séchage par atomisation au départ de solutions dans la littérature et les objectifs des études effectuées.

Réactif de titane	Réactif de lithium	Additifs	Solvant	Mode opératoire	Objectifs	Réf.
$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	Li_2CO_3	$(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ethanol H_2O	<ul style="list-style-type: none"> - 160°C (entrée) – 100°C (sortie) - 100 KPa - Flux d'air : 0,7 m³/min - Débit : 400 ml/h - Calcination 600-900°C 12h ou 800°C 6-48h sous air 	<ul style="list-style-type: none"> - Synthèse de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sans phase secondaire avec production à large échelle - Etude de différents rapport Li/Ti - Calcination entre 600 et 900°C 	[21]
$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	LiOH	H_2O_2	H_2O	<ul style="list-style-type: none"> - 200°C (entrée) - 0,2 MPa - Calcinations 650 16h 	<ul style="list-style-type: none"> - H_2O_2 sert d'agent de coordination pour l'obtention de particules sphériques - Etude de l'influence du rapport Li/Ti (0,784 ; 0,800 ; 0,816 ; 0,832) sur les performances du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 	[31] [32]

Tableau 2 - 3 : Récapitulatif non exhaustif des modes opératoires concernant la synthèse du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ par séchage par atomisation au départ de suspensions dans la littérature et les objectifs des études effectuées.

Réactif de titane	Réactif de lithium	Additifs	Solvant	Mode opératoire	Objectifs	Réf.
$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	/	/	H_2O Ethanol	<ul style="list-style-type: none"> - Séchage - Calcination à 600°C - Réaction hydrothermal à 80°C 12h - Intercalation du lithium par électrochimie 	<ul style="list-style-type: none"> - Réalisation de nanoparticules groupées en entités granulaires - Etude de la microstructure - Dérivé d'un processus sol-gel : amélioration de l'interconnexion entre les particules 	[33]
TiO_2 rutile	Li_2CO_3	PVB (polivinyl butyral)	Alcool	<ul style="list-style-type: none"> - Broyage suspension (2h + 1h avec PVB) - Séchage à 150°C (entrée) et 80°C (sortie) - Calcination 950°C 24h ou 850°C 4, 16 et 24h 	<ul style="list-style-type: none"> - Obtention de sphères poreuses - Effet des conditions du traitement thermique sur les performances 	[34]
TiO_2 anatase (21nm) ou rutile (210nm)	LiOH	dispersant	H_2O	<ul style="list-style-type: none"> - Broyage suspension 8h - Séchage à 250°C - $3 \text{ kg}/\text{cm}^2$ - Calcination 850°C 8h 	Effet de la microstructure sur les propriétés (particules denses ou poreuses)	[35]
TiCl_4 → $\text{TiOCl}_2 + \text{NH}_3$ → $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Li_2CO_3	Carbone (actylene black)	H_2O	Séchage de la suspension	<ul style="list-style-type: none"> - Formation de particules sphériques poreuses - Quantité de carbone variable pour améliorer les performances électrochimiques 	[36]

TiO ₂ anatase	LiOH	/	H ₂ O	<ul style="list-style-type: none"> - Broyage suspension 4h - Séchage à 250°C - 4 kg/cm² - Particules imprégnées dans une solution de LiOH de concentrations variables - Calcination 850°C - air- 12h 	Influence du nombre de vacance des sites octaédriques lors de la charge et décharge à bas potentiel (<1V).	[37]
TiO ₂ anatase	LiOH	Dispersant	H ₂ O	<ul style="list-style-type: none"> - Broyage suspension 12h - Séchage - Calcination 900°C 20h sous air - Ajout de carbone (2 à 5 wt%) - Calcination 5h 750°C N₂ 	<ul style="list-style-type: none"> - Méthode simple pour coating de particules - Diminuer la taille des particules pour diminuer le chemin de diffusion des ions Li⁺ 	[38]
TiO ₂ anatase	Li ₂ CO ₃	Sucre	Alcool	<ul style="list-style-type: none"> - TiO₂ + sucre mélangé (10:3 wt%) - Calcination à 600°C sous N₂ 5h - Broyage TiO₂ carboné + Li₂CO₃ - Séchage - Calcination à 800°C 10h sous N₂ 	Réalisation de microsphères nanoporeuses recouvertes d'un coating de carbone pour améliorer la conductivité du composé.	[2]
TiO ₂ degussa	LiOH	/	H ₂ O	<ul style="list-style-type: none"> - Broyage TiO₂ + LiOH 4h (différents rapports molaires : 4,1/5 ; 4,2/5 ; 4,3/5) - Séchage à 250°C - 4 kg/cm² - Calcination 12h 850°C sous air 	Augmenter la capacité par ajout de TiO ₂ pour fournir des sites d'intercalation supplémentaires.	[6]
TiO ₂ rutile	Li ₂ CO ₃	Liquide ionique (1-éthyl-3-méthylimidazolium dicyanamide (EMIm-dca))	Alcool	<ul style="list-style-type: none"> - Broyage suspension - Séchage à 150°C (entrée) et 80°C (sortie) - Calcination 950°C 24h ou 850°C 4, 16 et 24h - Ajout liquide ionique - Calcination à 600°C sous Ar 	Enrober des particules de Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ par du liquide ionique : fluide pouvant pénétrer dans des particules poreuses.	[3]

TiO_2	Li_2CO_3		H_2O	<ul style="list-style-type: none"> - Broyage 2h - Calcination à 800°C 16h - Ajout de feuilles de graphène - Séchage à 200°C - Calcination à 400°C 5h sous Ar 	Synthétiser un réseau avec des feuilles de graphène et des particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.	[39]
TiO_2 anatase	Li_2CO_3	Dispersant : Sel d'ammonium d'acide carboxylique	H_2O	<ul style="list-style-type: none"> - Suspension broyée 6h (2 tailles de billes pour le broyage : 0,3mm et 0,45 mm) - Broyage avec billes de 0,3 mm : atomisation à 250°C (sortie à 105°C) - Broyage avec billes de 0,45 mm : étuve à 100°C - Calcination 800°C 3h sous air pour les deux cas 	Effet de la taille des réactifs et du séchage sur les propriétés du composé final.	[40]
TiO_2	Li_2CO_3	/	H_2O	<ul style="list-style-type: none"> - Broyage 12h - Séchage à 200°C - $3,5 \text{ kg/cm}^2$ - Calcination 800°C 6h 	Etude des propriétés électroniques du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dans un condensateur hybride asymétrique.	[41]

2.5. Caractérisation électrochimique

La caractérisation électrochimique du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est ici employée pour juger de l'efficacité des différentes méthodes de synthèses employées, au même titre que les autres caractérisations utilisées au cours de ce travail.

Le principe de la caractérisation électrochimique des poudres est introduit dans cette section. La technique choisie dans le cadre de ce travail est la technique de chronopotentiométrie ou encore technique de charge/décharge. Cette section débute par la description du dispositif expérimental employé puis le principe de la technique est décrit de manière succincte.

2.5.1. Dispositif expérimental

La poudre $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ synthétisée est mélangée à du noir de carbone pour améliorer la conductivité électronique du composé et à du PVDF (polyfluorure de vinylidène) qui sert de liant. Ces trois éléments sont mélangés dans des proportions 80-10-10 (%), dans un premier temps manuellement dans un mortier en Agathe, puis mécaniquement. L'électrode de travail est réalisée en déposant 2-3 mg de poudre sur une grille d'acier inox de 10 mm de diamètre qui sert de support et de collecteur de courant. L'ensemble est pressé à l'aide d'une presse uniaxiale de manière à assurer à la fois un bon contact et un bon maintien de l'ensemble des éléments entre-eux. La grille avec la poudre forme l'électrode positive de la cellule électrochimique. Celle-ci est maintenue une nuit dans une étuve à 100°C avant d'être introduite en boîte à gants (BAG) pour le montage de la cellule.

Une cellule de type Swagelok est utilisée pour les caractérisations électrochimiques des poudres. Il s'agit d'une cellule à deux électrodes auxquelles un circuit extérieur est connecté. La contre-électrode et la référence sont donc constituées d'un même morceau de ruban de lithium métallique. La cellule Swagelok et sa représentation sont illustrées à la Figure 2 - 9. Chacun des éléments constituant la cellule, électrode de travail (ET), membrane séparatrice monocouche en polypropylène (Celgard®2500) baignée d'électrolyte et contre-électrode (CE), sont assemblés les uns contre les autres et maintenus ensemble dans la cellule lorsque celle-ci est fermée. L'électrolyte utilisé est un électrolyte liquide de LiPF_6 1 M dissous dans un mélange de solvants organiques apolaires de carbonate d'éthylène (EC) et de carbonate de diméthyle (DMC) (EC:DMC, 1:1 en volume). Cet électrolyte est très couramment utilisé dans les études menées sur les accumulateurs au lithium car il présente de bonnes propriétés de conductivité ionique et il est stable dans la gamme de potentiel étudiée [42]. La cellule est facilement nettoyable et limite la quantité d'électrolyte utilisée à quelques gouttes.

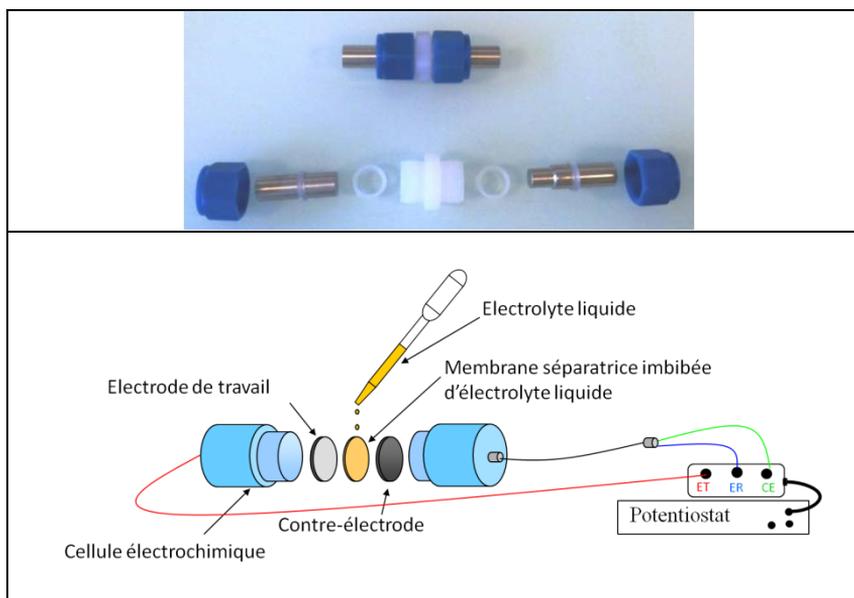


Figure 2 - 9 : Photographie et schéma du dispositif électrochimique

L'assemblage de la cellule électrochimique est réalisé en boîte à gants (BAG). Celle-ci est conditionnée sous argon et sa teneur en eau et en oxygène est maintenue en deçà de 10 ppm. Ce conditionnement est exigé par l'utilisation de lithium métallique qui forme des nitrures rapidement à l'air et s'hydrolyse rapidement en présence d'eau. En effet, l'électrolyte liquide à base de LiPF_6 se dégrade également en présence d'eau pour libérer du HF [42;43]. Cette cellule, une fois scellée dans la boîte à gants, peut être testée à l'air.

Le potentiostat (modèle PAR63) est l'appareillage qui a permis de réaliser les caractérisations électrochimiques. Ce dispositif est contrôlé par les programmes CorrWare tandis que les mesures sont traitées à l'aide du logiciel CorrView.

2.5.2. Technique de charge/décharge

La chronopotentiométrie, également appelée cyclage galvanique ou galvanostatique ou encore technique de charge/décharge, consiste à appliquer un courant constant aux bornes de l'accumulateur et à mesurer l'évolution du potentiel du matériau d'électrode en fonction du temps, entre des limites de potentiel définies par l'utilisateur. Cette technique est couramment utilisée lorsqu'on souhaite soumettre un accumulateur à des conditions qui s'approchent des conditions réelles d'utilisation. Dans cette optique, ces expériences sont généralement effectuées sur une cellule électrochimique du style pile bouton, d'où le choix de la cellule Swagelok pour la réalisation des tests électrochimiques. La charge (courant positif où a lieu la désintercalation des ions Li^+) et la décharge (courant négatif où a lieu l'intercalation des ions Li^+) de l'accumulateur peuvent être réalisées l'une à la suite de l'autre afin de réaliser

un cycle. L'analyse des courbes (E vs t) obtenues pour une valeur fixée du courant, dans une gamme de potentiel préalablement choisie, permet d'évaluer les performances de l'électrode (tenue au cyclage, capacité spécifique, ...) dans les conditions de cinétique de cyclage définies par la valeur du courant imposé.

La capacité de l'accumulateur est définie comme étant la quantité d'ions lithium qui, au cours de la décharge ou de la charge, peut être intercalée ou désintercalée au sein du matériau d'intercalation de l'électrode positive. Ces valeurs sont reportées sur un graphique pour connaître la tenue au cyclage du matériau.

Les courants appliqués dépendent de la masse de la matière active et du temps choisi pour effectuer la (dé)charge. La capacité spécifique (de (dé)charge) se calcule suivant l'équation 2-1 :

$$C_{\text{spécifique}} \left(\frac{\text{Ah}}{\text{g}} \right) = \frac{I(\text{A}) \cdot t(\text{h})}{m(\text{g})} \quad \text{Equation 2-1}$$

avec le temps, en heure, nécessaire pour réaliser une (dé)charge complète entre les bornes de potentiel définies par l'utilisateur, multiplié par le courant utilisé pour réaliser la mesure. Cette valeur est normalisée par gramme de composé actif.

Les résultats sont généralement présentés en portant en graphique le potentiel et fonction de la capacité obtenue, ce qui facilite la lecture des résultats (Figure 2 - 2).

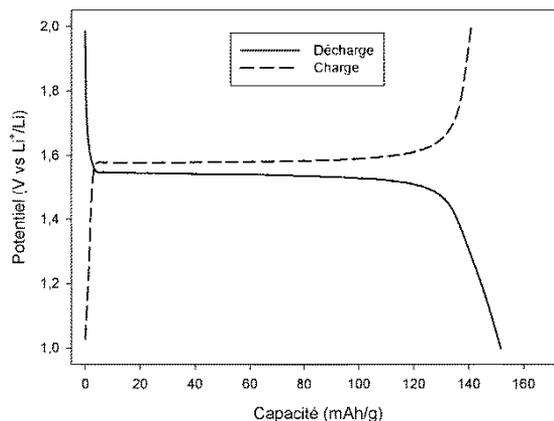


Figure 2 - 10 : Décharge et charge initiales dans un domaine de potentiel compris entre 2 et 1V.

Il est possible de déterminer la tenue au cyclage d'un composé en portant en graphique la capacité spécifique en fonction du nombre de cycles. Idéalement, cela exigerait de mesurer la capacité du matériau après, au minimum, 500 cycles d'une expérience de charge-décharge pour une valeur donnée de courant. Un nombre de cycles moins important a été envisagé

dans ce travail mais il est toujours intéressant d'examiner le maintien de la capacité même sur un nombre réduit de cycles charge-décharge. Dans ce travail, chaque cyclage est réalisé avec des vitesses d'intercalation et désintercalation identiques.

2.6. Bibliographie

- [1] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1431-5.
- [2] G.-N. Zhu, H.-J. Liu, J.-H. Zhuang, C.-X. Wang, Y.-G. Wang, Y.-Y. Xia, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 4016-4022.
- [3] L. Zhao, Y.-S. Hu, H. Li, Z. Wang, L. Chen, *Adv. Mater.* 23 (2011) 1385-1388.
- [4] C. Jacoboni, Université du Maine France (2006). Disponible sur : <http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/04/mcu12/spinelle.html>
- [5] W. Cho, J.H. Song, M.-S. Park, J.-H. Kim, J.-S. Kim, Y.-J. Kim, *J. Electrochem. Sci. Technol.* 1 (2010) 85-91.
- [6] C.-T. Hsieh, I.L. Chen, Y.-R. Jiang, J.-Y. Lin, *Solid State Ionics* 201 (2011) 60-67.
- [7] G. Wang, J. Xu, M. Wen, R. Cai, R. Ran, Z. Shao, *Solid State Ionics* 179 (2008) 946-950.
- [8] C.-H. Hong, A. Noviyanto, J. H. Ryu, J. Kim, D.H. Yoon, *Ceram. Int.* 38 (2012) 301-310.
- [9] J. Li, Y. L. Jin, X. G. Zhang, H. Yang, *Solid State Ionics* 178 (2007) 1590-1594.
- [10] Y. Bai, F. Wang, F. Wu, C. Wu, L.Y. Bao, *Electrochim. Acta* 54 (2008) 322-327.
- [11] C.K. Jorgensen, *Inorganic complexes*, Academic Press, New York, 1963.
- [12] F. Boschini, Synthèse et mise en forme d'une nouvelle céramique réfractaire BaZrO_3 , Université de Liège, Thèse, 2005.
- [13] M. R. Mohammadi, D.J. Fray, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 55 (2010) 19-35.
- [14] G. Yan, H. Fang, H. Zhao, G. Li, Y. Yang, L. Li, *J. Alloys Compd* 470 (2009) 544-547.
- [15] R. B. Khomane, A. S. Prakash, K. Ramesha, M. Sathiya, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 1139-1142.
- [16] C. Zhang, Y. Zhang, J. Wang, D. Wang, D. He, Y. Xia, *J. Power Sources* 236 (2013) 118-125.
- [17] A.S. Prakash, P. Manikandan, K. Ramesha, M. Sathiya, J.M. Tarascon, A.K. Shukla, *Chem. Mater.* 22 (2010) 2857-2863.
- [18] T. Yuan, K. Wang, R. Cai, R. Ran, Z. Shao, *J. Alloys Compd.* 477 (2009) 665-672.
- [19] S. H. Ju, Y. C. Kang, *J. Power Sources* 189 (2009) 185-190.
- [20] S. H. Ju, Y. C. Kang, *J. Power Sources* 195 (2010) 4327-4331.
- [21] D. Yoshikawa, Y. Kadoma, J.M. Kim, K. Ui, N. Kumagai, N. Kitamura, Y. Idemoto, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 1872-1879.
- [22] S.L. Chou, J.Z. Wang, H.K. Liu, S.X. Dou, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 16220-16227.
- [23] Y. Tang, F. Huang, W. Zhao, Z. Liua, D. Wana, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 11257-11260.
- [24] H.K. Kim, S.M. Bak, K.B. Kim, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 1768-1771.
- [25] L. Shen, C. Yuan, H. Luo, X. Zhang, L. Chen, H. Li, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 14414-14416.
- [26] Z. Zhang, L. Cao, J. Huang, D. Wang, J. Wu, Y. Cai, *Ceram. Int.* 39 (2013) 2695-2698.
- [27] Matsui, Y. Abe, M. Senna, A. Guerfi, K. Zaghbi, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 1522-1527.
- [28] Y.J. Hao, Q.Y. Lai, J.Z. Lu, D.Q. Liu, X.Y. Ji, *J. Alloys Compd* 439 (2007) 330-336.

- [29] T. Ogihara, M. Yamada, A. Fujita, S. Akao, K. Myoujin, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 796-800.
- [30] K. Traina, M.C. Steil, J.P. Pirard, C. Henrist, A. Rulmont, R. Cloots, B. Vertruyen, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 3469-3474.
- [31] F. Wu, X. Li, Z. Wang, H. Guo, Z. He, Q. Zhang, X. Xiong, P. Yue, *J. Power Sources* 202 (2012) 374-379.
- [32] Z. He, Z. Wang, F. Wu, H. Guo, X. Li, X. Xiong, *J. Alloys Compd* 540 (2012) 39-45.
- [33] O. Wilhem, S.E. Pratsinis, E. de Chambrier, M. Crouzet, I. Exnar, *J Power Sources* 134 (2004) 197-201.
- [34] Z. Wen, Z. Gu, S. Huang, J. Yang, Z. Lin, O. Yamamoto, *J. Power Sources* 146 (2005) 670-673.
- [35] K.C. Hsiao, S.C. Liao, J.M. Chen, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 7242-7247.
- [36] J. Gao, C. Jiang, C. Wan, *Ionics* 16 (2010) 417-424.
- [37] C.T. Hsieh, J.Y. Lin, *J. Alloys Compd* 506 (2010) 231-236.
- [38] H.G. Jung, J. Kim, B. Scrosatia, Y.K. Sun, *J. Power Sources* 196 (2011) 7763-7766.
- [39] Q. Zhang, W. Peng, Z. Wang, X. Li, X. Xiong, H. Guo, Z. Wang, F. Wu, *Solid State Ionics* 236 (2013) 30-36.
- [40] S.W. Han, J.H. Ryu, J. Jeong, D.H. Yoon, *J. Alloys Compd* 570 (2013) 144-149.
- [41] B. Lee, J.R. Yoon, *Electron. Mater. Lett.* 9 (2013) 871-873.
- [42] D. Linden, T.B. Reddy, *Handbook of batteries* 3rd Edition, McGraw-Hill, 2002.
- [43] L. Gireaud, S. Grugeon, S. Pilard, P. Guenot, J.-M. Tarascon, S. Laruelle, *Anal. Chem.* 78 (2006) 3688-3698.

CHAPITRE III

Procédé GLA : Gel-lyophilisation- Autocombustion

Ce chapitre constitue le début de la section expérimentale de cette étude. Il décrit la synthèse du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ par le procédé GLA. La première section de ce chapitre présente le principe de la méthode. Le mode opératoire adopté est ensuite exposé de façon détaillée. Enfin, les observations expérimentales aux différents stades de la préparation du composé sont décrites et discutées en fonction des résultats des caractérisations et des informations disponibles dans la littérature. L'objectif de ce chapitre est donc de déterminer dans quelle mesure cette méthode de synthèse influence les propriétés du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Table des matières

3.1.	Principe de la méthode	46
3.1.1.	Formation du gel.....	47
3.1.2.	Lyophilisation	48
3.1.3.	Autocombustion	49
3.1.4.	Calcination	49
3.2.	Mode opératoire.....	49
3.3.	Caractérisations des précurseurs des composés LTO-A et B	50
3.3.1.	Autocombustion	50
3.3.2.	Caractérisation microstructurale	53
3.4.	Caractérisation des produits finaux.....	54
3.4.1.	Caractérisation structurale	54
3.4.2.	Caractérisation microstructurale	59
3.4.3.	Caractérisation granulométrique.....	62
3.5.	Etude du broyage des poudres	64
3.6.	Caractérisations électrochimiques	68
3.7.	Conclusions	71
3.8.	Bibliographie.....	73

CHAPITRE III - Procédé GLA : Gel-Lyophilisation-Autocombustion

Les matériaux céramiques même les plus élaborés peuvent être synthétisés, en chimie inorganique, à partir de réactions dites « à l'état solide » ou « en voie solide ». Cette méthode de synthèse est attrayante par sa facilité de mise en œuvre. Malgré tout, il est souvent nécessaire de réaliser un broyage des réactifs pour obtenir un mélange homogène et éviter autant que faire ce peut l'apparition de phases secondaires indésirables. Les recuits en phase solide exigent des temps de réaction souvent longs et nécessitent de hautes températures ce qui peut entraîner une perte de stœchiométrie due à la volatilisation des réactifs (composés à base de lithium). De plus, cette méthode de synthèse offre peu de contrôle sur la morphologie et la taille des particules obtenues, alors que ces facteurs peuvent fortement conditionner les propriétés électrochimiques du composé.

Contrairement aux réactions à l'état solide, le procédé sol-gel permet d'obtenir une homogénéité à l'échelle moléculaire en réalisant un mélange intime des précurseurs en solution. Cette méthode de synthèse permet également de réduire la taille des particules tout en évitant la formation de phases secondaires. Cette méthode n'utilise en général pas les oxydes inorganiques solides comme réactifs car peu solubles mais des sels qui facilitent la synthèse du produit final. Les méthodes sol-gel peuvent faire intervenir des processus d'autocombustion. L'inconvénient majeur habituellement rencontré dans ce cas est la difficulté de contrôler la quantité de chaleur dégagée et donc la température. Ces facteurs peuvent influencer les propriétés structurales d'un composé mais également induire des phases secondaires difficiles à éliminer. Le procédé GLA (Gel-Lyophilisation-Autocombustion) été élaboré au sein du laboratoire LCIS/GREENMAT pour tenir compte de ces deux facteurs.

3.1. Principe de la méthode

Lors des procédés d'autocombustion, la quantité de chaleur libérée, généralement modulée par le rapport oxydant-combustible, se révèle habituellement difficile à contrôler. La synthèse GLA a été élaborée dans la perspective d'avoir un contrôle sur la microstructure (quantité de gaz libérée qui formerait un précurseur à parois minces favorisant par la suite la formation de petites particules) en limitant la formation de phases secondaires (minimum d'énergie calorifique libérée) [1]. Il s'agit d'une voie de synthèse appartenant au groupe des méthodes de « chimie douce » passant par une solution aqueuse. Ce procédé consiste en 4 étapes successives :

- Formation d'un **gel** de cellulose contenant les ions nécessaires à la formation du composé ;
- Déshydratation du gel par **lyophilisation** ;
- **Autocombustion** du solide obtenu par réaction entre l'oxydant et le combustible ;
- **Traitement thermique** des résidus d'autocombustion.

Le développement de ce procédé se fonde sur différentes exigences :

- Un oxydant et un combustible en faibles quantités sont nécessaires. Une phase amorphe avant traitement thermique est souhaitée pour éviter la formation de phases préférentielles lors du traitement thermique.
- Des contrôles cinétique et thermodynamique doivent être opérés. Il est souhaité d'obtenir le produit thermodynamique de la réaction au détriment des produits cinétiques. Une augmentation de la température lors de l'autocombustion devra être envisagée pour vaincre une énergie d'activation plus élevée (Figure 3 - 1).

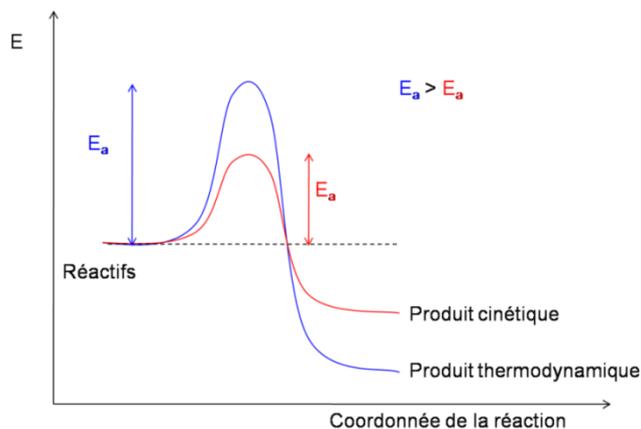


Figure 3 - 1 : Vue schématique de la variation d'énergie dans le cas d'une réaction sous contrôle cinétique ou thermodynamique

Afin de limiter l'apparition de phases secondaires, lesquelles se forment généralement à basse température pour les distances de diffusion interatomiques les plus faibles (fréquence de « collisions » importante), il est souhaitable de travailler dans un milieu dilué. Dans une solution concentrée, les éléments réactionnels, plus proches les uns des autres, peuvent conduire à un phénomène de ségrégation (Figure 3 - 2). Dès lors, afin de conserver cette notion de système dilué et de mieux contrôler le processus de diffusion, le système est figé au moyen d'une étape de lyophilisation. De plus, travailler en milieu dilué limite l'apport de matière, ce qui favorise l'obtention de particules de petites tailles.

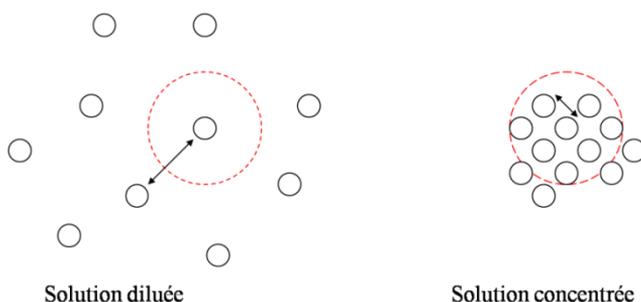
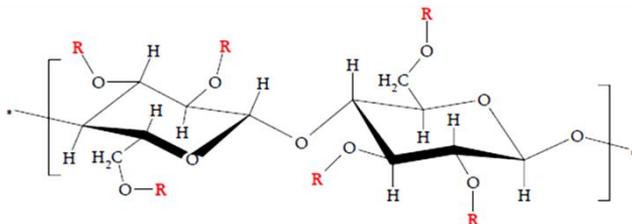


Figure 3 - 2 : Représentation schématique de la distance entre particules en solution.

3.1.1. Formation du gel

L'agent gélifiant choisi est un polymère organique capable de maintenir une structure rigide après élimination du solvant. De plus, l'agent gélifiant doit pouvoir être totalement dégradé lors de l'étape de calcination. Le polymère joue le rôle d'agent réducteur. Il doit libérer une quantité d'énergie relativement faible pour diminuer le risque de formation de produits cinétiques [2;3]. Dans le cadre de cette étude, c'est l'hydroxypropylméthyle cellulose (HPMC) comme agent gélifiant que nous avons sélectionné (Figure 3 - 3).



où R est un groupement hydroxypropyle.

Figure 3 - 3 : Représentation schématique de la structure moléculaire de l'hydroxypropylméthyle cellulose

L'HPMC utilisé porte le nom commercial de Methocel® K4M. Cette dénomination provient de la nomenclature propre aux polysaccharides dérivés de la cellulose et dépend du degré de

substitution de la chaîne principale. En effet, les Methocel® sont des dérivés de la cellulose (polymère de glucose) obtenus par substitution d'une partie des fonctions alcool des unités glucose par des fonctions éther de type méthoxy (-OCH₃) ou hydroxypropoxy (-OCH₂CHOHCH₃). Le taux de substitution de ces deux groupements détermine les propriétés du HPMC (solubilité dans divers solvants, viscosité, ...). Pour l'HPMC considéré, le degré de substitution est compris entre 19 – 24 % pour les groupes méthyles et entre 7 – 12 % pour les groupes hydroxypropyles, ce qui confère au HPMC utilisé un comportement visqueux dès de très faibles concentrations. La quantité de matière à introduire pour gélifier le milieu réactionnel est donc peu importante, ce qui limite ainsi la quantité d'énergie libérée lors de la calcination [3].

Il est à spécifier que la solution ainsi préparée à partir de HPMC présente une viscosité relativement importante mais ne correspond pas, à proprement parlé, à un gel. Néanmoins, pour plus de facilité, la dénomination « gel » est conservée par la suite.

Dans le cadre de cette étude, la source de titane sélectionnée est l'isopropoxyde de titane, qui est totalement soluble dans le milieu isopropanol-acide acétique. La source de lithium est ajoutée sous forme de nitrate pour sa solubilité mais également pour le rôle oxydant du groupement NO₃⁻, de manière à obtenir la combinaison oxydant-combustible nécessaire pour la réalisation de l'autocombustion [1;4;5].

3.1.2. Lyophilisation

Réaliser la déshydratation d'une solution aqueuse en présence de HPMC par chauffage n'est pas envisageable. En effet, à partir de ~80°C, la solution de HPMC se déstabilise et conduit à l'apparition d'une phase solide qui anéantit l'homogénéité cationique. La seule solution envisageable est l'élimination du solvant à basse température par lyophilisation.

Cette technique de séchage permet l'élimination d'un solvant par sublimation à basses température et pression. Par conséquent, le gel cationique est donc congelé, ce qui garantit l'homogénéité du milieu. Le solvant en est ensuite extrait par sublimation.

L'étape de lyophilisation est une étape critique. Le gel doit être maintenu à une température suffisamment basse pour éviter son effondrement ou le passage en phase liquide de celui-ci durant le séchage. Les conditions opératoires ont été établies lors de la mise au point de cette synthèse [6] (Annexe A).

3.1.3. Autocombustion

L'autocombustion du gel séché est assurée par la présence conjointe d'un oxydant (nitrate) et d'un réducteur (HPMC) [3]. Sous l'effet d'un apport énergétique suffisant, ces deux composés réagissent spontanément et mènent à une libération brutale de la température qui conduit à l'autocombustion du gel lyophilisé. Néanmoins, cette réaction n'est complète que lorsque l'eau a totalement été éliminée lors de l'étape de lyophilisation.

3.1.4. Calcination

Une étape ultérieure de calcination permet d'éliminer les résidus carbonés et de former le composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Dans le cadre de ce travail, différents intermédiaires ont été étudiés pour suivre l'évolution de la formation du composé.

3.2. Mode opératoire

La méthode consiste à mélanger 160 ml d'un gel aqueux formé à l'aide de HPMC (Methocel® K4M, Colorcon) avec 40 ml d'une solution aqueuse cationique pour obtenir 4 g de composé.

Le gel lyophilisé est obtenu après 96 h de séchage. Le « cryo-gel » est blanc avec l'apparence d'une structure en éponge (Figure 3 - 4). Celui-ci est broyé manuellement avant de subir le traitement thermique (synthèse nommée LTO-A).



Figure 3 - 4 : Photographies d'un gel obtenu après lyophilisation.

La procédure de préparation de la solution de précurseurs du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et les différentes étapes liées au procédé sont reprises à la Figure 3 - 5.

Pour accroître l'intensité de l'autocombustion, et ainsi déterminer son influence sur les caractéristiques physico-chimiques des poudres obtenues, nous avons additionné une quantité supplémentaire de nitrate d'ammonium dans la solution cationique de départ (synthèse nommée LTO-B).

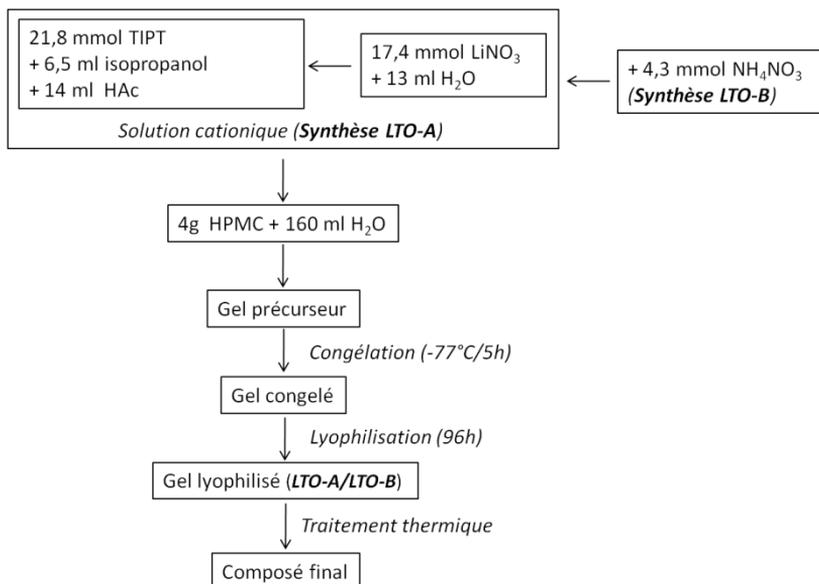


Figure 3 - 5 : Schéma détaillé des deux procédures (A et B) de préparation de la solution précurseur destinée à la synthèse du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ par le procédé GLA.

3.3. Caractérisations des précurseurs des composés LTO-A et B

3.3.1. Autocombustion

Lorsque les gels lyophilisés LTO-A et B (Figure 3 - 6 a et c) sont placés dans une étuve préchauffée à 200°C, l'autocombustion démarre pour les deux compositions au même moment (environ 10 minutes) (Figure 3 - 6 b et d). Dans le cas du composé LTO-A, la combustion a lieu durant 50 secondes par propagation d'un front de combustion rouge accompagné d'un dégagement de fumée. Pour le composé LTO-B, l'autocombustion est instantanée, l'ensemble de l'échantillon devient noir avec une libération des gaz produits soudaine et plus violente, éjectant une partie de l'échantillon hors du creuset. Ce comportement est à mettre en relation avec le contenu plus important en NH_4NO_3 (oxydant) de la poudre LTO-B.

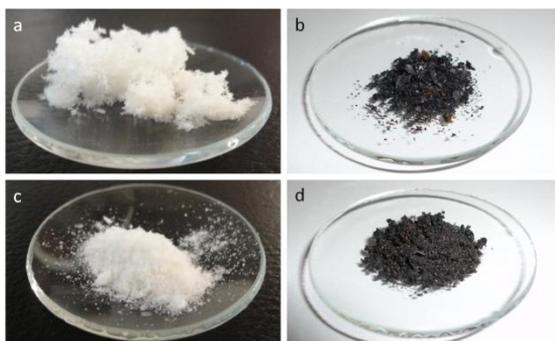


Figure 3 - 6 : Photographies avant autocombustion des gels LTO-A (a) et LTO-B (c), et après autocombustion des gels LTO-A (b) et LTO-B (d).

De manière à investiguer le processus d'autocombustion, une analyse thermique couplée à l'analyse des gaz de combustion par spectrométrie de masse est réalisée pour chacun des échantillons des précurseurs. En parallèle, ces analyses ont également permis d'optimiser le cycle thermique de l'étape de calcination.

La Figure 3 - 7 montre que la masse résiduelle de l'échantillon LTO-A après autocombustion est de 28%. Cette valeur est en bon accord avec la masse résiduelle de 26% obtenue par calcul en considérant les trois étapes suivantes :

1. Hydrolyse de l'isopropoxyde de titane en solution partiellement aqueuse

$$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ti}(\text{OH})_4 + 4 \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} ;$$
2. Elimination de l'isopropanol, de l'acide acétique et de l'eau durant l'étape de lyophilisation ;
3. Décomposition des nitrates et de l'hydroxypropylméthyl cellulose durant l'autocombustion.

Dans le cas du composé LTO-A, les courbes thermogravimétrique (TG), différentielle thermique (DSC) et les signaux de rapport m/Z de 18 (H_2O), 30 (NO) et 44 (CO_2) en fonction de la température sont présentés à la Figure 3 - 7 (Annexe A). L'analyse thermogravimétrique du gel lyophilisé montre que la dégradation a principalement lieu entre 150 et 500°C. Cette étape comprend notamment la décomposition du HPMC [1;7]. La courbe de perte de masse peut être divisée en 5 régions selon les points d'inflexion de la courbe. Sous 140°C (région I), la perte de masse est associée au signal MS de rapport m/Z valant 18 et est due à l'évaporation endothermique de l'eau adsorbée sur l'échantillon. La majeure partie de la perte de masse a lieu entre 140°C et 340°C (région II et III) où les signaux MS de rapport m/Z de 30 et 44 apparaissent également. Cela correspond à la décomposition des nitrates (pic exothermique DSC centré à 170°C) accompagnée par l'oxydation progressive des groupements organiques. La décomposition des groupements organiques est exothermique et continue dans la région IV (340°C-440°C) et est complète sous 600°C (région V, 440°C-600°C).

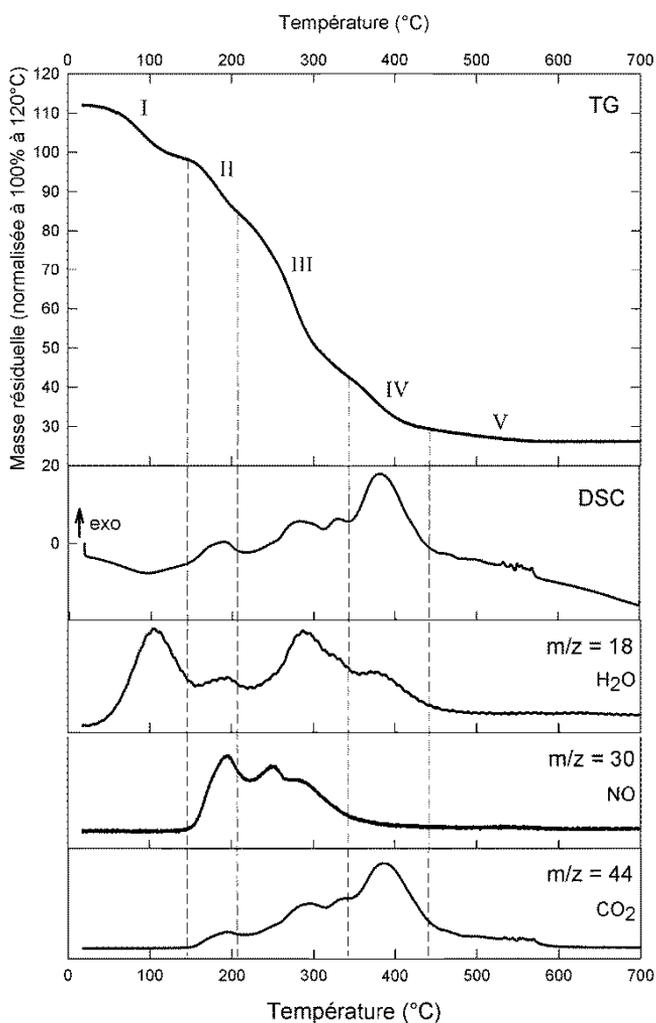


Figure 3 - 7 : Analyses thermogravimétrique, différentielle thermique et spectrométrie de l'échantillon LTO-A sans nitrate d'ammonium, préparés depuis le procédé de synthèse GLA.

Le gel lyophilisé LTO-B n'a pas été mesuré par TG/DSC couplées à la spectrométrie de masse à cause des risques d'éjection de la poudre hors du creuset lors de l'autocombustion. Les informations concernant la perte de masse ont été obtenues par analyses TG/DSC simples. Elles sont présentées à la Figure 3 - 8 et sont annotées en utilisant la même nomenclature que pour la Figure 3 - 7. Contrairement à l'échantillon LTO-A, les pertes de masses associées aux régions III et IV pour l'échantillon LTO-B sont décalées vers des températures plus faibles. La perte de masse de la région III se confond avec celle de la région II et une augmentation marquée du pic exothermique à 170°C est observée. Par extrapolation avec les informations obtenues par les signaux MS de l'échantillon LTO-A, ce pic exothermique correspond à la décomposition des nitrates et suggère que celle-ci a lieu simultanément avec l'oxydation de la

majorité du contenu organique. Cette interprétation est cohérente avec les résultats d'expériences d'autocombustion obtenus dans des conditions de synthèses réelles (cf. Figure 3 - 6).

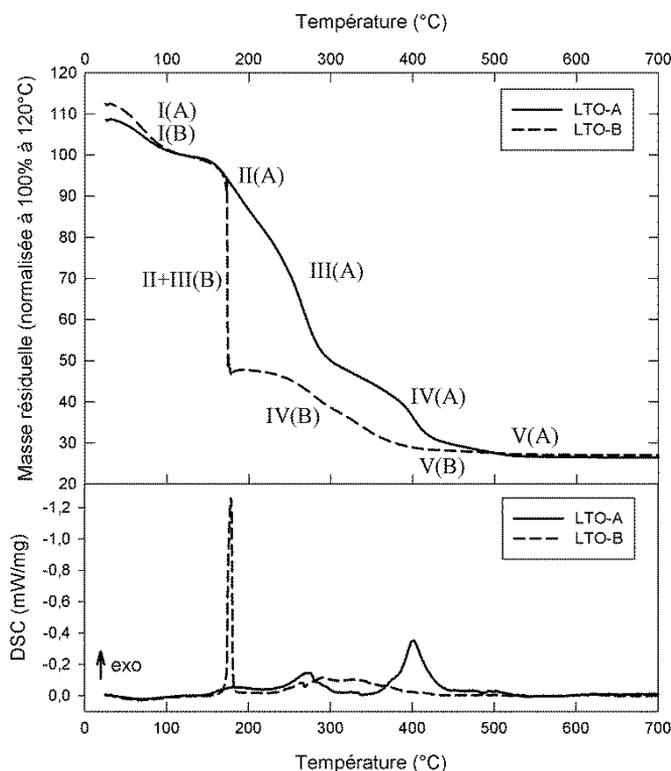


Figure 3 - 8 : Analyses thermogravimétrique et différentielle pour les gels lyophilisés LTO-A et B, réalisées sous air de 25 à 700°C, 5°C/min.

Au vu de ces courbes, il en découle que la rampe en température associée au traitement thermique doit être relativement lente jusqu'à la température de 400°C, puis une accélération de la vitesse du traitement thermique peut être envisagée.

3.3.2. Caractérisation microstructurale

La Figure 3 - 9 présente la microstructure des gels obtenus après lyophilisation et broyés manuellement pour les composés LTO-A et B (Annexe A). Les deux gels sont caractérisés par une structure aérée correspondant à l'état morphologique du gel après lyophilisation (Figure 3 - 4). Les parois sont denses et constituées de particules primaires nanométriques.

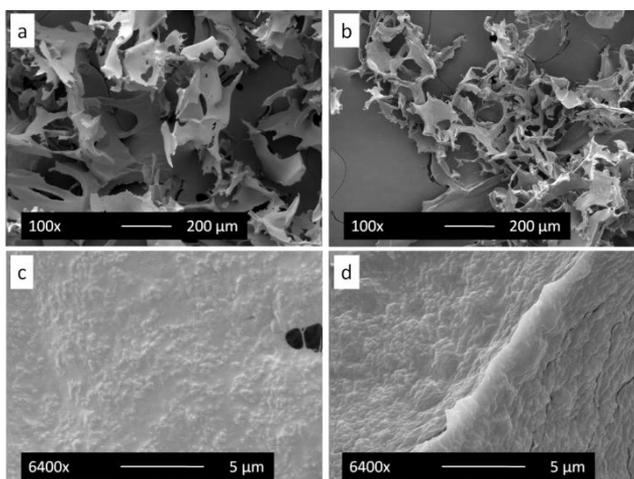


Figure 3 - 9 : Micrographies électroniques des gels obtenus après lyophilisation : LTO-A (a-c) et LTO-B (b-d) à différents grossissements.

3.4. Caractérisation des produits finaux

3.4.1. Caractérisation structurale

Pour suivre l'évolution structurale (Annexe A) des composés lors du traitement thermique, les poudres LTO-A et B ont été calcinées sous air respectivement à 400-600-700 et 800°C pendant 2h. La Figure 3 - 10 schématise le traitement thermique appliqué aux échantillons.

En effet, les analyses thermogravimétrique et différentielle thermique des composés LTO-A/B à 400°C indiquent que la quasi-totalité de l'HPMC s'est décomposée (Figure 3 - 7). A 600°C, il n'y a plus de perte de masse (Figure 3 - 7). La formation du composé dépend à ce moment de la mobilité des ions présents. De manière à déterminer la température de formation du composé, des prélèvements sont également effectués à 700 et 800°C. Afin de limiter autant que faire se peut la croissance des grains, le cycle thermique envisagé sur ces échantillons sera constitué de ces deux rampes croissantes de température (100 et 300°C/h) jusqu'à la température de calcination choisie, avec un palier de deux heures. La phase cristalline attendue est obtenue à 800°C (Figure 3 - 11) après 2h de traitement thermique, ce qui est une durée relativement courte pour la synthèse du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ en comparaison de celles renseignées dans la littérature [8].

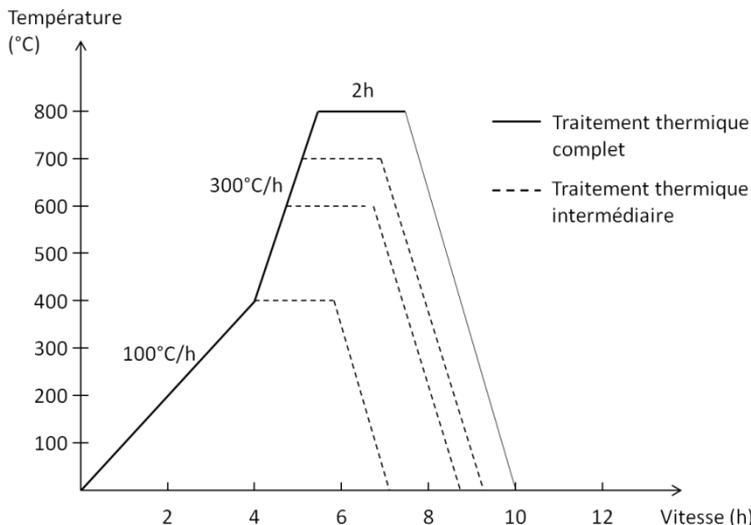


Figure 3 - 10 : Représentation schématique du cycle thermique appliqué sur les gels obtenus après lyophilisation.

Après autocombustion, les composés LTO-A/B sont amorphes. Les températures atteintes pendant l'autocombustion ne sont donc pas suffisamment élevées que pour permettre la formation de phases cristallines [9;10]. La température libérée lors de l'autocombustion n'est donc pas excessive, ce qui était un point clef de la synthèse (point 3.1.) [1]. La Figure 3 - 11 montre qu'après un traitement thermique à 400°C, la poudre LTO-A est toujours amorphe alors que la poudre LTO-B présente un début de cristallisation (phases TiO_2 anatase et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$). A 600°C, les phases TiO_2 , Li_2TiO_3 et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sont présentes dans les deux poudres. Le TiO_2 est cristallisé sous la forme anatase dans le cas de LTO-A ; et sous les formes anatase et rutile dans le cas LTO-B. La cristallisation de phases intermédiaires TiO_2 et Li_2TiO_3 durant la synthèse de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est fréquemment observée avec l'utilisation de l'isopropoxyde de titane car les intermédiaires réactionnels ont tendance à s'hydrolyser en formant de l'oxyde de titane [7;10]. Le pourcentage des différentes phases cristallines obtenues pour les composés LTO-A et B à 600°C (2h) a été estimé par analyse Rietveld (Figure 3 - 12). Les paramètres nécessaires tels à ces ajustements (paramètres de mailles, les positions atomiques et l'occupation atomique) sont reportés dans les références 04-009-5069 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), 04-009-2812 (Li_2TiO_3), 04-013-5313 (anatase) and 04-003-0648 (rutile) de la base de données PDF-4+ (International Center for Diffraction Data). Si la phase cristalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ croît avec l'augmentation de la température de calcination (400 à 600°C) pour les deux synthèses, nous pouvons également observer que l'intensité de l'autocombustion semble affecter la cristallisation. Ainsi, à 600°C, le composé LTO-A contient 24% de phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ contre 40% pour le composé LTO-B. Nous pouvons également constater une proportion plus importante de TiO_2 sous forme anatase dans la poudre LTO-B. A 700°C, les mêmes phases cristallographiques sont obtenues pour les composés LTO-A et B. Les deux composés sont formés à 80% par la phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. La phase TiO_2 se trouve uniquement sous forme rutile. A

800°C, la phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ atteint 95% pour le composé LTO-B, contre 89% pour le composé LTO-A. Les réflexions obtenues sont fines et intenses, ce qui nous renseigne sur le caractère particulièrement bien cristallisé des deux composés.

L'organisation aléatoire des éléments au sein de la matrice de HPMC induit la formation quasi simultanée des phases TiO_2 , Li_2TiO_3 et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Au cours du traitement thermique, le précurseur se décompose en formant des particules de TiO_2 qui réagissent directement avec le lithium présent. La diffusion du lithium au sein des particules de TiO_2 est lente et demande de l'énergie pour être complète, ce qui explique qu'il est difficile d'obtenir la phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ en-dessous de 800°C [11;12].

La différence obtenue entre les deux poudres LTO-A/B entre 400 et 600°C est due à l'énergie additionnelle conférée à l'échantillon LTO-B par le nitrate d'ammonium ajouté. Cependant, même si l'ajout de nitrate d'ammonium ne permet pas d'accélérer la réaction en formant la phase attendue à plus basse température, il semblerait que cet ajout permette d'accroître le taux de conversion.

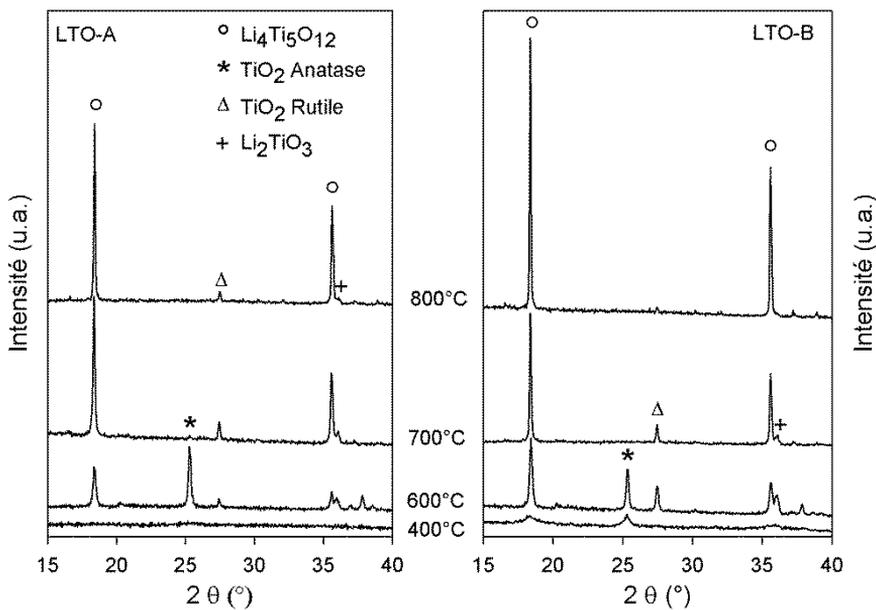


Figure 3 - 11 : Diffractogrammes X sur poudre des échantillons LTO-A et B calcinés à 400, 600, 700 et 800°C.

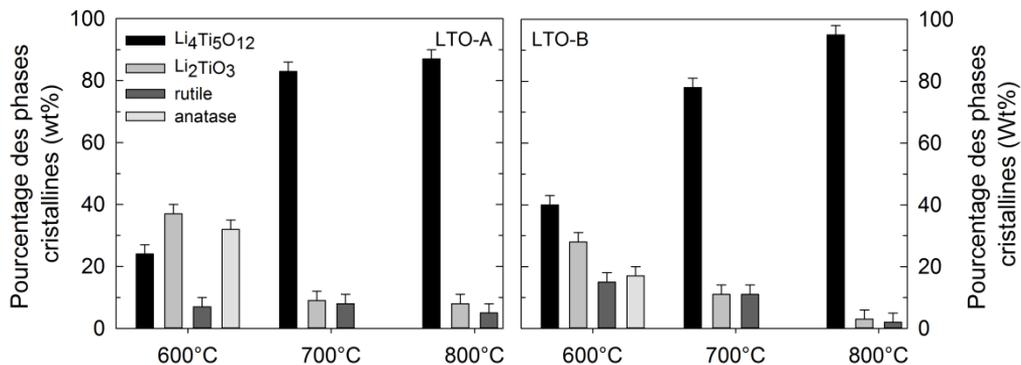


Figure 3 - 12 : Pourcentage des différentes phases cristallines estimées par analyse Rietveld (600-700-800°C/2h).

La diffraction des rayons X étant difficilement applicable pour le composé lyophilisé et le résidu d'autocombustion étant donné leur caractère amorphe, la spectroscopie infrarouge a été utilisée pour les caractériser. Ces spectres sont comparés à celui du produit final obtenu après un traitement thermique à 800°C pendant 2h. Les spectres enregistrés sont présentés à Figure 3 - 13. Les résultats étant tout à fait similaire entre le LTO-A et B, seuls ceux enregistrés pour le LTO-A sont présentés.

Une large bande d'absorption centrée sur 3430 cm^{-1} et une plus petite centrée sur 1634 cm^{-1} sont observables dans les différents intermédiaires mais pas dans le composé final. Ces bandes sont caractéristiques des liaisons O-H [13]. Elles peuvent être dues aux fonctions alcool du HPMC ou à de l'eau, la bande située à 1634 cm^{-1} étant typique de celle liée à la vibration de la liaison O-H de l'eau [14].

Dans le cas du gel lyophilisé, la bande d'absorption des groupements O-H centrée sur 3430 cm^{-1} est suffisamment large pour se superposer avec les bandes caractéristiques des liaisons C-H du HPMC comprises entre 3000 et 2800 cm^{-1} [10;13]. Dans ce même spectre, se trouve une bande fine et intense, se situant à 1383 cm^{-1} . Cette bande est caractéristique de la présence de groupements nitrate dans le gel [10;13]. Après autocombustion, cette bande n'apparaît plus, ce qui signifie que l'autocombustion permet l'élimination des nitrates présents.

Deux bandes d'absorption centrées sur 1560 et 1080 cm^{-1} peuvent être visualisées dans le gel lyophilisé (Figure 3 - 13). Celles-ci correspondent aux liaisons C-O provenant des groupements carboxyliques. Après autocombustion, des bandes d'absorption supplémentaires correspondant à l'ion carbonate sont présentes dans le spectre infrarouge [14;15]. Le groupement CO_2 est un acide faible de Lewis. Il interagit avec des sites comprenant des groupes OH ou avec des ions se trouvant à la surface d'oxydes métalliques (dans notre cas de titane et de lithium) [11;15]. Les espèces provenant de l'adsorption du CO_2 sur les oxydes métalliques ont été identifiées dans la littérature comme étant des groupements carbonates,

bicarbonates et des groupes carboxylates. Ainsi, Gu et al. [15], indiquent que la bande à 1430 cm^{-1} est attribuée au groupement carbonate monodenté tandis que la bande à 1580 cm^{-1} est attribuée au carbonate bidenté. Les bandes à 1670 et 1350 cm^{-1} sont dues aux groupements bicarbonates et les bandes à 1180 et 1560 cm^{-1} sont attribuées aux groupements carboxylates.

Les bandes d'absorption inférieures à 800 cm^{-1} correspondent principalement aux vibrations faisant intervenir les métaux et leurs oxygènes voisins [10;16]. Celles-ci peuvent être attribuées à la vibration de la liaison Ti-O.

Sur la base des spectres infrarouges, nous pouvons conclure que les nitrates et le HPMC ont été dégradés lors de l'étape d'autocombustion. Le rapport comburant-combustible est donc approprié.

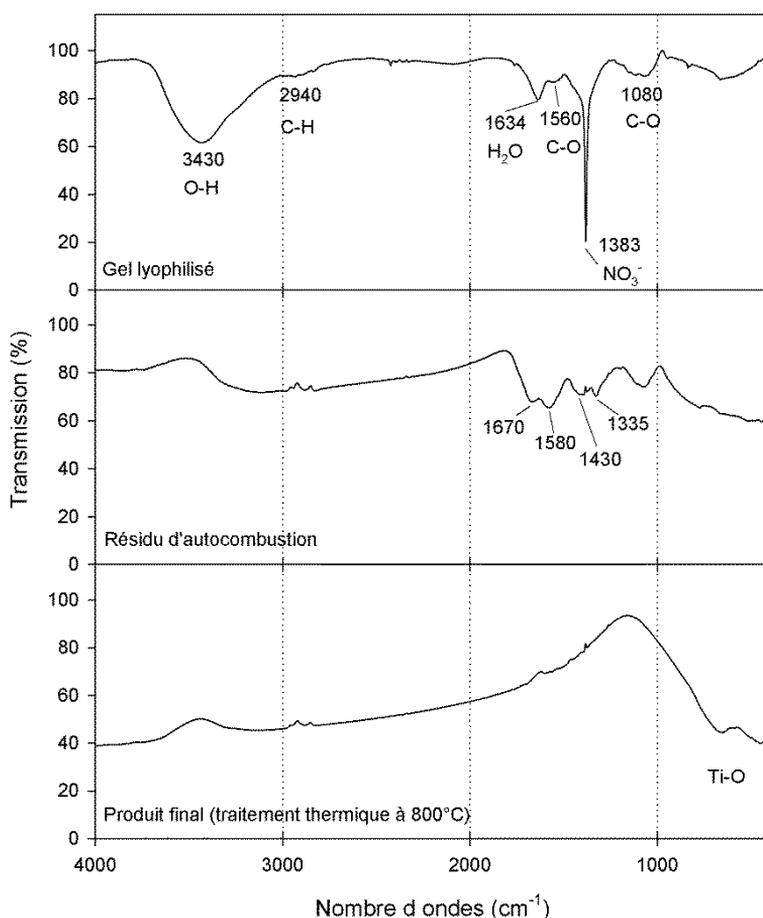


Figure 3-13 : Spectres infrarouges du composé LTO-A à différentes étapes du procédé GLA.

3.4.2. Caractérisation microstructurale

Les Figure 3 - 14 et Figure 3 - 15 montrent les micrographies électroniques des poudres LTO-A et B obtenues à différentes températures de calcination.

Après autocombustion des deux gels, nous pouvons observer que la structure aérée des gels lyophilisés est conservée dans les deux cas.

Pour le composé LTO-A, les parois de la structure sont constituées d'amas de particules primaires nanométriques et de résidus organiques. L'analyse par diffraction des rayons X (point 4.1.1.) nous renseigne que les particules primaires observées sont amorphes après autocombustion. Dans le cas du composé LTO-B, il n'apparaît plus de résidus organiques à la surface du matériau. Des amas de particules primaires nanométriques sont également présents mais on peut observer aussi des particules primaires submicroniques (0,5 μm). Ces observations confirment un état d'avancement de la réaction plus important pour la poudre LTO-B. Ceci est dû à la quantité d'énergie supplémentaire libérée lors du processus d'autocombustion en raison de la présence du NH_4NO_3 .

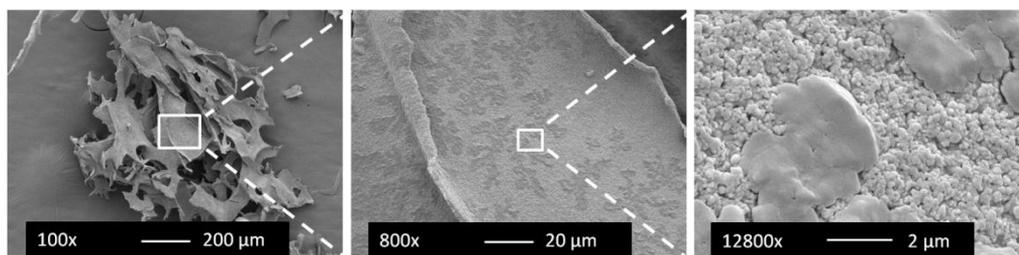


Figure 3 - 14 : LTO-A après autocombustion

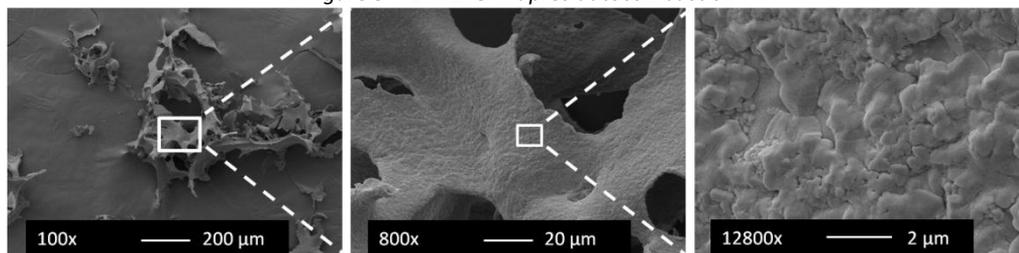


Figure 3 - 15 : LTO-B après autocombustion

A 400°C, pour le composé LTO-A (Figure 3 - 16), nous observons une structure poreuse toujours composée de particules nanométriques. Ces observations attestent de l'élimination des résidus organiques qui créent une porosité résiduelle. Sur l'agrandissement, se trouvent deux zones comprenant des particules de tailles différentes. La zone 1 est composée de particules d'environ 0,1-0,2 μm et la zone 2 serait constituée de petites cristallites prises dans le sol [17]. Ce phénomène peut être lié aux conditions opératoires de la synthèse. En effet,

lorsque l'isopropoxyde de titane est mis en présence d'eau, son hydrolyse peut conduire soit à des particules de TiO_2 amorphes ou cristallines selon les conditions choisies, résultant de la formation de clusters de titane (polyoxoalcoxydes) suggérée comme cristallite primaire [18]. Les clusters de TiO_2 servent de centre de nucléation pour la croissance des nanocristallites sous forme anatase [18]. La précipitation (formation du gel) plus ou moins rapide a lieu après une période d'induction qui dépend des conditions de synthèse, au cours de laquelle se déroule une croissance lente des cristallites [19]. Simonsen et al. [19] montrent qu'à $\text{pH} = 3$ (proche de nos conditions de synthèse), les particules obtenues à partir d'isopropoxyde de titane en solution ont une taille de l'ordre de 3 nm après 48h. A ce pH , le faible taux de polycondensation permet d'obtenir un sol et non un gel. Le pH n'influencerait pas la formation des clusters mais influencerait le taux d'agglomération de ceux-ci, et donc la formation plus ou moins rapide de particules de TiO_2 . Par conséquent, des résidus de sol constitués de cristallites co-existent avec des particules de TiO_2 de croissance plus avancée [17].

De plus, la croissance des cristallites est contrôlée par les processus à l'interface particules/solution. Il a été montré que les particules de TiO_2 obtenues à partir d'isopropoxyde de titane cristallisent facilement sous forme anatase [19], ce qui est le cas de notre synthèse. Simonsen et al. expliquent également que les particules synthétisées à partir d'une solution à $\text{pH} 3$ et calcinées à 400°C contiendraient encore du carbone originaire des groupements alkoxy. Ce carbone serait piégé à l'intérieur des particules, ce qui ralentirait la cristallisation du composé [19], d'où l'apparition des pics de diffraction après 400°C . Dans notre cas, l'élimination des solvants (eau-isopropanol) par lyophilisation permet la précipitation de phases amorphes. La rétention de groupements organiques (avant calcination) peut contribuer au retard de la formation d'un réseau anatase ordonné. Les particules montrent une croissance significative lors du changement de phase anatase vers rutile qui a lieu, ce qui concorde avec le diffractogramme de rayons X au alentour de 600°C (Figure 3 - 11). Après 600°C , on peut observer le mécanisme de croissance des grains (apparition d'une géométrie polyédrique) dont la taille augmente avec la température, celle-ci étant inférieure au micromètre pour les particules primaires. Un frittage ne semble pas avoir eu lieu, les particules ne sont pas « soudées » entre-elles car il est possible d'observer une porosité dans la masse de particules.

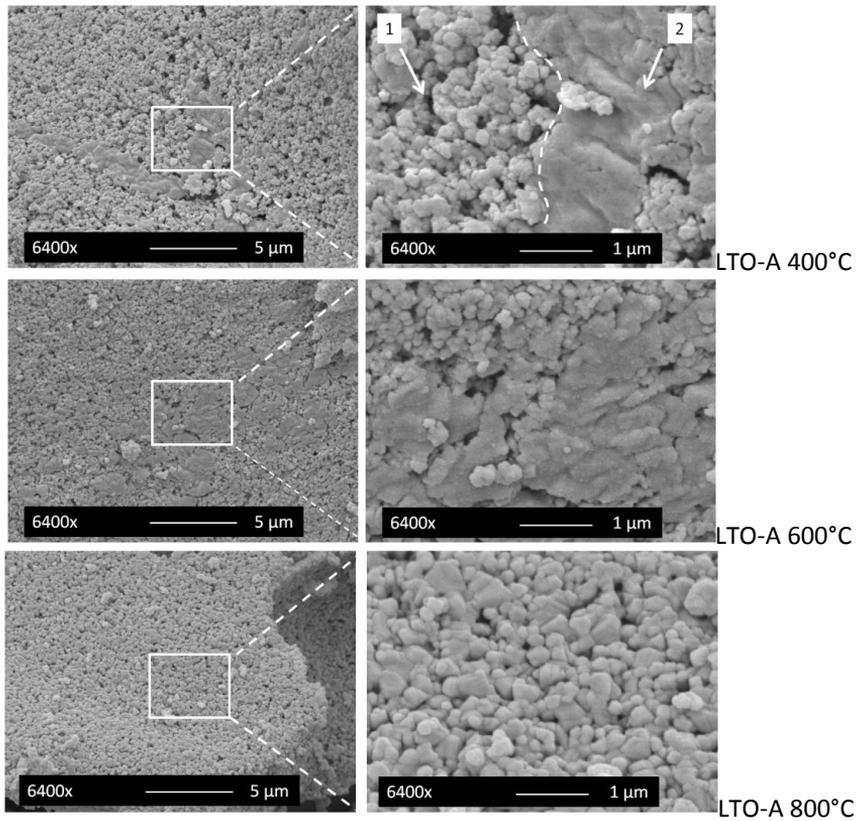


Figure 3 - 16 : LTO-A après traitement thermique à 400, 600 et 800°C.

Les mêmes observations peuvent être réalisées pour le composé LTO-B (Figure 3 - 17). A 400°C, il y a deux zones avec des tailles de particules différentes, les particules les plus grandes allant jusque 0,4 μm . A 600°C, les résidus de sol semblent moins important que pour le composé LTO-A, ce qui témoigne d'un état d'avancement de la réaction plus important (en accord avec le diffractogramme des rayons X (Figure 3 - 11)). Dès 600°C, une croissance des grains est observée. Ce phénomène, lié à l'apparition plus rapide de la phase rutile observée en diffraction des rayons X, peut résulter de larges cristallites métastables qui croissent plus rapidement [17]. Cela est particulièrement visible pour la poudre à 800°C qui présente une microstructure composée de grains polyédriques de géométrie variable et dont la taille des grains est plus importante ($\sim 1 \mu\text{m}$) que dans le cas du LTO-A. La réduction de la porosité ouverte et la croissance des grains attestent d'un début de frittage du composé LTO-B calciné à 800°C. Ces observations confirment un état d'avancement de la réaction plus marqué pour LTO-B que LTO-A. Celles-ci sont cohérentes avec les résultats obtenus en diffraction des rayons X indiquant une intensité des réflexions de diffraction plus importante dans le cas de la poudre LTO-B et donc une meilleure cristallinité.

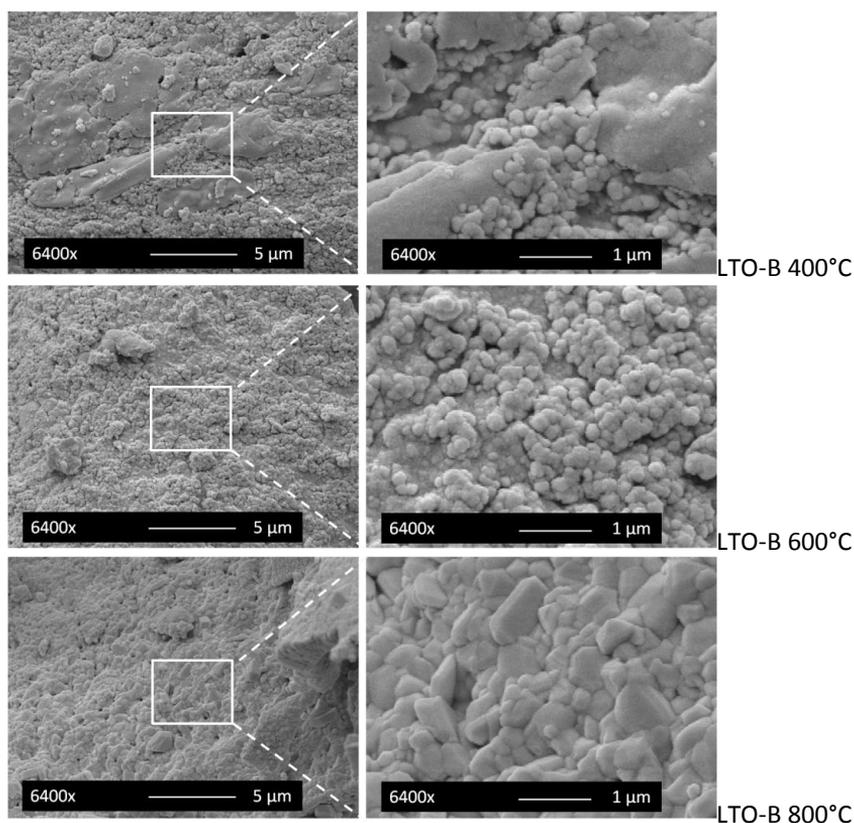


Figure 3 - 17 : LTO-B après traitement thermique à 400, 600 et 800°C.

3.4.3. Caractérisation granulométrique

Afin de déterminer la distribution en taille des particules de LTO calcinées à 800°C, nous avons réalisé une analyse granulométrique en voie humide des deux poudres (Annexe A). Cette technique d'analyse est complémentaire à la microscopie électronique à balayage. La microscopie électronique permet d'observer directement la morphologie des grains et l'assemblage des particules primaires mais ne permet pas de déterminer la taille des agglomérats et d'établir une distribution statistique en taille de particules. À partir des résultats obtenus, il est possible de caractériser le degré de cohésion des poudres [20].

Nous observons que les distributions en taille des particules avant broyage sont relativement larges dans les deux cas (2,2 et 2,8 pour LTO-A et B) et elles sont comprises entre 2 μm et 300 μm (Figure 3 - 18). Cette large distribution en taille des particules confirme la présence d'agglomérats de grandes tailles dans la poudre ($d(0,5) = 66,6 \mu\text{m}$ pour LTO-A et $60,8 \mu\text{m}$ pour LTO-B) qui proviennent de l'étape de traitement thermique (Figure 3 - 16). Cette

agglomération provoque une réduction de la surface d'échange, ce qui peut diminuer la mobilité du lithium et l'homogénéité du milieu.

Ces résultats, ainsi que les micrographies électroniques (point 4.4.3.), ne sont cependant pas représentatifs de la distribution en taille des particules durant les tests électrochimiques. Pour réaliser les mesures électrochimiques, la poudre doit être au préalable mélangée à du noir de carbone et du PVDF (section 4.6.). L'ensemble est homogénéisé par un broyage manuel suivi d'une homogénéisation mécanique. De manière à être cohérent, les composés LTO-A et B ont donc été homogénéisés suivant ce mode opératoire sans noir de carbone et de PVDF (nouvelle dénomination : LTO-A-H et LTO-B-H). Les composés ont été ensuite analysés par granulométrie laser pour déterminer l'effet de l'homogénéisation sur la distribution en taille des particules.

L'homogénéisation des poudres par un broyage manuel réduit la taille des agglomérats (Tableau 3 - 1) et déplace les distributions caractérisées par une valeur de span élevée. En particulier, dans le cas du composé LTO-A, le broyage manuel de la poudre fait apparaître une courbe de type bimodale (les deux sommets sont centrés sur 1 et 10 μm), ce qui montre que la proportion de particules de taille inférieure a augmenté. En considérant les micrographies électroniques (point 4.4.3.), les distributions peuvent être associées à des agglomérats de taille importante. Le broyage manuel permet donc de rompre les liens interparticulaires les plus faibles et de conduire à des agglomérats de plus petites tailles. Cependant, la distribution associée à chacun des composés reste, malgré tout, relativement large (span de 2,8 pour LTO-A-H et 3,3 pour LTO-B-H). Il est dès lors envisagé de broyer mécaniquement les poudres de manière à diminuer encore la taille des agglomérats afin d'accroître la surface de travail du matériau actif et d'améliorer ses propriétés.

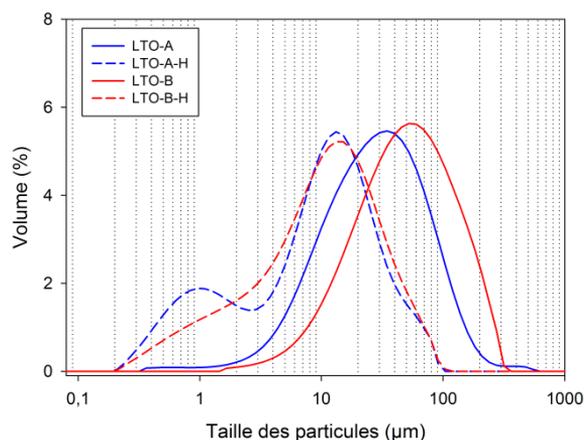


Figure 3 - 18 : Distributions en taille des particules des poudres calcinées à 800°C (a) sans broyage (LTO-A/B), (b) après broyage selon le procédé de préparation électrochimique (LTO-A-H/B-H).

Tableau 3 - 1 : Données numériques obtenues par les analyses par granulométrie à diffusion laser

	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)	Span
LTO-A	16,5	66,6	160,7	2,2
LTO-A-H	0,8	10,1	28,6	2,8
LTO-B	16,3	60,8	188,2	2,8
LTO-B-H	1,5	11,4	39,1	3,3

3.5. Etude du broyage des poudres

Afin d'étudier l'effet de la taille des particules sur les propriétés électrochimiques du composé synthétisé, nous avons réalisé une étude du broyage des poudres calcinées (5, 15 et 60 minutes). En effet, l'intercalation-désintercalation électrochimique dépend du taux de diffusion de l'ion à intercaler. Des grains plus petits peuvent diminuer le chemin de diffusion des ions Li^+ mais, également, augmenter la surface spécifique de chaque particule et donc le rapport surface/volume, lequel favorise le contact entre l'électrolyte et l'électrode [21;22].

Cette étude a été menée sur les poudres LTO-A/B calcinées à 800°C/2h. Des prélèvements de poudres ont été réalisés à différents temps du broyage. Pour faire la distinction entre les poudres précédentes et celles concernant cette étude de broyage mécanique, les poudres broyées sont nommées LTO-A-broyage et LTO-B-broyage. Les broyages ont été effectués à 200 rpm avec une suspension de 7,5% en masse de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dans l'isopropanol.

La Figure 3 - 19 présente l'évolution des courbes de distribution en taille des particules en fonction du temps de broyage. Nous observons que le broyage des poudres LTO-A/B pendant 1 h permet de resserrer la distribution en taille des particules et de réduire de façon considérable la taille des particules (Tableau 3 - 2). Ces poudres sont donc constituées en partie, après synthèse, d'agrégats mous de grandes dimensions pouvant être désagrégés. Les poudres LTO-A-broyage et B-broyage présentent donc une distribution en taille submicronique avec une distribution monomodale pour LTO-A-broyage et bimodal dans le cas de LTO-B-broyage. Cet épaulement de la courbe centré sur 6 μm dans le cas de LTO-B-broyage, montre que le composé est constitué en partie de particules de plus grandes tailles (plusieurs μm) difficiles à casser. Ces résultats sont cohérents avec les observations réalisées en microscopie électronique (section 4.4.3.). Nous pouvons également observer que la courbe de distribution en taille obtenue pour le composé LTO-A après 5 minutes de broyage est proche de celle obtenue pour le composé LTO-B après 15 minutes de broyage. Le temps nécessaire pour atteindre une distribution en taille de particules équivalente pour les deux composés est donc plus long pour le composé LTO-B. Ceci est à mettre en relation avec la taille plus importante

des particules observée dans le cas du composé LTO-B lors du traitement thermique (Figure 3 - 17 et Figure 3 - 21).

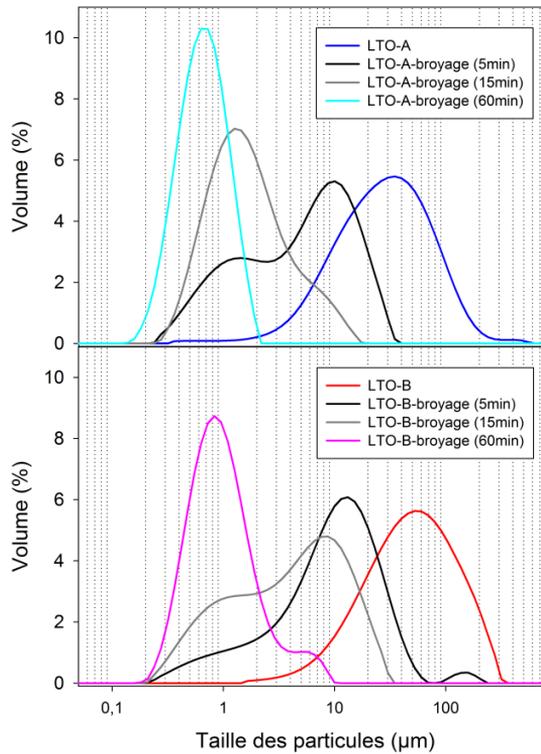


Figure 3 - 19 : Distributions en taille des particules des poudres LTO-A et B calcinées à 800°C/2h en fonction du temps de broyage : 0-5-15-60 minutes.

La Figure 3 - 20 reprend les résultats granulométriques obtenus pour les poudres LTO-A et B avant broyage, après l'homogénéisation manuelle et après broyage mécanique. Cette figure permet de visualiser clairement l'évolution de la distribution en fonction du traitement appliqué aux poudres. Nous pouvons ainsi observer que l'homogénéisation manuelle permet de casser une partie des agrégats, le reste pouvant être brisé lors du broyage mécanique.

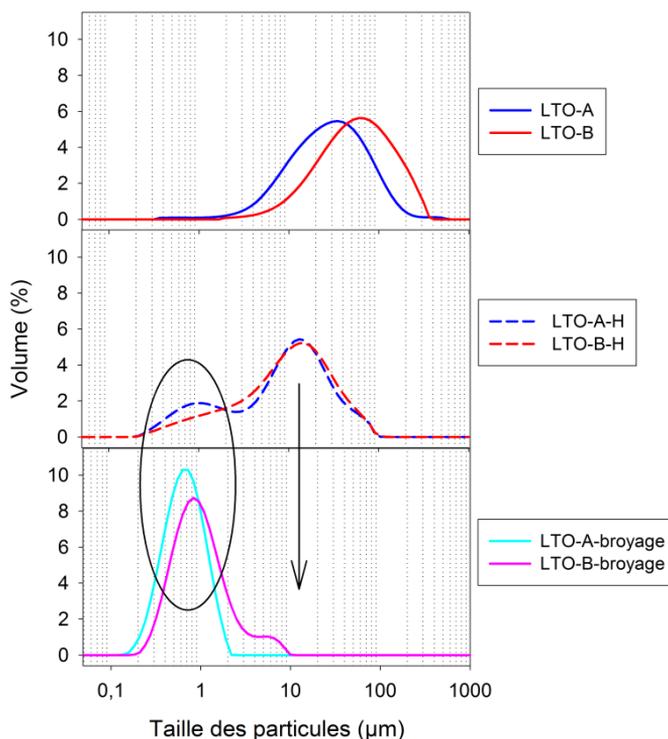


Figure 3 - 20 : Distributions en taille des particules des poudres calcinées à 800°C sans broyage (LTO-A/B), après homogénéisation manuelle (LTO-A-H/B-H) et après broyage mécanique de 60 minutes (LTO-A-broyage/B-broyage).

Tableau 3 - 2 : Données numériques obtenues par les analyses par granulométrie à diffusion laser

	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)	Span
LTO-A	16,5	66,6	160,7	2,2
LTO-A-H	0,8	10,1	28,6	2,8
LTO-A-broyage	0,3	0,7	1,3	1,4
LTO-B	16,3	60,8	188,2	2,8
LTO-B-H	1,5	11,4	39,1	3,3
LTO-B-broyage	0,5	0,9	2,6	2,2

En parallèle du suivi granulométrique, les modifications microstructurales ont également été analysées par microscopie électronique (Figure 3 - 21). Le degré d'agglomération des particules, ainsi que la taille des particules diminuent après l'homogénéisation manuelle et plus encore après broyage mécanique. Il est également possible de confirmer que des tailles sub-microniques ont été atteintes pour les deux composés après le broyage.

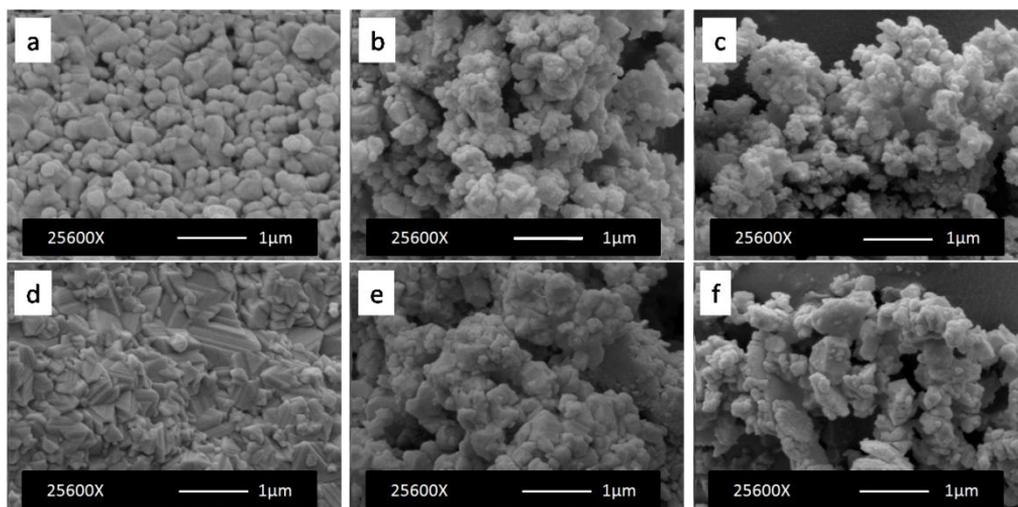


Figure 3 - 21 : Micrographies électroniques à balayage des poudres (a) LTO-A, (b) LTO-A-H, (c) LTO-A-broyage, (d) LTO-B, (e) LTO-B-H et (f) LTO-B-broyage (grossissement 25600x).

Afin de vérifier le degré de cristallinité des poudres après broyage [23], celles-ci ont été analysées par diffraction des rayons X.

Les poudres ne montrent pas de modification de leur composition lors du broyage (Figure 3 - 22). Un zoom centré sur la raie de diffraction la plus intense confirme qu'il n'y a pas de déplacement de cette raie après broyage pour les deux poudres. La maille cristalline reste donc inchangée, ce qui confirme qu'il n'y a pas de perte de lithium au cours du broyage.

La largeur à mi-hauteur des réflexions augmente légèrement avec la durée de broyage. La diminution de la taille des particules constituant le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ au cours du broyage est vraisemblablement en partie à l'origine de l'augmentation de la largeur à mi-hauteur des réflexions. Quant à l'intensité, elle diminue après le broyage, ce qui semble indiquer une perte de la cristallinité des particules au cours du broyage.

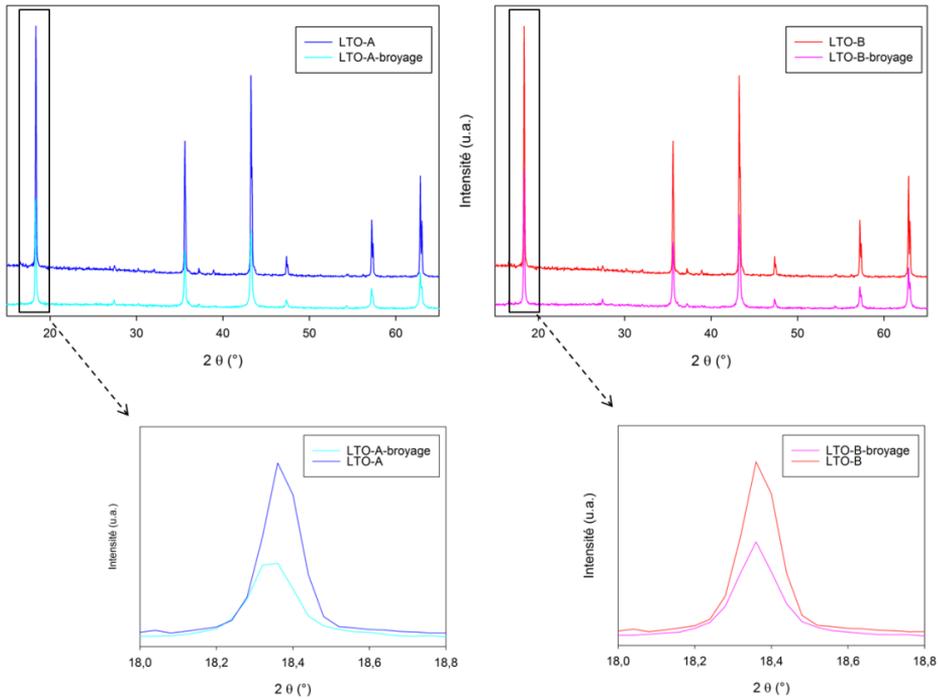


Figure 3 - 22 : Diffractogrammes aux rayons X réalisés sur les composés LTO-A/B avant et après broyage (1h).

3.6. Caractérisations électrochimiques

Cette section examine les différentes facettes du comportement électrochimiques des poudres broyées et non broyées synthétisées par la technique GLA (Annexe A).

Les courbes de décharge (Figure 3 -23) présentent pour le composé LTO-A-H une capacité initiale en C/4 de 161 mAh/g, ce qui représente 92% de la capacité théorique du matériau (175 mAh/g [24]). Pour le composé LTO-B-H, la capacité initiale est plus faible avec 143 mAh/g. Toutefois, ces valeurs augmentent si elles sont normalisées par rapport au contenu réel de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, qui a été déterminé lors de l'analyse par rayons X (Cf. section 3.4.1.). La capacité obtenue en tenant compte des proportions de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ lors de la première décharge est alors de 185 et 150 mAh/g pour les composés LTO-A-H et LTO-B-H respectivement. La capacité du composé LTO-A-H dépasse la valeur de la capacité théorique. Ce résultat suggère que la phase de TiO_2 sous forme rutile présente dans ce composé peut également insérer des ions Li^+ [25]. Ce phénomène ne concernerait que la couche superficielle des grains de TiO_2 [26]. L'origine de la différence de capacité entre les deux composés LTO-A-H/B-H peut être expliquée par la microstructure des composés. Comme observé en diffraction des rayons X et microscopie

électronique, (points 3.4.1 et 3.4.3.), le frittage des particules est plus avancé dans le cas du composé LTO-B, où les grains sont de tailles plus importantes. Les ions Li^+ diffusent lentement au sein de ces particules. Or plus les grains sont de tailles importantes, plus la distance à parcourir au sein du matériau est grande et moins il y a de surface accessible aux ions Li^+ .

Les poudres LTO-A-broyage/B-broyage dévoilent de moins bons résultats avec une capacité de décharge initiale de 140 et 130 mAh/g malgré une augmentation de la surface spécifique de la poudre. Ce comportement peut être dû à une amorphisation en surface des particules [23] durant le broyage, diminuant probablement la cinétique d'intercalation des ions Li^+ au sein des particules. Ceci indique qu'une étape supplémentaire de broyage pour diminuer la taille des particules semble être un inconvénient car elle ne permet pas forcément d'améliorer les performances électrochimiques d'un composé. La synthèse GLA forme des particules regroupées en agglomérats de grandes tailles mais suffisamment poreux pour permettre à l'électrolyte de s'infiltrer et rentrer en contact avec les particules constitutives du composé. Cette étude montre donc qu'une synthèse avec une autocombustion douce permet de diminuer le frittage et donc d'obtenir des particules moins denses, ce qui influence les performances électrochimiques du composé.

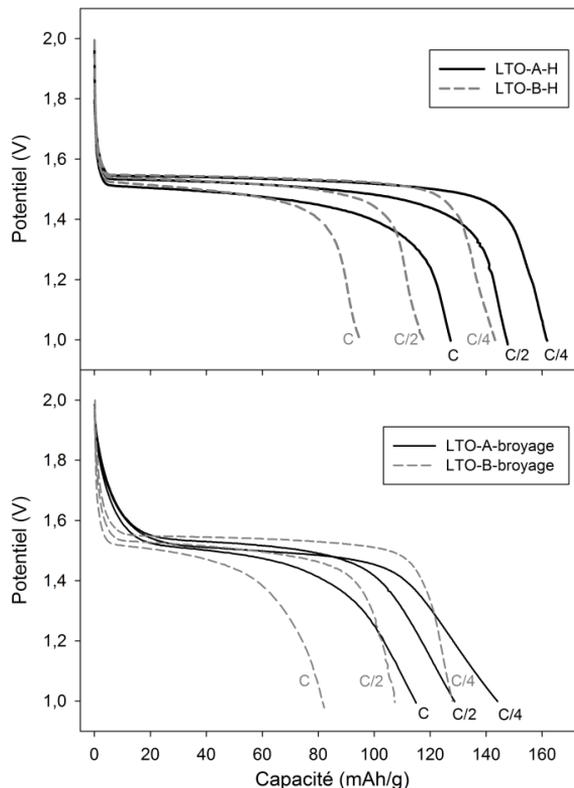


Figure 3 -23 : Courbes de décharge initiale pour les composés (a) LTO-A-H/B-H et (b) LTO-A-broyage/B-broyage, à différentes vitesses (C/4, C/2, C) dans un domaine de potentiel compris de 2 à 1V.

On peut également observer que le profil des courbes de potentiel du composé LTO-A-broyage est plus incurvé que pour le composé LTO-A-H mais également que le plateau diminue avec le broyage, et qui s'accompagne dans ce cas-ci d'une perte de capacité. Le profil des courbes de potentiel qui présente un plateau plat est typique des composés cristallisés qui lors de l'insertion de lithium sont caractérisées par la coexistence de deux phases, une phase pauvre en lithium ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) et une phase riche ($\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$). Ce profil de courbe incurvée observé après broyage serait dû à l'existence d'une solution solide, zone où la phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ formerait $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($0 < x < 3$) avant de se transformer en la phase $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, et de même après le plateau avec une phase de type $\text{Li}_{7+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Ce comportement est régulièrement observé lorsque la taille des particules diminue [23;27], ce qui est cohérent avec les observations réalisées par microscopie électronique et par granulométrie qui indiquent que la taille des particules entre le composé LTO-A-homogénéisation et LTO-A-broyage a, effectivement, été réduite. Ce phénomène est également observé entre les composés LTO-B-H et broyage, même si le phénomène est moins marqué.

La Figure 3 -24 présente la tenue au cyclage à différentes vitesses pour chaque composé. Les valeurs de capacité obtenues restent relativement constantes en fonction de la vitesse appliquée, ce qui est essentiel en vue d'une utilisation du matériau sur une longue durée. Ceci nous indique également que les valeurs obtenues lors du premier cycle décharge/charge sont cohérentes. Comme attendu, plus la vitesse de cyclage augmente, plus la valeur de la capacité des deux composés (broyés et non broyés) diminue. Toutefois le pourcentage de perte de capacité de C/4 à C est beaucoup plus faible pour les composés LTO-A-H/B-H (23 et 21% respectivement) et que pour les composés LTO-A-broyage/B-broyage (34 et 29% respectivement), ce qui conforte l'hypothèse que la couche amorphe de surface formée après broyage affecte négativement la cinétique d'intercalation/désintercalation du lithium.

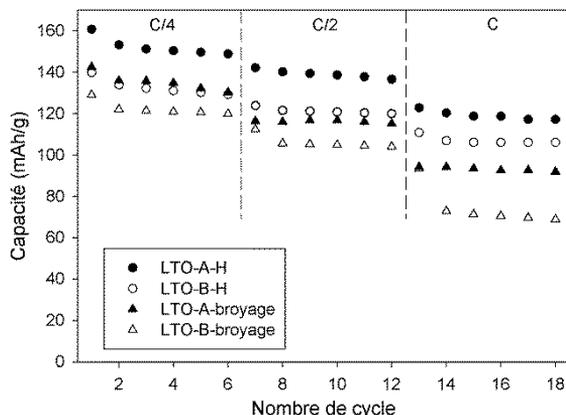


Figure 3 -24 : Tenue au cyclage à différentes vitesses (C/4, C/2, C) pour les composés LTO-A et B après homogénéisation et broyage.

La Figure 3 - 25 confirme la bonne tenue au cyclage des deux composés LTO-A-H et B-H jusqu'à 30 cycles.

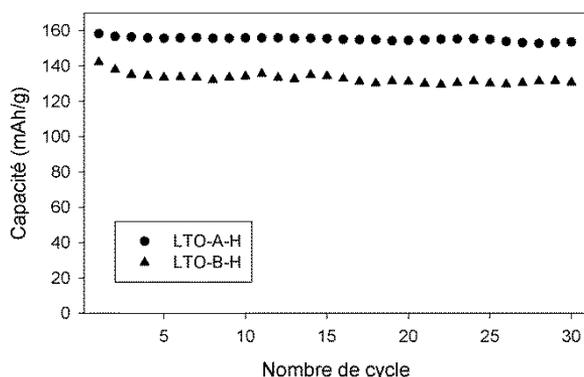


Figure 3 - 25 : Tenue au cyclage sur 30 cycles pour les composés LTO-A-H/B-H à une vitesse de C/4.

Cette étude a montré qu'une synthèse avec une autocombustion douce permet de conserver une poudre amorphe pour des températures plus élevées, de diminuer le frittage et donc d'obtenir des particules moins denses, ce qui tend à améliorer les performances électrochimiques du composé.

3.7. Conclusions

Le composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ a été synthétisé par une synthèse innovante faisant intervenir une étape de lyophilisation et une autocombustion. Le composé présente une capacité de 161 mAh/g avec une excellente tenue au cyclage. On obtient la phase pure à $800^\circ\text{C}/2\text{h}$. Ce résultat confirme une bonne homogénéisation du précurseur séché. L'ajout de nitrate d'ammonium réduit de 12% la capacité du composé, lié en partie à un taux d'agglomération plus important dû aux températures plus élevées atteintes lors de l'autocombustion.

L'évolution de la structure cristalline selon la température a montré que le cation Li^+ semble s'insérer dans la structure au fur et à mesure qu'elle se forme, en passant par une phase riche en lithium pour conduire à la formation de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

L'homogénéisation manuelle des composés permet une désagglomération des particules, ce qui permet d'atteindre 92% de la capacité théorique du composé (161 mAh/g). Au vu de ces résultats, un broyage des poudres n'est pas nécessaire pour accroître les performances du composé. En effet, cette étape conduit à une amorphisation superficielle des particules, ce qui réduit la capacité du matériau de 9 à 13%.

Le procédé GLA permet donc de contrôler la synthèse du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, ce qui permet d'obtenir un matériau offrant d'excellentes propriétés électrochimiques.

3.8. Bibliographie

- [1] K. Traina, M.C. Steil, J.P. Pirard, C. Henrist, A. Rulmont, R. Cloots, B. Vertruyen, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 3469-3474.
- [2] S. Bohic, P. Weiss, P. Roger, G. Daculsi, *J. Mater. Sci. - Mater. Med.* 12 (2001) 201-205.
- [3] E. Kienzle, I. Schrag, R. Butterwick, B. Opitz, *J. Anim. Physiol. a. Anim. Nutr.* 85 (2001) 148-157.
- [4] T. Yuan, K. Wang, R. Cai, R. Ran, Z. Shao, *J. Alloys Compd* 477 (2009) 665-672.
- [5] I.I. Ziderman, K.S. Gregorski, M. Friedman, *Thermochim. Acta*, 114 (1987) 109-114.
- [6] K. Traina, *Etudes des Mécanismes Structuraux et Microstructuraux lors de la Synthèse et Mise en Œuvre du Conducteur Anionique $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$* , Université de Liège, Thèse, 2007.
- [7] Y. Abe, E. Matsui, M. Senna, *J. Phys. Chem. Solids* 68 (2007) 681-686.
- [8] T. Yuan, R. Cai P. Gu, Z. Shao, *J. Power Sources* 195 (2010) 2883-2887.
- [9] Y. Bai, F. Wang, F. Wu, C. Wu, L.Y. Bao, *Electrochim. Acta* 54 (2008) 322-327.
- [10] M.R. Mohammadi, D.J. Fray, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 55 (2010) 19-35.
- [11] H.A. Mosqueda, C. Vazquez, P. Bosch, H. Pfeiffer, *Chem. Mater.* 18 (2006) 2307-2310.
- [12] H. Pfeiffer, J. Sanchez-Sanchez, A.L. Javier, *J. Nucl. Mater.* 280 (2000) 295-303.
- [13] R.A. Nyquist, *Interpreting infrared, Raman and nuclear magnetic resonance spectra*, 2001.
- [14] M.Q. Snyder, W.J. DeSisto, C.P. Tripp, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 9336-9341.
- [15] W. Gu, C.P. Tripp, *Langmuir* 22 (2006) 5748-5752.
- [16] M.W. Raja, S. Mahanty, M. Kundu, R.N. Basu, *J. Alloys Compd.* 468 (2009) 258-262.
- [17] D.A.H. Hanaor, I. Chironi, I. Karatchevtseva, G. Triani, C.C. Sorrell, *Adv. Appl. Ceram.* 111 (2012) 149-158.
- [18] Y. Sheng, L. Liang, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun, *Opt. Mater.* 30 (2008) 1310-1315.
- [19] M.E. Simonsen, E.G. Sjøgaard, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 53 (2010) 485-497.
- [20] J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger, *Pure Appl. Chem.* 66 (1994) 1739-58.
- [21] Y.-J. Hao, Q.-Y. Lai, J.-Z. Lu, D.-Q. Liu, X.-Y. Ji, *J. Alloys Compd.* 439 (2007) 330-336.
- [22] C. Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2000) 1-184.
- [23] J.W. Shin, J.H. Ryu, J. Jeong, D.H. Yoon, *J. Electroceram.* 28 (2012) 178-184.
- [24] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1431-5.
- [25] C.-T. Hsieh, I.L. Chen, Y.-R. Jiang, J.-Y. Lin, *Solid State Ionics* 201 (2011) 60-67.
- [26] T. Froschl, et al., *Chem Soc Rev* 41 (2012) 5313-60.
- [27] W.J.H. Borghols, M. Wagemaker, U. Lafont, E.M. Kelder, F.M. Mulder, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 17786-17792.

CHAPITRE IV

Séchage par atomisation

La première section de ce chapitre présente le principe de la méthode. Par la suite, le chapitre sera scindé en deux parties selon les appareils (de laboratoire et pilote) utilisés. Le mode opératoire adopté est exposé de façon détaillée pour les deux sections. Enfin, les observations expérimentales aux différents stades de la préparation du composé sont décrites et discutées en fonction des résultats des caractérisations et des informations disponibles dans la littérature.

Table des matières

4.1.	Principe de la méthode	77
4.2.	Fonctionnement du procédé de séchage par atomisation	79
4.2.1.	Atomisation du liquide en fines gouttelettes	79
4.2.2.	Séchage des gouttelettes.....	81
4.2.3.	Récupération de la poudre	84
4.3.	Relations propriétés et morphologie des particules	85
4.3.1.	Description morphologique	86
4.3.1.1.	Particules à composant unique	86
4.3.1.2.	Particules composites.....	87
4.3.2.	Résumé	89
4.4.	Atomiseur de laboratoire.....	91
4.4.1.	Mode opératoire et paramètres expérimentaux.....	91
4.4.2.	Caractérisations structurales	93
4.4.2.1.	Analyse thermogravimétrique.....	93
4.4.2.2.	Evolution structurale	96
4.4.3.	Caractérisations microstructurales	98
4.4.3.1.	Séchage par atomisation à 120°C	98
4.4.3.2.	Séchage par atomisation à 160°C	101
4.4.4.	Etude du broyage.....	103
4.4.5.	Caractérisations électrochimiques.....	105
4.4.6.	Conclusion.....	108
4.5.	Atomiseur pilote	110
4.5.1.	Mode opératoire et paramètres expérimentaux.....	110
4.5.1.1.	Voie aqueuse : Suspension aqueuse de précurseurs.....	110
4.5.1.2.	Voie organique : Solution éthanolique	111
A.	<i>Effet de la température de séchage</i>	111
B.	<i>Effet de la concentration</i>	112
4.5.1.3.	Résumé des protocoles expérimentaux	112
4.5.2.	Caractérisations structurales	113
4.5.3.	Caractérisations microstructurales	115
4.5.3.1.	Voie aqueuse : Suspension aqueuse de précurseurs.....	115
4.5.3.2.	Voie organique : Solution éthanolique : Effet de la température.....	119
4.5.3.3.	Voie organique : Solution éthanolique : Effet de la concentration.....	121
4.5.4.	Caractérisations électrochimiques.....	123
4.5.5.	Conclusion.....	127
4.6.	Bibliographie.....	128

CHAPITRE IV – Séchage par atomisation

4.1. Principe de la méthode

C'est au cours du 19^{ème} siècle que le procédé de séchage par atomisation a commencé à être utilisé pour l'obtention de produits solides. Le procédé s'est développé de manière significative dans les années 1920 dans les industries du lait et des lessives. La technique de séchage par atomisation est aujourd'hui largement employée en industrie, que ce soit pharmaceutique, chimique ou agroalimentaire. Le procédé permet d'élaborer des particules de différentes morphologies, obtenues avec un degré de pureté élevé et produites à partir de solutions peu coûteuses, d'une manière continue et rapide.

Le séchage par atomisation (spray-drying en anglais) permet de produire une poudre à partir d'un précurseur sous forme d'une solution, d'une suspension, d'une émulsion ou même d'une pâte à partir du moment où le précurseur peut être injecté dans le dispositif. Le principe de base (Figure 4 - 1) [1-2] consiste à pulvériser le précurseur, grâce à un atomiseur (tête de pulvérisation), sous forme de fines gouttelettes (~ 5 à 1000 μm) [3] dans une enceinte (chambre de séchage) parcourue par un flux d'air chaud.

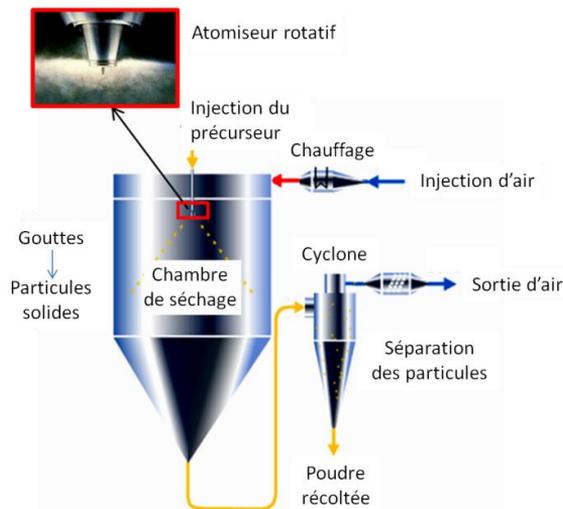


Figure 4 - 1 : Schéma du dispositif de séchage par atomisation.

Par la grande surface d'échange disponible de la goutte créée, l'évaporation du solvant est rapide (Figure 4 - 2). Le volume de celui-ci diminue augmentant la concentration du produit jusqu'à saturation et précipitation. Les particules solides formées sont entraînées par le flux d'air durant leur passage dans le dispositif et sont récupérées au moyen d'un cyclone en fin de parcours.

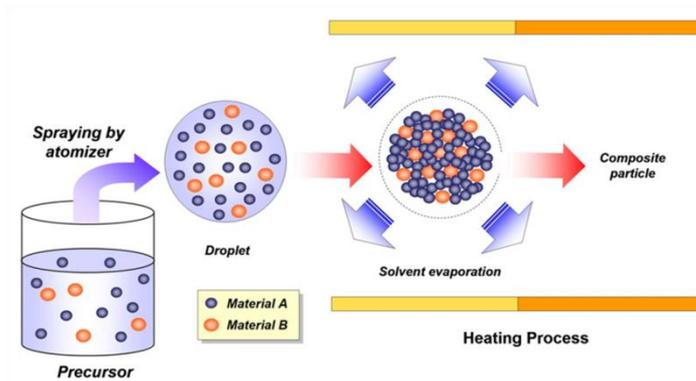


Figure 4 - 2 : Principe de la formation des particules lors du séchage par atomisation [2].

En modifiant les paramètres opératoires, il est possible de contrôler différentes propriétés du produit fini telles que la taille, la forme ou encore la porosité des particules. Ainsi, le séchage par atomisation permet d'obtenir en une seule étape une poudre par rapport à la plupart des méthodes de séchage (fours, lyophilisateurs, évaporateurs à rotation, ...) qui nécessitent une étape ultérieure pour réduire le solide en poudre.

4.2. Fonctionnement du procédé de séchage par atomisation

Le procédé de séchage comprend trois étapes clefs [1-4] :

- Atomisation du précurseur ;
- Séchage des gouttelettes ;
- Récupération de la poudre.

Chaque étape du procédé intervient sur les propriétés du solide sec. Le mode de pulvérisation, les propriétés de la solution/suspension de départ, la mise en contact entre le gaz de séchage et les gouttelettes, la configuration de l'enceinte de séchage vont influencer la distribution en taille des particules, leur densité, leur morphologie, leur humidité résiduelle, leur friabilité, ...

Les variables importantes sont :

- Les **propriétés de la solution/suspension** pulvérisée : augmenter sa viscosité contribue à augmenter la taille des gouttelettes, ce qui permet d'obtenir des particules de tailles plus importantes et denses ;
- **L'énergie apportée durant la pulvérisation** car en augmentant celle-ci, des gouttes de plus petites tailles sont créées, ce qui engendre la formation de particules denses ;
- **L'augmentation du débit d'injection** provoque l'augmentation de la taille des gouttelettes et donc des particules solides ;
- Le **débit de gaz** définit le temps de séjour du produit à l'intérieur de l'enceinte de séchage. La diminution du débit de gaz entraîne l'augmentation du temps de séjour et donc la possibilité d'une évaporation plus importante de solvant, si les conditions de température le permettent, mais favorise également la récupération des particules ;
- L'augmentation de la **température d'entrée** du gaz de séchage entraîne l'augmentation de la capacité évaporative de l'enceinte, ce qui augmente le rendement énergétique du procédé.

Il n'est pas forcément possible d'agir sur l'ensemble de ces variables. En effet, celles-ci dépendent de la configuration du dispositif employé. Dans le cadre de ce travail, seuls la température d'entrée et les paramètres liés à la solution/suspension de départ ont été modifiés. Le gaz de séchage, le débit d'injection et la pression d'injection ont été fixés.

4.2.1. Atomisation du liquide en fines gouttelettes

La solution (ou suspension) de précurseurs est amenée vers la zone de séchage à l'aide d'une pompe péristaltique de vitesse réglable. Cette solution est introduite dans le nébuliseur qui peut être un disque rotatif (énergie centrifuge), une buse de type hydraulique, pneumatique (énergie cinétique) ou ultrasonique. Ce dernier est couplé à un jet d'air comprimé qui va pulvériser le liquide en fines gouttelettes (Figure 4 - 3).



Figure 4 - 3 : Schéma de différents types d'atomiseur utilisés pour la technique de séchage par atomisation.

- Le *nébuliseur rotatif* nécessite de larges chambres de séchage car les gouttelettes sont projetées avec une vitesse horizontale importante vers les parois. Il a, néanmoins, l'avantage de ne pas posséder de zone de faible dimension, ce qui évite les phénomènes de bouchage.
- Les *buses sous pression* accélèrent la solution au travers d'un grand différentiel de pression et projettent à grande vitesse verticale les gouttelettes, ce qui nécessite une haute chambre de séchage. Le débit de la buse est limité par les dimensions de l'orifice et est proportionnel à la pression appliquée. Les tailles moyennes obtenues avec les buses hydrauliques sont globalement plus grandes que lors de l'utilisation d'atomiseurs rotatifs (100 à 300 μm) [3].
- La nébulisation par une *buse pneumatique* (double flux) se produit lors de la rencontre de la solution avec un courant d'air à grande vitesse. Le mélange peut se faire dans ou à la sortie de la buse. Les buses pneumatiques sont couramment utilisées dans les unités de séchage de laboratoire car elles permettent de travailler à faibles débits d'alimentation. La formation des gouttelettes est assurée par les forces de cisaillement exercées par l'air d'atomisation. Les mécanismes de rupture sont plus complexes et les distributions en taille obtenues sont plus larges. Ces atomiseurs permettent d'obtenir différents modes (Figure 4 - 4) : à cône creux, à cône plein, à jet plat, à jets multiples. L'atomisation du jet est extrêmement rapide et donne lieu à des gouttelettes de faibles diamètres (10 à 20 μm) [3].



Figure 4 - 4 : Différents modes de buse pneumatique.

- L'*atomisation par ultrasons* utilise la vibration sonore à haute fréquence pour produire l'atomisation du fluide.

Quel que soit le type d'atomiseur, la rupture d'un jet en gouttelettes peut être considérée comme une fragmentation primaire [3]. Les gouttes ainsi formées peuvent à leur tour subir des déformations conduisant à des phénomènes d'instabilité allant jusqu'à leur rupture c'est-à-dire la fragmentation secondaire. Cette fragmentation est essentiellement causée par des perturbations hydrodynamiques induites par des interactions entre phases à l'interface gaz-liquide. En effet, en présence d'une phase gazeuse, en raison des forces de frottement exercées sur la goutte, celle-ci se déforme. La formation de gouttelettes est gouvernée par :

- Les propriétés physico-chimiques du liquide ;
- Les propriétés du dispositif ;
- Les paramètres du procédé dont le débit du fluide.

La Figure 4 - 5 donne un récapitulatif de l'influence de différents paramètres sur la taille des gouttes.



Figure 4 - 5 : Influence des caractéristiques du liquide, des caractéristiques des turbines et des conditions opératoires sur la taille de la goutte [3].

4.2.2. Séchage des gouttelettes

Après injection de la solution/suspension sous forme de gouttelettes dans une chambre de séchage, un courant gazeux chaud, le plus souvent de l'air, fournit l'énergie nécessaire à l'évaporation du solvant et la formation de particules ou d'agglomérats. En effet, en exposant un corps solide humide à ce courant gazeux, un échange simultané de chaleur et de matière se produit. Cela conduit, d'une part, à une élévation de la température du solide du fait des écarts de température entre l'air et le corps solide et, d'autre part, à une évaporation de l'eau à l'interface gaz. L'air entre donc sec et chaud dans le dispositif, et ressort humide et refroidit. La vitesse de séchage et la durée de l'opération dépendent, d'une part, de la capacité de l'air à assimiler l'eau et, d'autre part, de la disponibilité de l'eau à l'interface fluide-solide. Le second dépend de l'état de l'eau dans la structure du solide. En effet, l'eau, dans les solides, peut se présenter sous deux formes : l'eau liée (adsorbée) et l'eau libre (Figure 4 - 6). L'eau adsorbée correspond à l'eau fixée à la structure solide par des liaisons de type hydrogène, de Van der

Waals, ... L'eau libre correspond à l'eau retenue dans le solide par capillarité. Cette eau interagit faiblement avec le solide et peut migrer librement au sein de la structure solide.

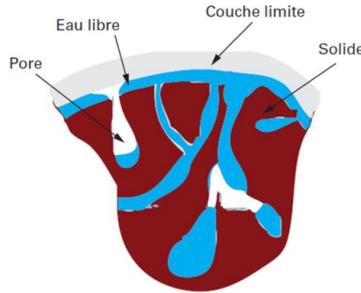


Figure 4 - 6 : Evaporation capillaire au sein d'une particule [3].

Le schéma de la Figure 4 - 7 présente l'évolution de l'évaporation du solvant des gouttelettes injectées dans la chambre de séchage [5]. Dès leur entrée, les gouttelettes atteignent leur vitesse maximale d'évaporation (zone I). Cette vitesse maximale (zone II) est maintenue tant que la migration du solvant du centre de la gouttelette vers sa surface est suffisamment rapide pour assurer l'alimentation en solvant de la surface (couche quasi stagnante ou couche limite). La température de la gouttelette reste faible et relativement constante. Cette période de séchage dépend de la teneur en solvant de la gouttelette, de la viscosité du liquide ainsi que de la température et de la teneur en solvant de l'air de séchage. A la section entre la zone II et III, l'apport de solvant à la surface de la gouttelette ne peut plus être assuré par la migration de solvant. Ce point correspond à la teneur critique en solvant. La période de décroissance de la vitesse de séchage débute (zone III). La température de la gouttelette augmente tandis que sa vitesse d'évaporation diminue. La totalité de la surface n'est plus alimentée en solvant et la vitesse de séchage continue à décroître simultanément à la migration du front de solvant vers le cœur de la gouttelette. La gouttelette est maintenant entourée d'une croûte solide. L'élimination ultérieure de solvant dépendra de la perméabilité de cette croûte.

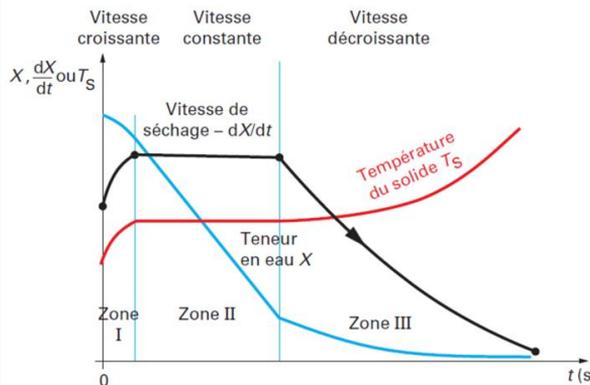


Figure 4 - 7 : Evolution de l'évaporation d'une gouttelette lors du séchage par atomisation [3]. La teneur en eau X est définie comme le rapport entre la masse d'eau présente dans le solide et la masse du solide sec ($\text{Kg}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{solide sec}}$).

Le profil du flux d'air dans la chambre de séchage va donc influencer de façon importante la durée de séchage des gouttelettes, le temps de résidence dans la chambre de séchage, l'élimination complète du solvant et les phénomènes d'adhérence aux parois. Trois profils se distinguent pour l'injection du courant d'air chaud [4-6] : en mode co-courant, contre-courant ou mixte (Figure 4 - 8). La température de l'air est mesurée à deux endroits distincts : à l'entrée de la zone d'injection (*température d'entrée*) d'air chaud et au milieu du système avant la zone de récupération de la poudre (*température de sortie*). La seconde sonde de température permet de mesurer la perte de chaleur suite à l'évaporation du solvant.

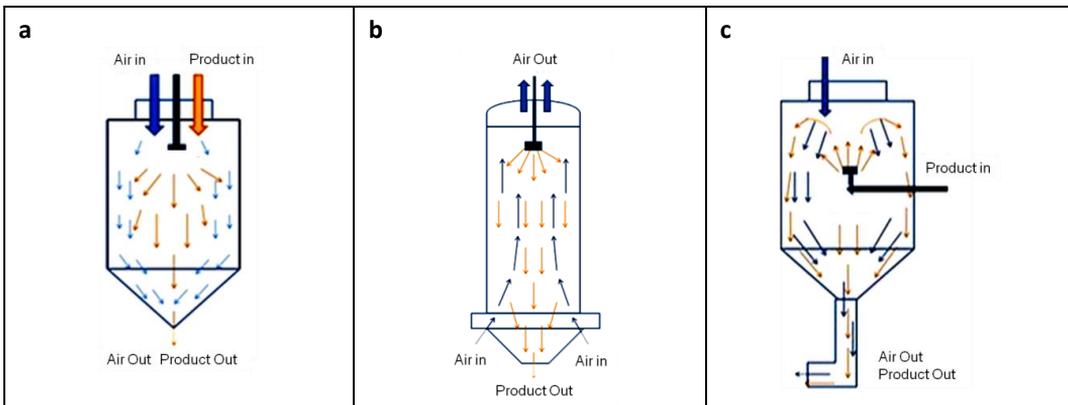


Figure 4 - 8 : Schémas de différents modes de séchage utilisés pour la technique de séchage par atomisation : (a) co-courant, (b) contre-courant et (c) flux mixte [6].

Mode co-courant

Ce mode permet aux particules d'avoir un temps de séjour réduit à l'intérieur du système et une séparation gaz/particules plus efficace. Le système d'injection du flux de gaz et le système d'atomisation sont proches l'un de l'autre ; le flux de gaz et la solution progressent dans la même direction. La température du gaz de séchage est rapidement réduite avec l'évaporation du solvant. Il n'y a donc pas de dégradation du produit par apport de chaleur car la température des gouttelettes reste faible pendant la majeure partie du temps d'évaporation.

Mode contre-courant

Le temps de séjour des particules est supérieur au mode co-courant. Dans cette configuration, les entrées de la solution et du gaz sont situées aux extrémités opposées de la chambre de séchage. Cette méthode offre une évaporation plus rapide et une meilleure efficacité énergétique mais n'est pas adaptée pour les produits souffrant de la chaleur car les gouttelettes se trouvent en contact avec le gaz à haute température juste avant leur extraction de la chambre de séchage.

Mode par flux mixte

Ce mode est une combinaison des deux modes précédents. La solution et le flux de gaz sont injectés en sens inverse mais les systèmes d'injection sont proches l'un de l'autre. Les

gouttelettes rencontrent la partie la plus chaude de la chambre où elles sont séchées et retombent sous l'effet de la gravité et du flux d'air. Les modes flux mixte sont associés aux buses d'atomisation pneumatiques, souvent employées dans les petits sècheurs de laboratoire ou les lignes pilotes.

4.2.3. Récupération de la poudre

Après avoir été séchées, les particules sont entraînées par le flux d'air vers le cyclone et sont récupérées à la sortie de celui-ci. Le cyclone (Figure 4 - 9) permet d'obtenir une rotation rapide d'un gaz pour en séparer les particules solides qui y sont mélangées. Ce dispositif est de forme cylindro-conique dans lequel un mouvement giratoire du mélange gaz-particules est obtenu en le faisant entrer tangentiellement à la circonférence et au voisinage de la paroi. Par la force centrifuge, les particules solides présentes dans le vortex se déplacent vers la paroi, y perdent leur vitesse par frottement et tombent dans la partie inférieure de l'appareil où elles seront récupérées. Le gaz suit la paroi jusqu'à la base du cône et, une fois nettoyé des particules, remonte vers la partie supérieure pour sortir par l'ouverture axiale. Malgré une bonne séparation gaz-particules, un filtre est généralement placé à la sortie de l'appareil afin d'éviter les rejets des particules de petites tailles n'ayant pas été séparées.

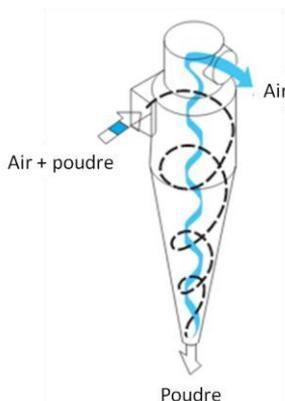


Figure 4 - 9 : Dispositif permettant la séparation des particules du flux d'air (cyclone) [4].

Il est essentiel que le séchage des particules soit efficace sinon les particules adhéreront aux parois du cyclone et le collecteur recueillera des particules humides. Les paramètres doivent être ajustés de manière à sécher correctement les particules. Ainsi, les paramètres principaux sur lesquels l'opérateur peut jouer sont :

- la *concentration de la solution/suspension* : l'augmentation de la concentration de la solution augmente la taille des particules suite à la quantité de matière plus importante. Ainsi la sursaturation et la précipitation sont atteintes plus rapidement dans la goutte.

- la *température d'entrée et de sortie* : une augmentation de la température d'entrée entraîne une augmentation de la température de sortie ainsi qu'une diminution de l'humidité du produit final.
- Le *débit d'injection de la solution* : la diminution de la vitesse d'introduction de la solution augmente le séchage du produit et la température de sortie car il y a moins de solvant évaporé par le gaz de séchage.

4.3. Relations propriétés et morphologie des particules

Les particules séchées par atomisation peuvent avoir différentes morphologies. Celles-ci dépendent de l'auto-assemblage du composé à l'intérieur de la gouttelette lors de l'évaporation du solvant. Les caractéristiques du précurseur (taille de particule initiale, type de composé, propriétés physiques et chimiques, charge de surface) et les conditions opératoires définissent la morphologie des particules.

La Figure 4 - 10 présente différentes morphologies de particules pouvant être obtenues avec la technique de séchage par atomisation.

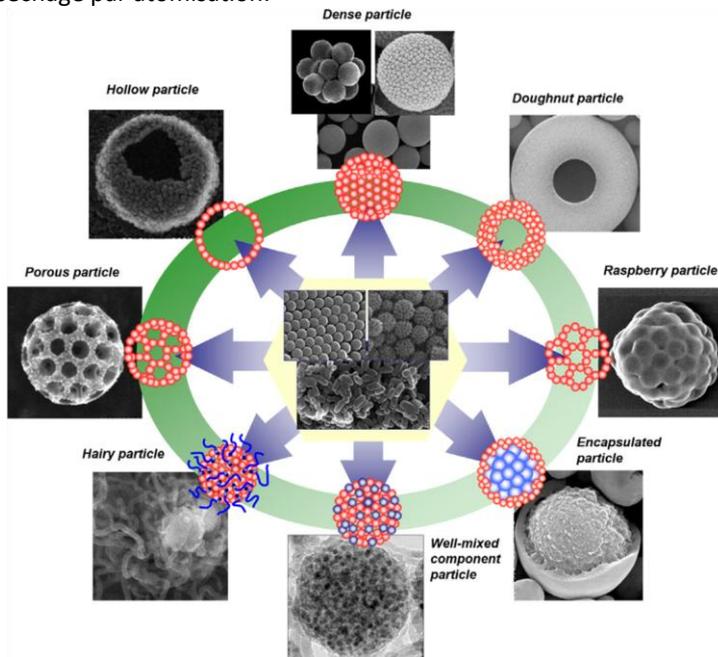


Figure 4 - 10 : Exemples de différentes morphologies de particules obtenues par séchage par atomisation [2].

4.3.1. Description morphologique

4.3.1.1. Particules à composant unique

La Figure 4 - 11 présente différentes morphologies obtenues par séchage par atomisation d'une solution ou d'une suspension. Des particules sphériques sont typiquement générées lors de ce type de séchage. En ajustant la concentration du précurseur et le temps de séchage, des particules pleines ou creuses peuvent être obtenues (Figure 4 - 11 : R1, R2). La formation de particules creuses est due aux mouvements des composants dans la gouttelette et à un grand taux d'évaporation. Lorsque les composants sont solubilisés/dispersés dans le solvant, il est possible que :

- ceux-ci n'interagissent pas entre eux et que leur mobilité permette d'obtenir un empilement compact lors de l'évaporation. Par conséquent, les particules migrent pour former une croûte dense et créent un vide interne, ce qui génère une particule creuse.
- lorsque la mobilité des particules peut être considérée comme nulle, aucune croûte n'apparaît et des granules denses sont formés.

Il est également possible de produire des particules sphériques de différentes rugosités de surface à partir d'une suspension plutôt qu'une solution (Figure 4 - 11 : R3). Le choix et l'ajustement des propriétés physico-chimiques initiales de la goutte interviennent également. Elles permettent la transformation d'une goutte de forme sphérique, champignon ou encore beignet (Figure 4 - 11 : R4). Ces morphologies sont obtenues suite à des phénomènes hydrodynamiques à l'interface liquide/gaz de la goutte. Dans la pratique, ce phénomène peut survenir lorsqu'il y a un changement dans les paramètres de la solution (viscosité, addition d'agent tensio-actif) ou techniques (température de séchage, pression, type d'injection, débit du gaz).

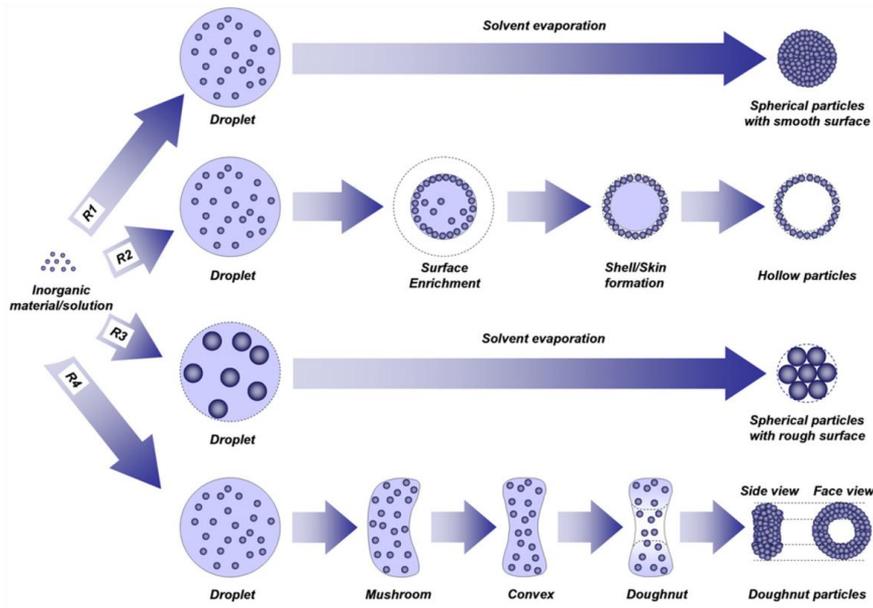


Figure 4 - 11 : Schéma du mécanisme de formation de particules sphériques de différentes morphologies obtenues par séchage par atomisation [2].

4.3.1.2. Particules composites

Lorsque deux composants sont mélangés dans un solvant puis séchés, le composé final obtenu est un composite. La fraction massique d'un composant dans le composé final dépend des proportions des composants dans le précurseur. Une modification des proportions de composants, concentrations et tailles des composants, permet d'avoir un contrôle sur la morphologie des particules. Pour simplifier la description des particules composites, seules les particules contenant deux composants sont décrites. La Figure 4 - 12 montre la possibilité de produire des particules avec des composants bien mélangés ou des structures micro-encapsulées en jouant sur l'effet de la taille des composants (les autres paramètres étant constants). Les proportions des composants et la diffusion jouent un rôle important dans ces deux phénomènes. En effet, le coefficient de diffusion est inversement proportionnel à la taille du composant. En d'autres termes, au cours de l'évaporation du solvant, un ménisque est formé. Cette zone se situe à l'interface où la totalité du solvant ne peut plus être maintenu dans sa phase liquide et où une partie du solvant commence à s'évaporer. En raison de la poussée d'Archimède, les composants se déplacent dans la région du ménisque. Quand les dimensions des composants sont presque similaires et que les vitesses de déplacement sont les mêmes (Figure 4 - 12 : R1), une particule avec une répartition égale des composants peut être obtenue. Lorsque les composants possèdent des tailles différentes (Figure 4 - 12 : R2), le mélange peut ne plus être homogène. Les plus petites particules peuvent se déplacer facilement et tourbillonner d'une position à une autre. Cette condition leur permet de se

déplacer et de s'organiser rapidement dans la zone du ménisque. Par contre, les grosses particules, plus lentes, peuvent déplacer l'agencement des composants plus petits dans les canaux interstitiels entre deux grandes particules. Petites et grandes particules, selon les composants, se bloquent ainsi les unes les autres, les petites encapsulant les grandes.

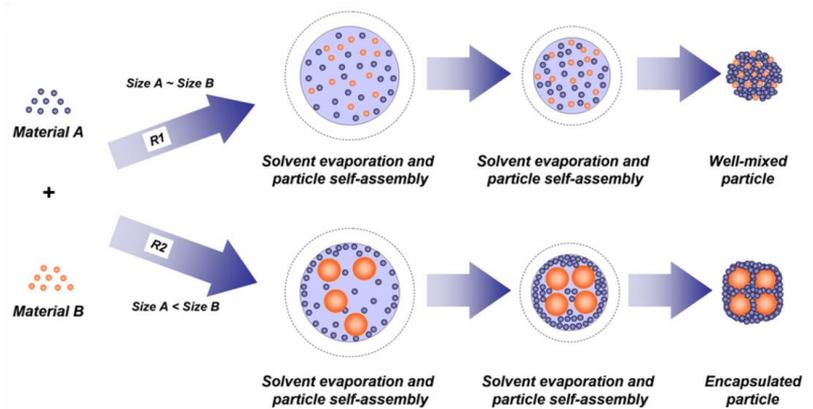


Figure 4 - 12 : Schéma du mécanisme de formation de particules composites obtenues par séchage par atomisation (a) homogènes, (b) micro-encapsulées [2].

En travaillant avec des composants de tailles différentes, il est également possible d'obtenir des particules avec une porosité multiple et contrôlée (Figure 4 - 13). Dans ce cas, une étape supplémentaire est nécessaire pour la création de la porosité qui s'obtient généralement par l'élimination d'un des composants, soit par un traitement thermique, soit par une attaque chimique. Les pores peuvent également être obtenus par l'ajout de sels, de surfactants, de polymères, de particules colloïdales, ...

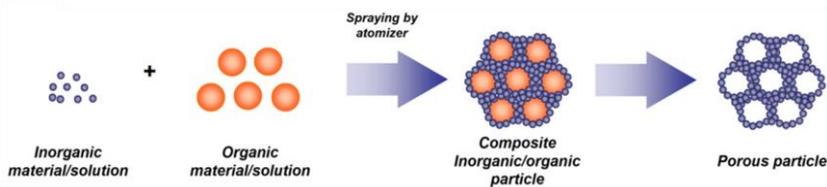


Figure 4 - 13 : schéma du mécanisme de formation de particules poreuses par séchage par atomisation [2].

Des éléments organiques peuvent également être ajoutés aux précurseurs pour modifier la morphologie des particules. Par exemple, si des nanotubes de carbone sont ajoutés au précurseur initial, ceux-ci peuvent se localiser à la surface des particules, ce qui permet la préparation de particules composites (Figure 4 - 14). Le composé lui-même peut être synthétisé sous forme de fils puis séché par atomisation pour former des billes composées de fils [7].

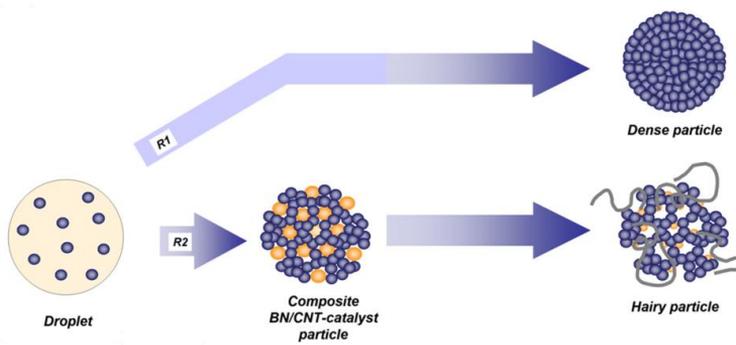


Figure 4 - 14 : Schéma du mécanisme de formation de particules composites avec des nanotubes de carbone par rapport à la formation de particules denses [2].

4.3.2. Résumé

Selon que les précurseurs soient sous la forme d'une solution ou d'une suspension, la taille du ou des composants, leur concentration, le temps d'évaporation du solvant et de diffusion du soluté, de l'ajout d'additifs, d'effets hydrodynamiques, la morphologie des particules peut être modifiée. A ceci, doit être également ajouté les paramètres inhérents au dispositif de pulvérisation choisi.

Un schéma présenté à la Figure 4 - 15 reprend les conditions opératoires générales permettant d'influencer la morphologie d'une particule. Pour une même taille de goutte, une concentration suffisante de précurseurs et une vitesse d'évaporation du solvant équivalente à la diffusion du soluté, alors des particules sphériques (non nano) peuvent être obtenues. Le paramètre concentration permet l'obtention de particules sphériques creuses ou pleines. Si des effets hydrodynamiques interviennent, des morphologies dérivées telles que beignet ou champignon seront observées. De même, l'ajout d'un second composé de même taille donnera une particule composite. Une taille différente entre les deux précurseurs permettra d'obtenir une particule encapsulée. Par contre, pour une faible concentration de précurseurs, des nanoparticules peuvent être obtenues si l'évaporation du solvant est plus rapide que la diffusion du soluté.

4.4. Atomiseur de laboratoire

Ce dispositif a permis de réaliser une première série d'essais pour déterminer la faisabilité de différentes synthèses. Les conclusions obtenues dans cette section ont servi de point de départ pour la section suivante consacrée aux synthèses réalisées à l'aide d'un atomiseur pilote.

4.4.1. Mode opératoire et paramètres expérimentaux

Les synthèses ont été réalisées à l'aide d'un atomiseur de laboratoire de type Buchi B-191 (Figure 4 - 16).



Figure 4 - 16 : Photo de l'atomiseur Buchi B-191 présent au laboratoire.

Le protocole défini dans le cadre de cette étude suit celui établi pour la synthèse GLA (chapitre 3). Il est, en effet, intéressant de déterminer l'impact des techniques de séchage sur les produits obtenus à partir d'un mélange de précurseurs identiques. Dans le cas de la synthèse par séchage par atomisation, il n'est plus nécessaire de mettre le mélange cationique dans un gel de HPMC (ce gel servant de matrice pour la lyophilisation et l'autocombustion). Par conséquent, la préparation du précurseur se limite à la mise en solution des cations. Le résumé des conditions du mode opératoire sont reprises à la Figure 4 - 17. Deux paramètres ont été investigués dans cette étude : la température d'entrée lors de la pulvérisation et la concentration de la solution. Les échantillons portent le code « BH » (« B » pour le séchage avec l'atomiseur Buchi et « H » pour le solvant H₂O).

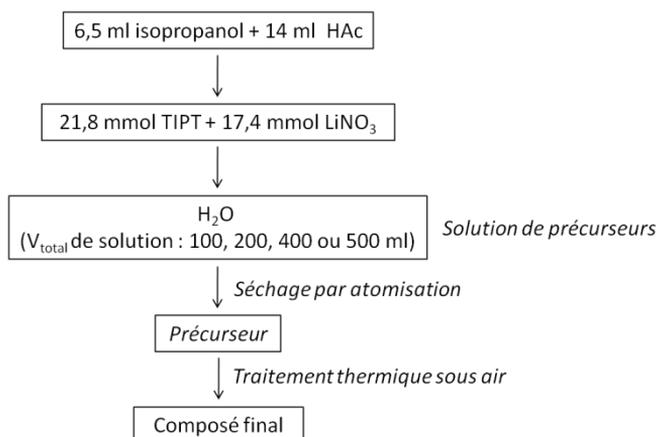


Figure 4 - 17 : Schéma détaillé de la procédure de préparation du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ par séchage par atomisation (Buchi B-191).

Dans un second temps, un précurseur carboné a été ajouté à la solution de précurseurs sous la forme d'acide citrique. En effet, la littérature souligne l'intérêt d'ajouter du carbone lors de la synthèse de composés lithiés pour améliorer les performances électrochimique du composé [8]. Cependant, l'ajout d'acide citrique à la solution provoque la précipitation des précurseurs, ce qui a pour effet de boucher la tête de pulvérisation. Afin d'éviter ce problème, nous avons modifié la composition de la solution de précurseurs en substituant l'eau par de l'éthanol pour conserver une solution. Les conditions opératoires sont reprises à la Figure 4 - 18. L'échantillon porte le code « BEC » (« B » pour le séchage avec l'atomiseur Buchi, « E » pour le solvant éthanol et « C » pour l'ajout de carbone).

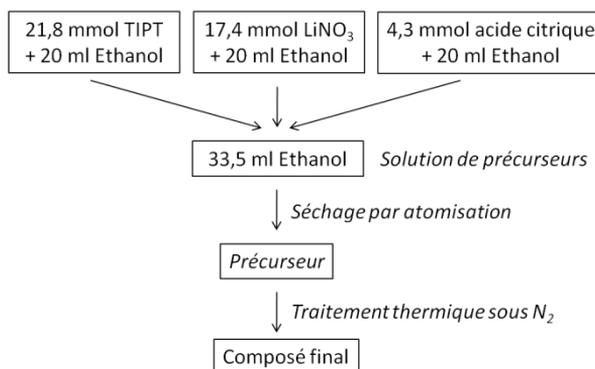


Figure 4 - 18 : Schéma détaillé de la procédure de préparation du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ avec carbone par séchage par atomisation (Buchi B-191).

Dans le cadre de cet essai, nous avons investigué l'influence de la température d'entrée sur les propriétés des poudres synthétisées. Le Tableau 4 - 1 reprend les conditions utilisées pour les deux modes opératoires.

Tableau 4 - 1 : Conditions opératoires utilisées pour les différentes synthèses réalisées par séchage par atomisation.

Facteurs	Gaz de séchage		Air	
	Débit d'injection		1,4 ml/min	
	Pression d'injection		1 Bar	
Nom de l'échantillon	Température d'entrée (°C)	Température de sortie (°C)	Concentration (mol/L)	Solvant
BH-1	120	63	0,2	H ₂ O
BH-2	120	61	0,1	H ₂ O
BH-3	120	61	0,05	H ₂ O
BH-4	120	62	0,02	H ₂ O
BH-5	160	77	0,1	H ₂ O
BH-6	160	75	0,05	H ₂ O
BEC-1	160	81	0,2	Ethanol

Le débit maximal lié à l'appareil étant relativement faible (1,4 ml/min), il est difficile d'obtenir une quantité suffisante de poudre avec des concentrations inférieures à 0,02 mol/L. De plus, lorsque la température d'entrée est supérieure à 160°C ou, pour des concentrations plus élevées que 0,2 mol/L, la solution devient instable, l'isopropoxyde de titane précipite et bouche la tête de pulvérisation, ce qui empêche le passage de la solution et, par conséquent, la récupération de poudre. Le dispositif expérimental est donc particulièrement limitant dans cette première section.

4.4.2. Caractérisations structurales

4.4.2.1. Analyse thermogravimétrique

Une analyse thermique (TG) et calorimétrique (DSC) couplée à l'analyse des gaz de combustion par spectrométrie de masse de la poudre BH-1 après séchage par atomisation a été effectuée pour permettre d'établir le cycle thermique à utiliser pour l'obtention du composé souhaité.

La Figure 4 - 19 montre la courbe thermique (TG), la courbe calorimétrique (DSC) et les signaux de spectrométrie de masse correspondant aux rapports m/z de 18 (H₂O), 30 (NO) et 44 (CO₂). La décomposition thermique de la poudre pulvérisée peut être divisée en trois zones de températures en fonction des points d'inflexion dans la courbe thermique. En dessous de 200°C, la perte de masse est due à une libération endothermique de l'eau, correspondant à la vaporisation de l'eau faiblement adsorbée et à la décomposition des groupements -OH à partir des espèces titane hydrolysées. Entre 200°C et 400°C, l'oxydation exothermique progressive

des matières organiques en CO_2 et H_2O est accompagnée d'une première décomposition des nitrates. Enfin, les nitrates résiduels sont décomposés entre 450°C et 550°C , comme l'atteste la présence d'un pic pour le rapport $m/z=30$. Les autres composés obtenus par séchage par atomisation présentent le même type de courbes lors des analyses thermogravimétriques.

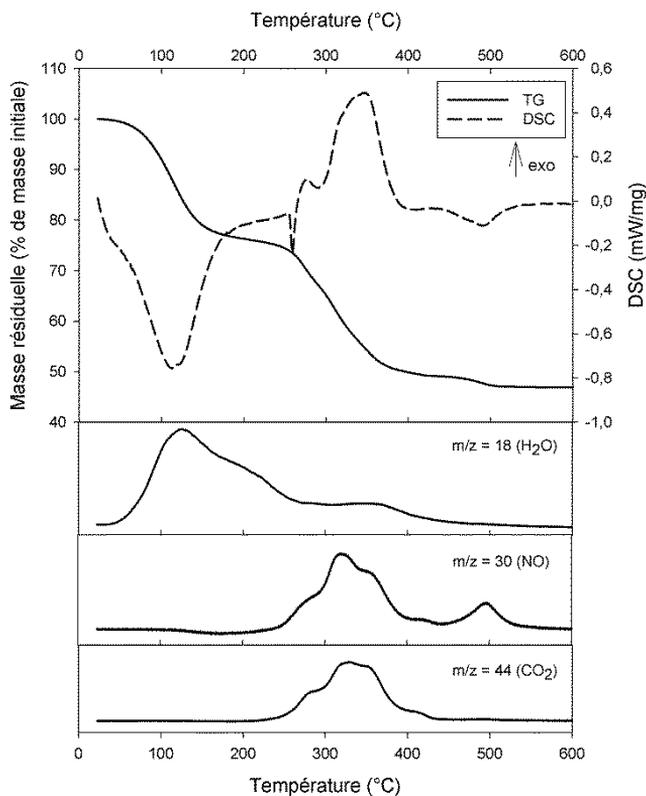


Figure 4 - 19 : Analyse thermogravimétrique et différentielle pour la poudre BH-1 obtenue après séchage par atomisation, réalisée sous air de 25 à 800°C , $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

L'élimination des nitrates résiduels au-delà de 400°C est confirmée par la présence/absence du pic de nitrate caractéristique dans les spectres infrarouges (Figure 4 - 20) recueillis sur des échantillons chauffés à 400°C et 500°C pendant 2 heures, respectivement. Pour le composé BH-1, avant calcination (précurseur) et calciné à 400°C , se trouve une bande fine et intense, se situant vers 1383 cm^{-1} . Cette bande est caractéristique de la présence de nitrate. La bande correspondante n'apparaît plus pour le composé calciné à 500°C .

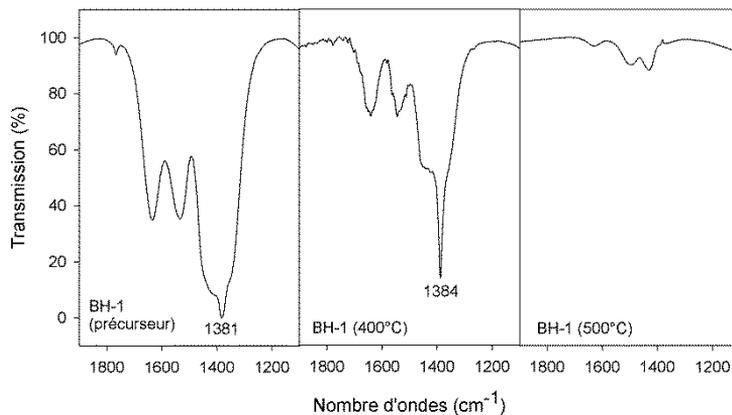


Figure 4 - 20 : Spectres infrarouges du composé BH-1 à différentes température de calcination.

Le traitement thermique choisi se décompose donc en deux temps. Une première partie avec une rampe de température relativement lente où la perte de masse est la plus importante pour permettre une dégradation des résidus organiques complète et non violente. La deuxième partie se déroule avec une rampe de température plus rapide jusqu'à la température de formation du composé (Figure 4 - 21). On se trouve dans des conditions similaires à la synthèse GLA (chapitre 3) et la comparaison entre les deux modes de synthèse est plus aisée. La durée des paliers de température est limitée à deux heures.

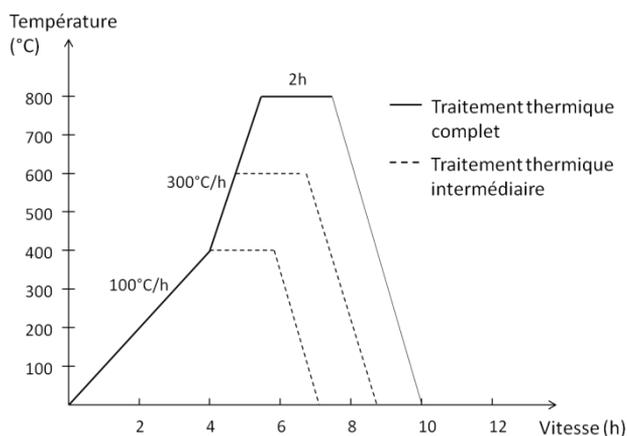


Figure 4 - 21 : Représentation schématique du cycle thermique appliqué sur les poudres obtenues par séchage par atomisation.

Le composé obtenu par la synthèse BEC-1 subit le même traitement thermique mais sous azote pour ne pas dégrader le carbone ajouté spécifiquement lors de cette synthèse. Le composé, calciné sous N_2 préalablement jusque 800°C, subit ensuite une analyse thermogravimétrique sous air. La perte de masse enregistrée correspond au carbone résiduel

de l'échantillon après calcination sous N_2 . Cette analyse montre que le composé BEC-1 contient 1,7% de carbone après traitement thermique sous N_2 .

4.4.2.2. Evolution structurale

L'évolution structurale des composés synthétisés (BH-1, 2, 3, 4, 5, 6 et BEC-1) en fonction du traitement thermique suit les mêmes étapes pour chaque synthèse. Cette évolution est présentée à la Figure 4 - 22 pour la synthèse BH-1.

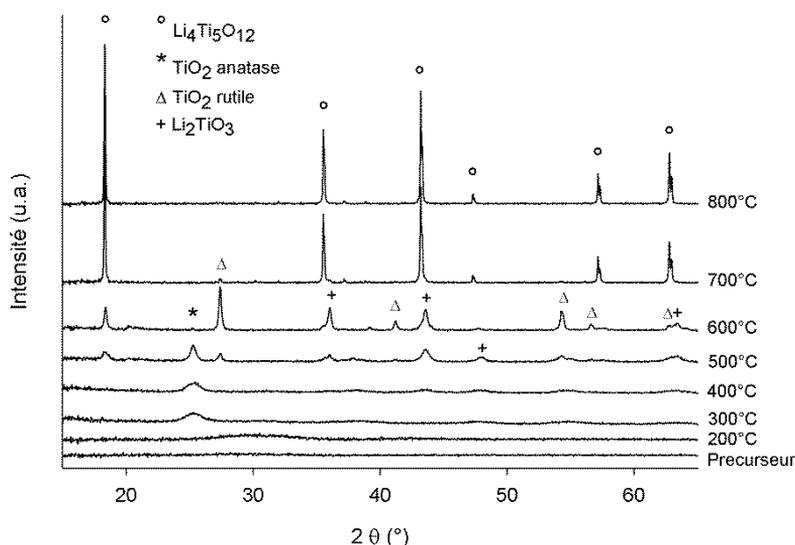


Figure 4 - 22 : Diffractogrammes X du composé BH-1 calciné à 200, 300, 400, 500, 600, 700 et 800°C.

A la sortie de l'atomiseur, la poudre BH-1 est amorphe. La température d'entrée n'est donc pas suffisante pour permettre le début d'une cristallisation. Le début de la cristallisation est observé après 2 heures à 300°C avec la présence d'un faible pic de diffraction correspondant à la réflexion (101) du TiO_2 anatase polymorphe. Cette information confirme que le traitement thermique favorise la formation de TiO_2 comme intermédiaire réactionnel. Afin d'estimer la teneur en matière amorphe, la poudre a été mélangée avec un étalon interne (CaF_2) et le diffractogramme des rayons X résultant a été affiné par analyse Rietveld. Les résultats, présentés à la Figure 4 - 23, montrent que la distribution en titane (% en mole) entre les différentes phases. A 300°C, 37% en moles de titane sont sous forme anatase. A 400°C, la phase de Li_2TiO_3 apparaît, et seulement environ ~35% en moles de titane se trouve encore sous forme amorphe. A 500°C, on peut observer la transition de phase du TiO_2 entre l'anatase et le rutile [9]. Les réflexions appartenant aux phases $Li_4Ti_5O_{12}$ et Li_2TiO_3 sont également visibles et la teneur en matière amorphe est sous le seuil de détection. La moitié du titane se trouve dans la phase de Li_2TiO_3 et l'autre moitié dans un mélange de TiO_2 anatase et rutile polymorphes. La Figure 4 - 22 montre que la transition anatase à rutile est complète après un

traitement thermique de 2 heures à 600°C. A 700°C, nous observons la disparition presque complète des phases Li_2TiO_3 et TiO_2 rutile au profit de la phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. A 800°C, seule la phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est présente, sans phase secondaire apparente pour le composé BH-1. Ces observations sont confirmées par les résultats obtenus par analyse Rietveld.

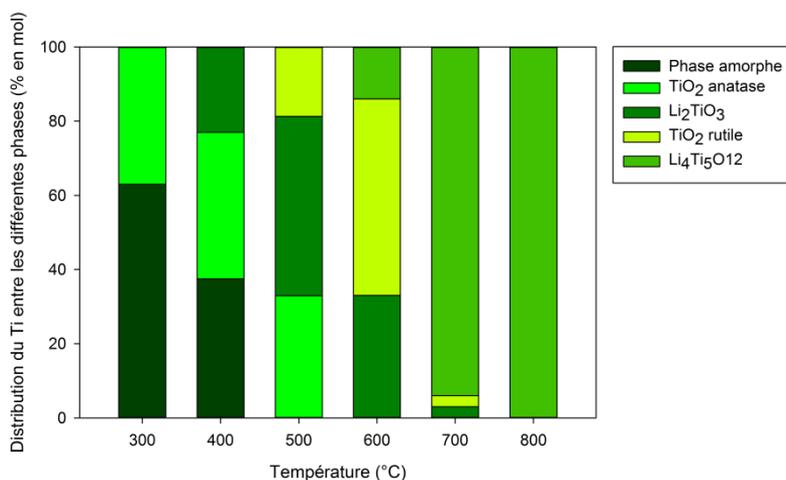


Figure 4 - 23 : Evolution du pourcentage des différentes phases composées de titane (amorphes et cristallines) estimées par analyse Rietveld.

L'évolution des diffractogrammes X de la Figure 4 - 22 donne des indications sur les étapes du processus de formation du composé. Le précurseur amorphe et riche en titane cristallise dès 300°C sous la forme de TiO_2 anatase. Le titane réagit avec le lithium pour former l'intermédiaire réactionnel Li_2TiO_3 . Ce type de schéma réactionnel a déjà été observé dans la littérature [10;11]. Comme les ions Li^+ sont plus mobiles que les ions Ti^{4+} de liaison covalente Ti-O, ceci suggère que le lithium présent est beaucoup plus actif que les particules de TiO_2 . De plus, les réactifs sont mélangés de façon homogène puisqu'ils sont mis en solution, ce qui diminue la distance et donc le temps de diffusion des ions. En parallèle, à 500°C, nous observons une transition de phase du TiO_2 anatase en TiO_2 rutile, cette dernière phase étant plus stable [11]. A plus haute température, les ions Li^+ continuent de diffuser pour réagir avec le TiO_2 résiduel pour former la phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Ce processus est schématisé à la Figure 4 - 24.

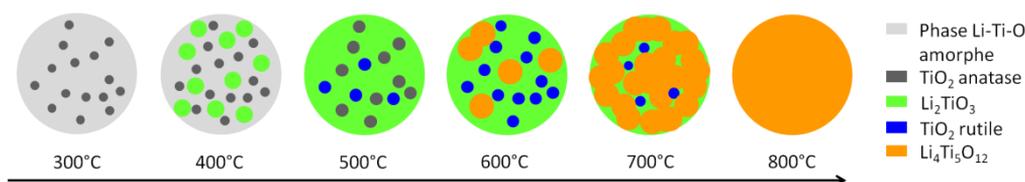


Figure 4 - 24 : Vue schématique des étapes de formation du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

La Figure 4 - 25 reprend les diffractogrammes X des différents composés obtenus par atomisation et calcinés à 800°C pendant 2h. Les réflexions obtenues sont fines et intenses, ce

qui nous renseigne sur le caractère particulièrement bien cristallisé des composés et la présence majoritaire de la phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Cependant, selon les synthèses, les phases $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et Li_2TiO_3 peuvent coexister (BH-3, BH-4 et BH-6).

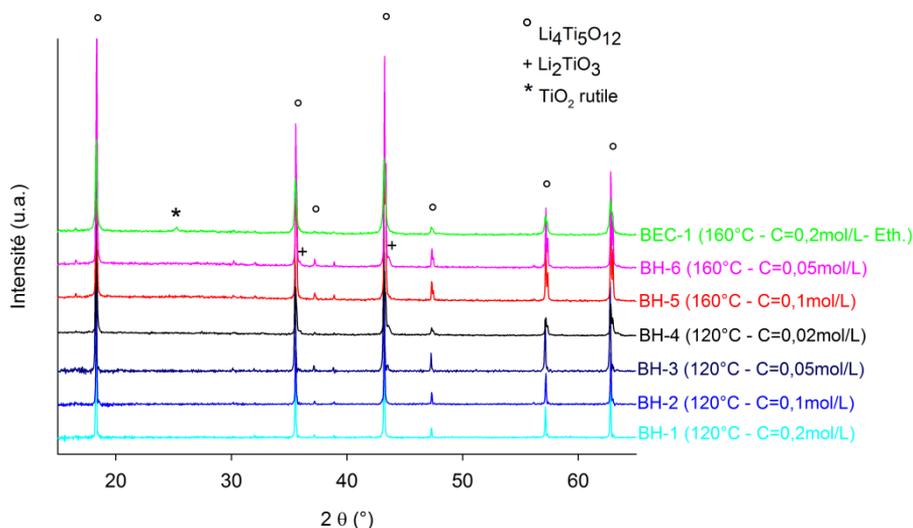


Figure 4 - 25 : Diffractogrammes X des poudres BH-1-2-3-4-5-6 et BEC-1 calcinées à 800°C.

4.4.3. Caractérisations microstructurales

4.4.3.1. Séchage par atomisation à 120°C

La Figure 4 - 26 reprend la réflexion principale des diffractogrammes X pour les composés BH-1, BH-2, BH-3 et BH-4 à 800°C, ainsi que les micrographies électroniques associées et les distributions en taille des particules sans et avec traitement aux ultrasons (US).

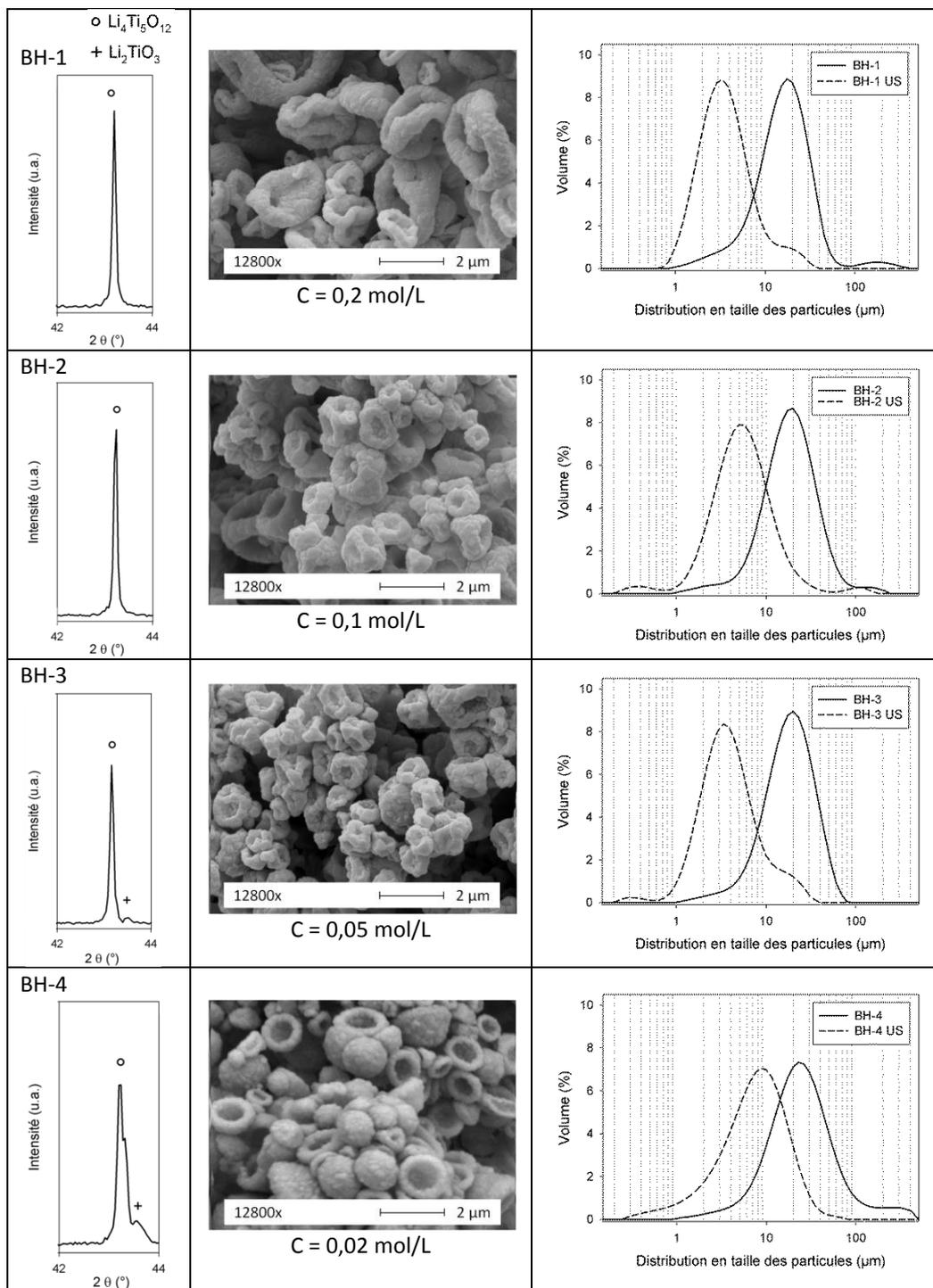


Figure 4 - 26 : Diffractogrammes X, micrographies électroniques, distributions en taille des particules sans et avec traitement aux ultrasons (US) des poudres BH-1, BH-2, BH-3 et BH-4 calcinées 2h à 800°C.

La concentration semble avoir une influence sur la formation de la phase secondaire Li_2TiO_3 aux concentrations les plus faibles. En effet, le temps de résidence plus important dans le tuyau, puis dans le collecteur, peut favoriser la polymérisation des espèces titane et, donc, la formation de clusters plus gros. A quantité globale égale d'anatase, les clusters devraient, par conséquent, être plus distants les uns des autres, ce qui implique des distances de diffusion plus longues pour former le composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ lors de la calcination. La phase Li_2TiO_3 visible sur les diffractogrammes n'aurait pas réagi avec les clusters de TiO_2 éloignés durant le traitement thermique utilisé.

En plus de l'effet sur la formation d'une phase secondaire Li_2TiO_3 , la concentration a une influence sur la taille et sur la morphologie des particules. On peut observer une morphologie intermédiaire entre la morphologie dite convexe et beignet (Figure 4 - 11), avec des bords tordus pour le composé BH-1, une morphologie un peu plus « sphérique » pour les composés BH-2 et 3 [12], et une morphologie dite de champignon pour le composé BH-4. Pour toutes ces synthèses, les particules gardent leur morphologie après traitement thermique à 800°C sans se dégrader. La surface des particules présente une croissance cristalline (formation de facettes).

La modification microstructurale est à mettre en rapport avec des effets hydrodynamiques entre les gouttes formées et l'air chaud permettant le séchage (section 4.3.1.) de la solution des précurseurs. En effet, des modifications dans le comportement hydrodynamique de la goutte (changement dans les paramètres techniques ou de la solution) peuvent survenir et modifier la morphologie d'une goutte pour obtenir une forme sphérique, convexe, champignon ou de donuts (Figure 4 - 11). La concentration de la solution est le seul paramètre modifié lors de la synthèse des composés BH-1 à BH-4. L'impact sur la morphologie est bien observé pour les synthèses avec les concentrations les plus éloignées, les composés BH-2 et 3 présentant une morphologie intermédiaire. La formation de particules creuses ou denses est due à un effet du mouvement des composants dans la gouttelette et au taux d'évaporation. Il est donc possible d'observer l'effet de la concentration sur la morphologie des particules pour les composés BH-1 à BH-4 (Figure 4 - 27).

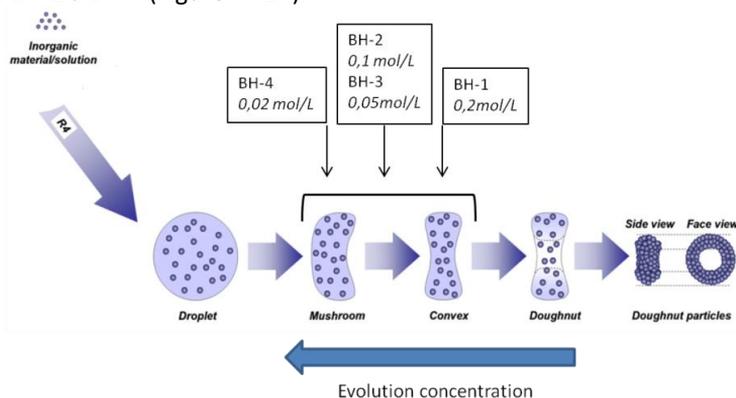


Figure 4 - 27 : Schéma du mécanisme de formation des particules de type convexe et champignon pour les composés BH-1 à 4 obtenus par séchage par atomisation.

Pour les composés séchés à 120°C (BH-1 à 4), les distributions présentent le même profil, une courbe monomodale (avec un épaulement) dont les distributions sont centrées sur environ 20 μm ($d(0,5) = 17,5 \mu\text{m}$ pour BH-1 et 25,4 μm pour BH-4). La distribution est plus étendue dans le cas du composé BH-4, avec un span de 2,6 (Tableau 4 - 2). Nous pouvons observer que l'application d'ultrasons lors de la mesure de la taille permet de décaler ces distributions granulométriques vers les plus petites tailles de particules ($d(0,5) = 3,7 \mu\text{m}$ pour BH-1 et 8,1 μm pour BH-4). Cette observation est, à première vue, en contradiction avec les informations obtenues par microscopie électronique, qui montrent une décroissance des particules avec la concentration (BH-1 à BH-3). Cependant, sur ces micrographies (BH-1 à BH-4), nous pouvons visualiser que l'agglomération des particules est plus prononcée pour les poudres à plus faibles concentrations. Les résultats obtenus en granulométrie confirment ces observations et la formation d'agglomérats plus résistants dans les poudres synthétisées à partir de faibles concentrations en précurseurs. La formation de ces agglomérats est due, essentiellement, à la surface spécifique plus importante pour les particules de plus petites tailles qui conduisent à une interaction plus forte entre elles lors de la calcination.

Tableau 4 - 2 : Descripteurs associés aux courbes de distribution en taille des particules des composés calcinés à 800°C 2h en absence et en présence d'un traitement ultrasonique.

Unité (μm)	Sans ultrasons				Avec ultrasons			
	$d(0,1)$	$d(0,5)$	$d(0,9)$	Span	$d(0,1)$	$d(0,5)$	$d(0,9)$	Span
BH-1	6,6	17,5	36,8	1,7	1,7	3,7	9,3	2,0
BH-2	8,2	19,8	44,3	1,8	2,27	5,7	14,4	2,1
BH-3	8,0	19,6	40,5	1,6	1,7	3,9	11,2	2,4
BH-4	9,1	25,4	75,2	2,6	2,2	8,1	20,2	2,2

4.4.3.2. Séchage par atomisation à 160°C

La Figure 4 - 28 reprend la réflexion principale des diffractogrammes X pour les composés BH-5, BH-6 et BEC-1 calcinés 2h à 800°C, ainsi que les micrographies électroniques associées et les distributions en taille des particules sans et avec traitement aux ultrasons (US).

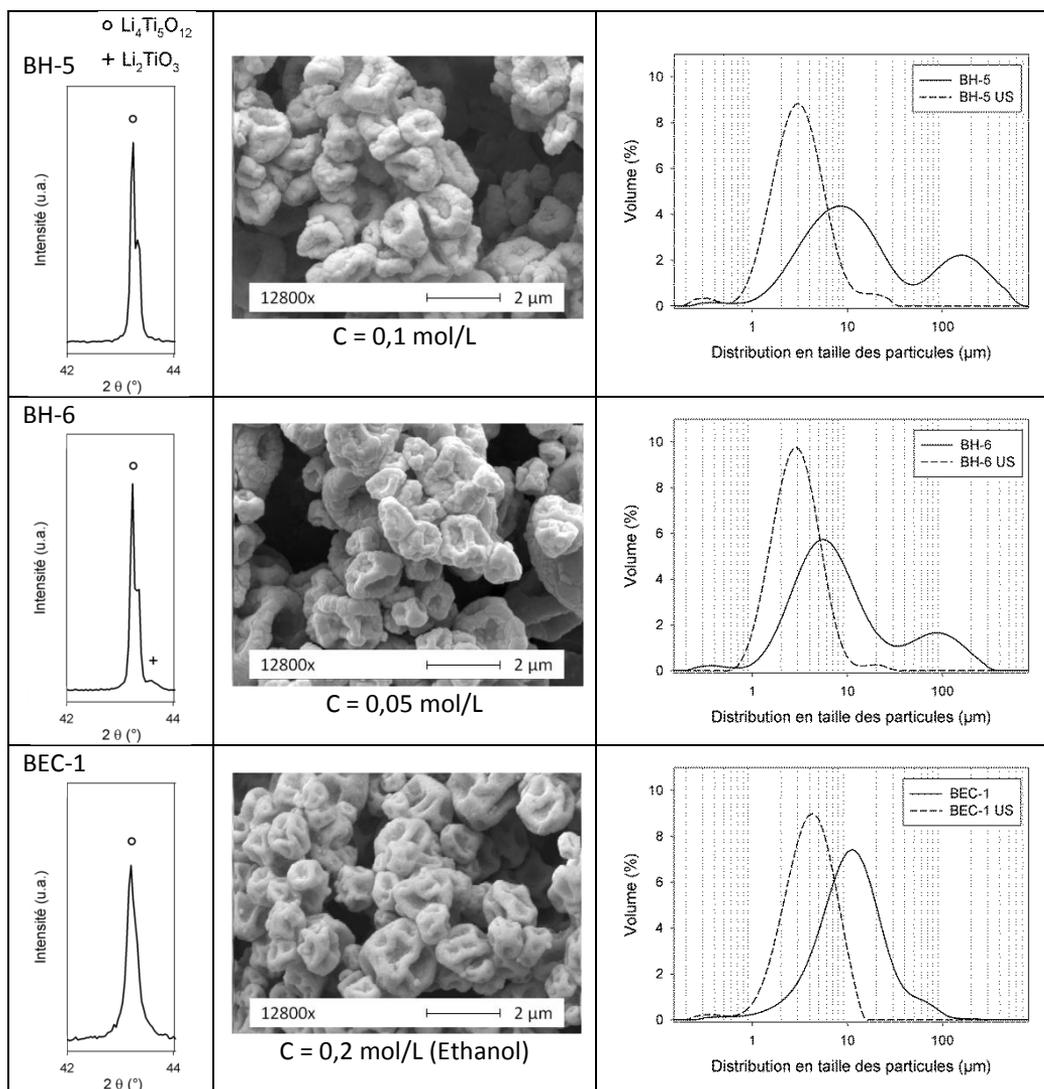


Figure 4 - 28 : Diffractogrammes X, micrographies électroniques, distributions en taille des particules sans et avec traitement aux ultrasons (US) des poudres BH-5, BH-6 et BEC-1 calcinées 2h à 800°C.

La formation d'une phase secondaire de Li_2TiO_3 peut être observée sur le diffractogramme X pour la concentration la plus faible (0,05mol/L). Les morphologies et les tailles des particules séchées à 160°C (eau et éthanol) sont similaires à celles obtenues pour les composés séchés à 120°C. Cette observation peut s'expliquer par la formation d'agglomérats de plus grandes tailles lors d'un séchage à plus haute température. Cependant, nous observons que l'application d'ultrasons lors de la mesure de la taille des particules permet de déplacer le $d(0,5)$ et de resserrer de la distribution granulométrique (monomodale), ce qui confirme la présence d'agglomérats mous dans les poudres séchées à 160°C. Cette taille de particules mesurée après sonication est proche de celle mesurée par microscopie électronique (Tableau 4 - 3).

Tableau 4 - 3 : Descripteurs associés aux courbes de distributions en taille des particules des composés calcinés à 800°C 2h en absence et en présence d'un traitement ultrasonique.

Unité (μm)	Sans ultrasons				Avec ultrasons			
	$d(0,1)$	$d(0,5)$	$d(0,9)$	Span	$d(0,1)$	$d(0,5)$	$d(0,9)$	Span
BH-5	3,1	13,1	208,6	15,7	1,4	3,2	7,3	1,8
BH-6	2,5	7,6	89,7	11,4	1,5	3,1	6,2	1,5
BEC-1	3,9	11,5	31,6	2,4	1,8	4,3	8,7	1,6

4.4.4. Etude du broyage

Afin d'étudier l'effet de la taille des particules sur les propriétés électrochimiques de la poudre, nous avons broyé la poudre BH-1. Comme dans le cas de la synthèse GLA, ce broyage est réalisé dans un broyeur planétaire en présence de billes dans l'isopropanol. La Figure 4 - 29 montre l'influence de la durée du broyage sur la distribution en taille des particules. Après 4h de broyage, la distribution en taille des particules n'évolue plus. Celle-ci est monomodale et caractérisée par un span de 0,9. Le broyage s'est montré particulièrement efficace pour briser les agglomérats durs.

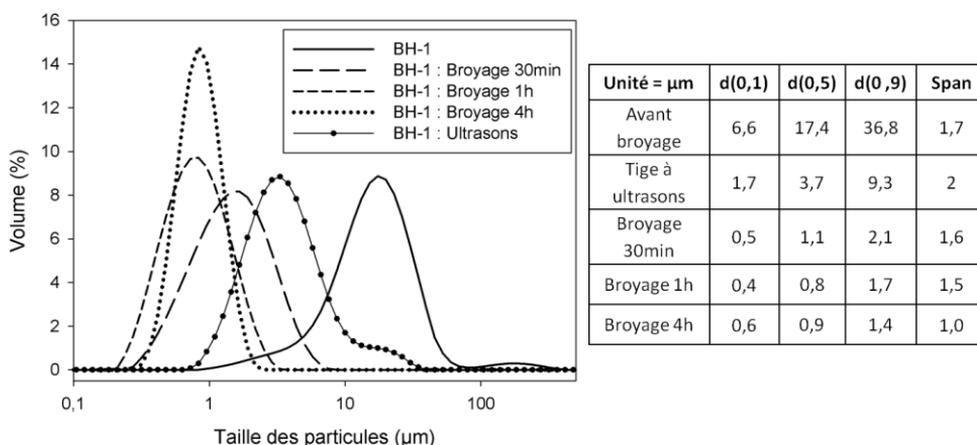


Figure 4 - 29 : Evolution de la distribution en taille des particules (en volume) lors du broyage de la poudre BH-1 synthétisée par séchage par atomisation après traitement thermique à 800°C.

La Figure 4 - 30 montre l'évolution de la morphologie des particules du composé BH-1 lors du broyage. Après 30 minutes de broyage, nous observons que la majorité des particules primaires (a) ont été cassées en agglomérats de cristallites primaires (b). Après 1h de broyage

(c), l'aspect des particules a complètement été modifié et le broyage a permis de libérer les cristallites primaires. Après 4h de broyage (d), la taille des cristallites primaires est réduite.

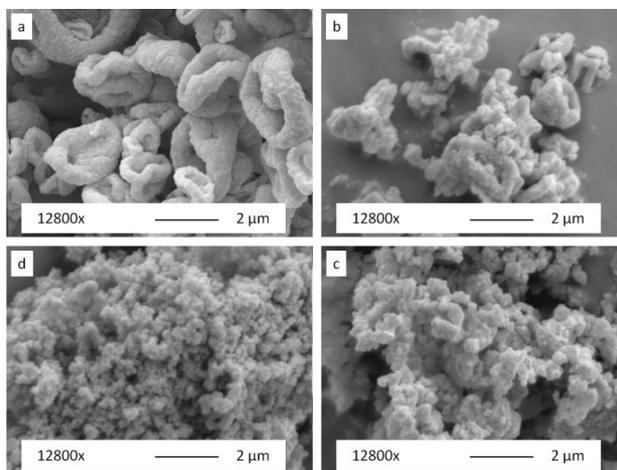


Figure 4 - 30 : Micrographies électroniques de la poudre de BH-1 synthétisée par séchage par atomisation, ayant subi un traitement thermique de 2h à 800°C (a) avant broyage et après broyage de (b) 30 minutes, (c) 1h et (d) 4h.

L'influence du broyage sur la cristallinité du composé a été vérifiée par diffraction des rayons X (Figure 4 - 31).

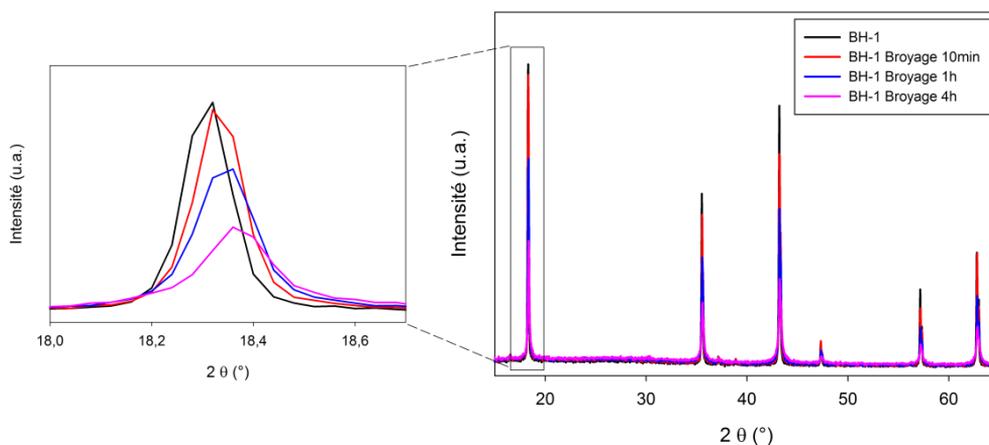


Figure 4 - 31 : Evolution des diffractogrammes X lors du broyage de la poudre BH-1.

Nous pouvons observer un déplacement des réflexions vers les grands 2θ mais l'effet est très faible. Cela peut indiquer une légère diminution du paramètre de maille mais un artefact dû au positionnement de l'échantillon sur le support lors de l'analyse n'est pas exclu. La largeur à mi-hauteur des réflexions augmente légèrement avec la durée de broyage. Les cristallites constituant le composé BH-1 étant relativement grandes avant le broyage, la diminution de

leurs tailles au cours de celui-ci est vraisemblablement en partie à l'origine de l'augmentation de la largeur à mi-hauteur des réflexions. Quant à l'intensité de la réflexion principale, sa valeur diminue au fur et à mesure du broyage, ce qui semble indiquer une réduction de la cristallinité des particules lors du broyage.

4.4.5. Caractérisations électrochimiques

Les courbes associées à la deuxième décharge pour les différents composés sont présentées à la Figure 4 - 32. Les meilleures capacités sont obtenues pour les échantillons BH-1 et 2 avec 152 et 149 mAh/g respectivement. Les composés BH-3 et 4 présentent une capacité de 110 et 103 mAh/g. L'analyse par diffraction des rayons X a montré que les composés BH-1 et 2 présentait uniquement la phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, tandis que les composés BH-3 et 4 présentent également la phase Li_2TiO_3 , inerte électrochimiquement [13-14]. La phase de Li_2TiO_3 pourrait ainsi contribuer à la perte de capacité du composé observée. Le composé BH-4 présente une distribution en taille des particules plus importante due à la formation d'agglomérats qui pourraient rendre l'accès aux ions Li^+ à la surface de chaque particule plus difficile, ce qui pourrait également contribuer à diminuer la valeur de la capacité. Il semble donc que la concentration de la solution puisse influencer les performances électrochimiques du composé au travers du taux d'agglomération et de la composition.

Les poudres BH-5 et 6 ont été synthétisées à partir de solutions dont les concentrations sont identiques à celles des poudres BH-2 et 3 (respectivement 0,1 et 0,05 mol/L). Le composé BH-6 est caractérisé par une capacité de 109 mAh/g similaire à celle du composé BH-3 (0,05 mol/L chacun). Ce résultat tendrait à confirmer que la présence de la phase Li_2TiO_3 (BH-3 et 6) conditionne la valeur de la capacité et ce, indépendamment de la température de séchage. Le composé BH-5 par contre possède une capacité de 114 mAh/g (capacité plus faible que le composé de même concentration BH-2 (0,1 mol/L). qui est largement inférieure à celle de la poudre BH-2 (149 mAh/g). Cette différence significative de capacité pourrait être liée à un taux d'agglomération supérieur dans le cas de la poudre BH-6 séchée à 160°C. En effet, les poudres BH-5 et 6 sont caractérisées par une distribution en taille des particules bimodale, avec des agglomérats de plus de 100 μm , ce qui pourrait contribuer à la perte de capacité du composé.

Le composé BEC-1 est caractérisé par une capacité de 141 mAh/g, proche de celles obtenues pour les composés BH-1 et 2. Ce résultat démontre que, dans le cas de cette synthèse, l'ajout de carbone ne semble pas améliorer la capacité du composé.

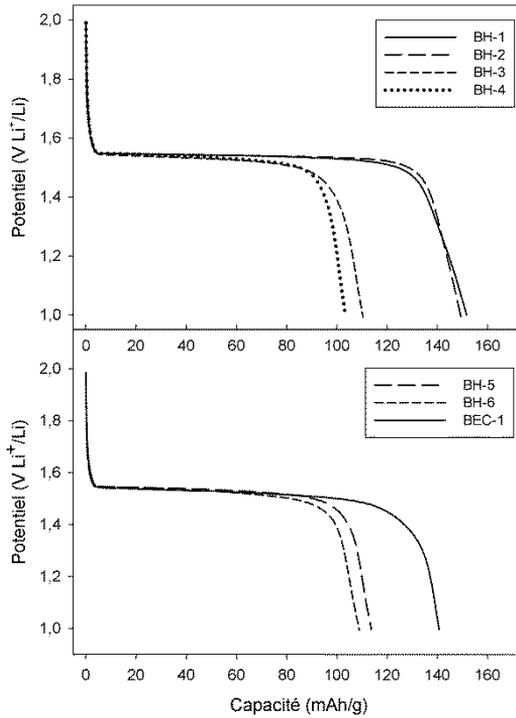


Figure 4 - 32 : Courbes de seconde décharge pour les composés BH-1, 2, 3, 4, 5, 6 et BEC-1 à une vitesse de $C/4$ dans un domaine de potentiel compris de 2 à 1V.

Dans le cas du broyage du composé BH-1, la Figure 4 - 33 présente les courbes associées à la seconde décharge avant et après un broyage de 30 min, 1h et 4h. On peut observer que la capacité du composé augmente avec le temps de broyage. Ainsi, la poudre, avant broyage, est caractérisée par une capacité de 152 mAh/g pour une capacité de 164 mAh/g après 4h de broyage. La forme de la courbe de décharge évolue également avec le broyage, donnant des courbes de plus en plus incurvées. Il s'agit d'un phénomène observé lorsque la taille des particules diminue [15], ce qui est tout à fait cohérent avec les observations réalisées par granulométrie, microscopies électroniques et diffraction des rayons X. Wagemaker et al. suggèrent que la taille des particules a une influence sur l'intercalation des ions Li^+ , qui se traduit pas une modification du profil des courbes. Celui-ci est dû à la formation d'une solution solide et à la présence d'une zone où la phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ formerait $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($0 < x < 3$) avant de former la phase $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [16;17].

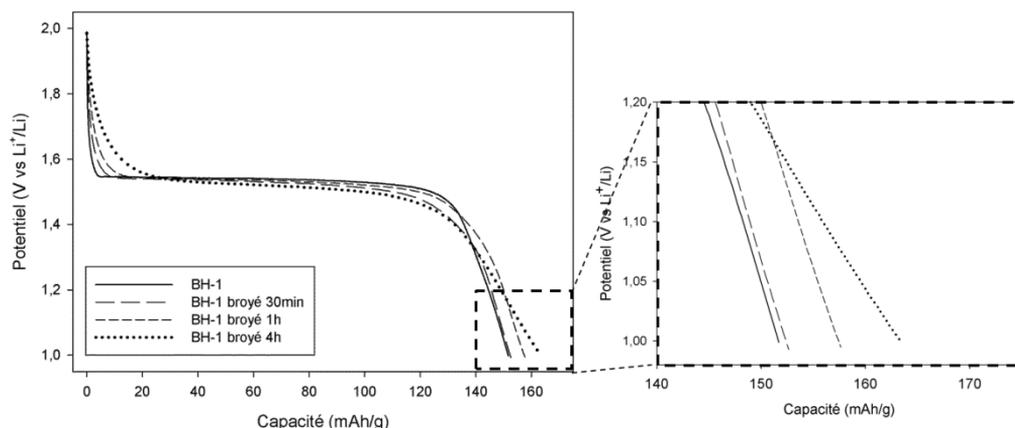


Figure 4 - 33 : Courbes de seconde décharge pour le composé BH-1 avant et après broyage à une vitesse de C/4 dans un domaine de potentiel compris de 2 à 1V.

La Figure 4 - 34 présente la tenue au cyclage des composés BH-1, BEC-1 et BH-1 après 4h de broyage. En C/4, la capacité des composés chute rapidement entre le premier et le deuxième cycle. Sur les 10 premiers cycles, le composé BH-1 perd environ 12% de sa capacité avant de se stabiliser vers une valeur de 130 mAh/g. La valeur de la capacité décroît en fonction de la vitesse de cyclage. Néanmoins, pour une vitesse fixée, la capacité reste constante. Nous pouvons également observer que la poudre BH-1 est caractérisée par une bonne réversibilité. En effet, après avoir été cyclée à haute vitesse, la poudre possède encore la même valeur de capacité pour une vitesse de cyclage inférieure (C/4). Nous pouvons dès lors en conclure que le cyclage à haute vitesse ne détruit donc pas la structure du composé. Il est dès lors possible de conserver les valeurs des capacités.

Dans le cas du composé BEC-1, entre les deux premiers cycles en C/4, le composé perd environ 13% de sa capacité et 17% après 10 cycles. Cette perte de capacité continue au fur et à mesure du cyclage. Après 30 cycles, la valeur de la capacité a été réduite de 20% pour atteindre une valeur de 112 mAh/g.

Le composé BH-1 broyé 4h est caractérisé par la meilleure capacité avec 165 mAh/g. Après 10 cycles, le composé a perdu 8% de sa capacité, ce qui est la diminution la moins importante des trois composés testés. Après 30 cycles, la capacité est de 149 mAh/g, ce qui représente seulement une perte de 10% de la capacité initiale. Pour chaque vitesse de cyclage, les valeurs de capacité obtenues sont stables. Le composé BH-1-broyage est caractérisé par une très bonne réversibilité. Ainsi, la seconde mesure en C/4, réalisée après les mesures à vitesses de cyclage croissantes, possède une valeur moyenne de capacité de 147 mAh/g, ce qui confirme la stabilité du matériau face à l'intercalation-désintercalation des ions.

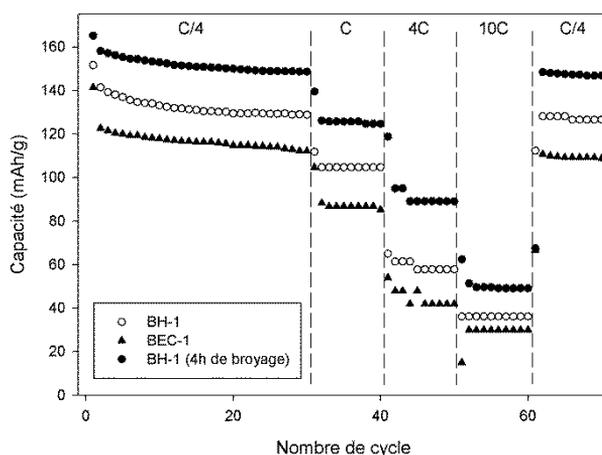


Figure 4 - 34 : Tenue au cyclage pour les décharges des composés BH-1 et BEC-1 pour des vitesses de C/4, C, 4C et 10C dans un domaine de potentiel compris de 2 à 1V.

4.4.6. Conclusion

Le séchage par atomisation avec l'atomiseur de laboratoire Buchi a permis de modifier la morphologie des particules, comme souhaité, et d'étudier des paramètres influençant le comportement électrochimique du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. En effet, la concentration modifie la structure et la microstructure du composé, tandis que la température semble modifier l'état d'agglomération des particules.

En effet, la diffraction des rayons X nous renseigne que l'apparition d'une phase secondaire de Li_2TiO_3 liée à la concentration de la solution des précurseurs. Les solutions concentrées ne présentent pas de phase secondaire apparente. La morphologie des particules varie également avec la concentration, passant d'une morphologie convexe pour les concentrations élevées à champignon pour les plus faibles.

Les poudres sont caractérisées, de manière générale, par un taux d'agglomération important mais les agglomérats sont majoritairement présents pour les composés obtenus à partir des solutions avec les concentrations les plus faibles mais également lorsque la température d'entrée augmente lors du séchage. Néanmoins, l'application d'ultrasons permet de réduire la taille de ces agrégats et de libérer les particules primaires constitutives. Une étape de broyage a permis de resserrer la distribution en taille des particules. Après 4 heures de broyage, les particules primaires ont été complètement brisées et la poudre est constituée, par conséquent, de cristallites nanométriques agglomérées.

Les meilleurs résultats électrochimiques ont, dès lors, été obtenu pour la poudre séchée à plus faible température d'entrée (120°C) avec la concentration la plus élevée, avec 152 mAh/g (86% de la capacité théorique). En effet, la poudre BH-1 est moins agglomérée et présente une structure sans phase secondaire. Cette valeur augmente jusque 164 mAh/g après broyage (94% de la capacité théorique) grâce à la libération des cristallites de taille nanométriques. Ce résultat a donc permis d'établir une corrélation entre la microstructure des particules et leurs propriétés électrochimiques.

Une synthèse avec ajout de carbone dans un solvant organique a été réalisée en vue d'améliorer les performances électrochimiques du composé. Malheureusement, la capacité obtenue n'est que de 141 mAh/g avec une mauvaise tenue au cyclage.

L'ensemble de ces observations a permis de fixer des bases importantes directement exploitables pour la suite de ce travail dans lequel un atomiseur pilote est utilisé.

4.5. Atomiseur pilote

4.5.1. Mode opératoire et paramètres expérimentaux

Dans le cadre de ce chapitre, nous avons évalué la production à l'échelle pilote de poudres de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ par atomisation à partir de solutions ou de suspensions. Les synthèses de cette section ont été réalisées à l'aide de l'atomiseur pilote GEA Niro Mobile Minor (Figure 4 - 35).



Figure 4 - 35 : Photo de l'atomiseur GEA Niro Mobile Minor.

Dans le cadre de cette étude, deux protocoles expérimentaux ont été établis :

- Atomisation de suspensions de précurseurs en voie aqueuse ;
- Atomisation de solutions de précurseurs en voie organique.

Le choix des facteurs étudiés a été dicté en partie par les résultats obtenus précédemment avec l'atomiseur de laboratoire.

4.5.1.1. Voie aqueuse : Suspension aqueuse de précurseurs

La Figure 4 - 36 reprend le protocole de préparation des suspensions de précurseurs. L'originalité de cette voie de synthèse réside dans l'ajout de carbonate d'ammonium dans la suspension de précurseurs. L'objectif de cet ajout est de précipiter dans la suspension un précurseur carbonaté de lithium afin de modifier la structure et la microstructure des particules de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Dans le cadre de cette étude, nous avons évalué l'effet de la concentration du carbonate d'ammonium sur la taille, la morphologie et les propriétés électrochimiques des poudres synthétisées. Les synthèses sont notés NHC-1 à 3 (« N » pour l'atomiseur Niro, « H » pour le solvant H_2O , « C » pour l'ajout de carbone) respectivement avec le code couleur « rose - rouge - rouge foncé ».

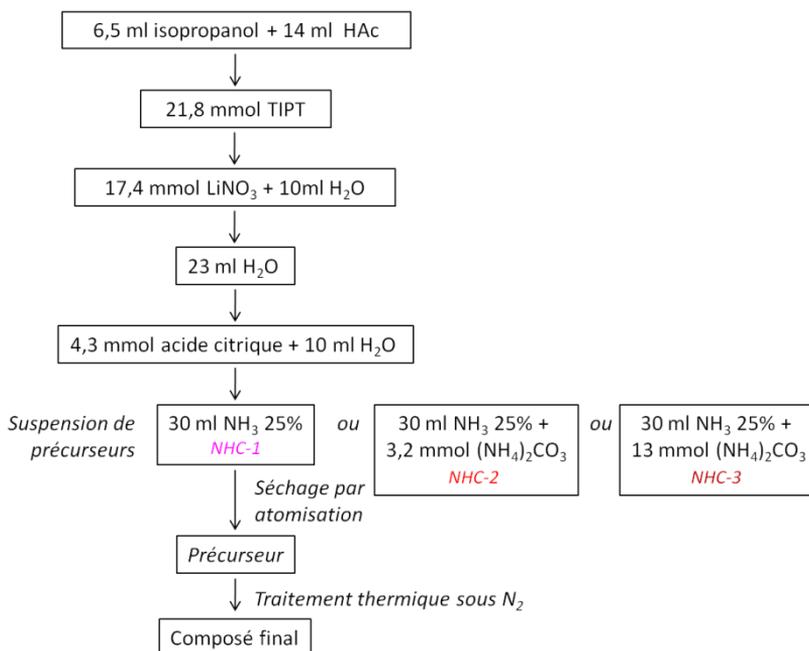


Figure 4 - 36 : Schéma détaillé de la voie aqueuse de la suspension de précurseur destinée à la synthèse du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ par séchage par atomisation avec un atomiseur pilote.

4.5.1.2. Voie organique : Solution éthanolique

A. Effet de la température de séchage

Dans cette voie de synthèse, les essais ont été réalisés à partir de solutions dont le solvant est l'éthanol. L'effet de la température d'entrée sur la structure et microstructure des particules obtenues a été investigué. Les températures étudiées sont 120, 160 et 200°C dont les essais sont référencés NEC-4 à 6 (« N » pour l'atomiseur Niro, « E » pour le solvant éthanol, « C » pour l'ajout de carbone) respectivement avec le code couleur « vert clair - vert - noir ».

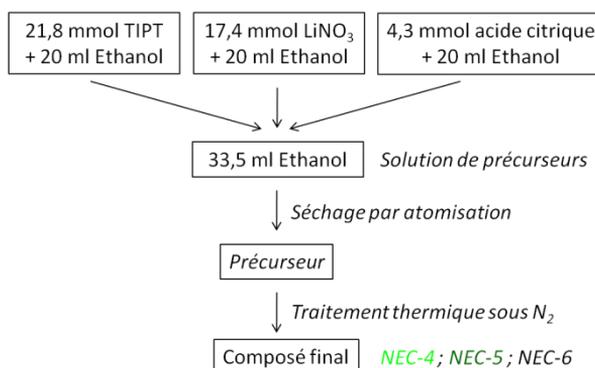


Figure 4 - 37 : Schéma détaillé de la voie organique de la solution de précurseurs destinée à la synthèse du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ par séchage par atomisation avec un atomiseur pilote.

B. Effet de la concentration

Lors de ces essais sans ajout d'acide citrique, le paramètre investigué a été la concentration de la solution (0,1 et 0,005 mol/L) (Figure 4 - 38).

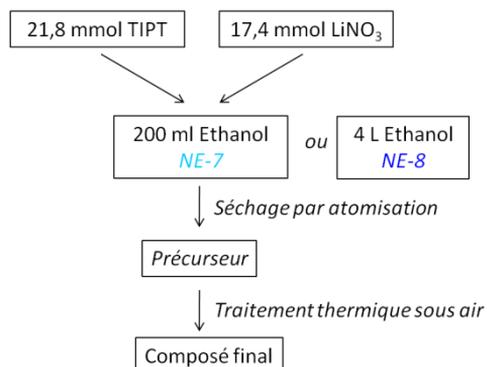


Figure 4 - 38 : Schéma détaillé de la voie organique sans ajout de carbone à la solution de précurseurs destinée à la synthèse du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ par séchage par atomisation avec un atomiseur pilote.

4.5.1.3. Résumé des protocoles expérimentaux

Les facteurs investigués dans le cadre de cette étude sont :

- Suspension : ajout de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$: $3,2 \cdot 10^{-2}$ et $1,3 \cdot 10^{-1}$ mol/L
- Solution : température d'entrée du séchage par atomisation : 120 – 160 – 200°C
- Solution : concentration de la solution : 0,1 et 0,005 mol/L

Les conditions expérimentales sont reprises dans le Tableau 4 - 4.

Tableau 4 - 4 : Conditions opératoires utilisées pour l'atomiseur pilote.

Facteurs	Gaz de séchage			Air		
	Débit d'injection			20ml/min		
	Pression d'injection			4 Bar		
Nom de l'échantillon	T° d'entrée (°C)	T° de sortie (°C)	Concentration (mol/L)	Solvant H ₂ O	Solvant éthanol	Traitement thermique
NHC-1	200	108	0,2	✓		900°C N ₂
NHC-2	200	108	0,2	✓		900°C N ₂
NHC-3	200	113	0,2	✓		900°C N ₂
NEC-4	120	80	0,2		✓	900°C N ₂
NEC-5	160	103	0,2		✓	900°C N ₂
NEC-6	200	118	0,2		✓	900°C N ₂
NE-7	160	110	0,1		✓	800°C Air
NE-8	160	108	0,005		✓	800°C Air

4.5.2. Caractérisations structurales

Les composés NHC-2 et 3 contiennent du $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ qui, en se décomposant lors du traitement thermique, peut éjecter la poudre hors du creuset. Le traitement thermique a donc été modifié par rapport aux autres synthèses en imposant des rampes de vitesse de température moins importantes (Figure 4 - 39). Les températures intermédiaires (400, 600) restent les mêmes pour pouvoir effectuer une comparaison entre les composés. La température finale du traitement thermique varie selon que celui-ci est réalisé sous air ou N_2 . La durée des paliers est de deux heures.

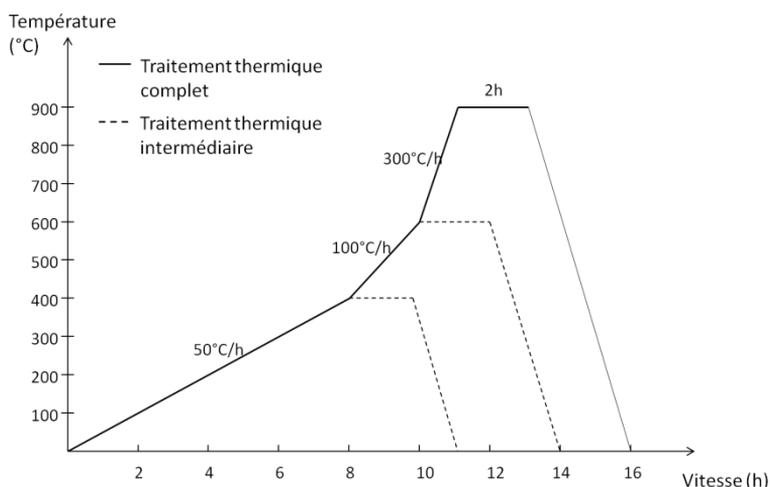


Figure 4 - 39 : Représentation schématique du cycle thermique sous N_2 appliqué sur les poudres obtenues par séchage par atomisation.

Les diffractogrammes X des différentes poudres synthétisées présentent les mêmes intermédiaires réactionnels que ceux obtenus dans le cadre des synthèses réalisées avec l'atomiseur de laboratoire (non montrés). Ainsi, les modifications, tant au niveau de l'atomisation que de la solution, ne modifient pas le mécanisme réactionnel de la synthèse. A 400°C , les poudres présentent un début de cristallisation aux angles $25,2^\circ$ (TiO_2 anatase) et $43,2^\circ$ ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$). A 600°C , les phases TiO_2 , Li_2TiO_3 et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sont présentes.

Après traitement thermique ($900^\circ\text{C}/2\text{h}$), le composé NHC-1 montre des réflexions intenses relatives à la présence de la phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Figure 4 - 40). Le composé a donc pu être synthétisé sans phase secondaire à 900°C après 2h de calcination. Les composés NHC-2 et 3 présentent néanmoins des réflexions des phases TiO_2 rutile et Li_2TiO_3 . Celles-ci indiquent une durée et/ou une température de traitement thermique insuffisante pour atteindre la complétion de la réaction. En effet, nous avons montré précédemment (point 4.2.2.) que les phases TiO_2 rutile et Li_2TiO_3 apparaissaient simultanément et constituent des intermédiaires réactionnels menant à la formation du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Après traitement thermique, le composé

NHC-2 est celui dont l'intensité des réflexions est la plus faible attestant d'une moins bonne cristallisation (Figure 4 - 40). Cette cristallisation moins avancée est confirmée par la présence de la phase TiO_2 anatase ($25,3^\circ$). Le composé NHC-3 est caractérisé par le degré de cristallisation le plus important au vu de l'intensité des différentes réflexions présentes dans le diffractogramme. De plus, les réflexions liées à la phase TiO_2 rutile sont nettement moins marquées que dans le cas du composé NHC-1. Le composé NHC-3 présente donc les meilleures propriétés structurales.

L'analyse thermogravimétrique indique que les composés NHC-1/2/3 contiennent en moyenne 5,5% de carbone résiduel après traitement thermique.

Tous les composés NEC sont caractérisés par la présence de la phase anatase, seul le composé NEC-4 comporte également la phase rutile qui atteste d'un état d'avancement réactionnel plus prononcé pour cette poudre. Les composés NEC-4 et 5, séchés par atomisation à 120 et 160°C, présentent une cristallinité similaire avec des réflexions fines et intenses. Le composé NEC-6, séché à 200°C, est moins bien cristallisé que les deux autres composés.

L'analyse thermogravimétrique indique que les composés NEC-4/5/6 contiennent en moyenne 5,2% de carbone résiduel après traitement thermique.

Les composés NE-7 et 8 sont cristallisés. Néanmoins, ils présentent chacun des phases secondaires liées au TiO_2 rutile et au Li_2TiO_3 .

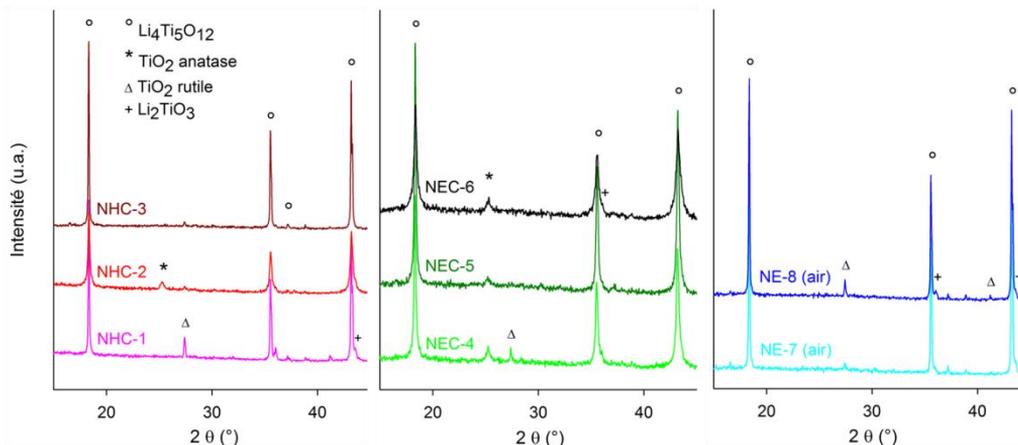


Figure 4 - 40 : Diffractogrammes X sur poudre des composés NHC-1/2/3 (à gauche) et NEC-4/5/6 (au centre) calcinés à 900°C 2h sous N_2 ; et NE-7/8 (à droite) calcinés à 800°C 2h sous air.

4.5.3. Caractérisations microstructurales

4.5.3.1. Voie aqueuse : Suspension aqueuse de précurseurs

Dans la Figure 4 - 41 reprenant les micrographies électroniques pour les synthèses NHC-1 à 3, on peut observer des morphologies très différentes de celles obtenues avec les solutions éthanoliques de l'atomiseur de laboratoire.

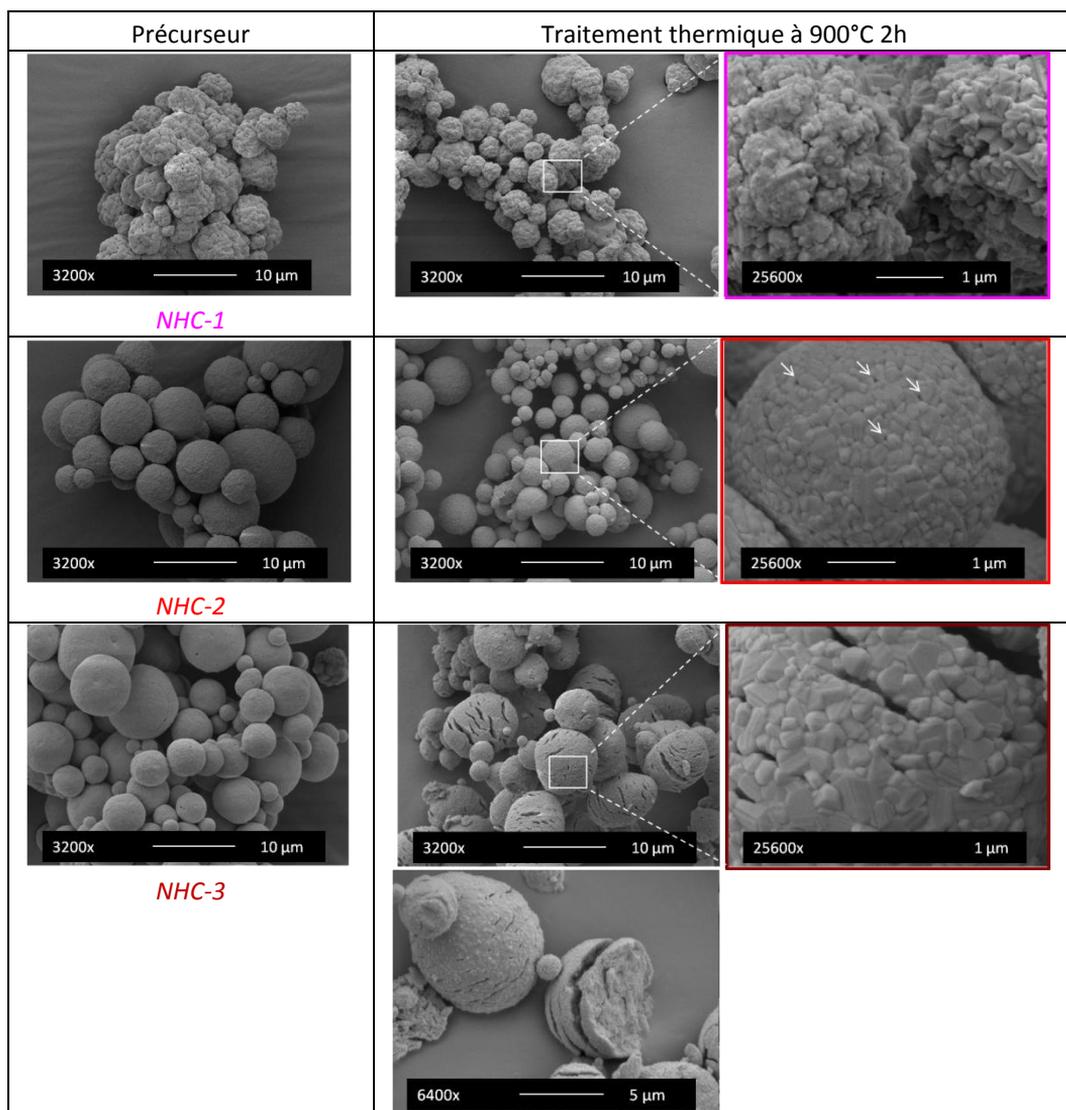


Figure 4 - 41 : Micrographies électroniques des poudres obtenues après séchage par atomisation avec un atomiseur pilote ; et après calcination à 900°C 2h sous N₂ pour les composés NHC-1 à 3.

Pour le composé NHC-1, les particules apparaissent sous forme de sphères avec une surface irrégulière à l'aspect de « chou-fleur ». Cette morphologie est conservée après calcination. Dans le cas des composés NHC-2 et 3, la poudre obtenue après séchage par atomisation présente des particules sphériques, à la surface plus lisse que celle du composé NHC-1, constituées d'un ensemble de particules primaires submicroniques. Après calcination, il est possible d'observer l'effet du carbonate d'ammonium sur la morphologie des particules. Dans le cas du composé NHC-2, les particules conservent leur morphologie sphérique avec apparition d'une porosité ouverte qui peut être observée à la surface de celles-ci. Pour le composé NHC-3, les particules prennent une forme ovale avec de nombreuses fissures donnant aux particules une morphologie de type « pomme de pin ». Nous pouvons également observer que ces particules sont pleines. Pour les trois composés, la surface des particules montrent le développement de la cristallisation à la surface des particules.

Les conséquences de l'ajout de carbonate d'ammonium dans la suspension ont été étudiées par spectroscopie infrarouge et microscopie électronique. Le spectre infrarouge du composé NHC-3 à 400°C (Figure 4 - 42) confirme la présence de carbonate dans le composé sous forme de Li_2CO_3 . En effet, les bandes d'absorption à $1490 - 1445 \text{ cm}^{-1}$ et à 1087 et 859 cm^{-1} correspondent au composé Li_2CO_3 . Les bandes d'absorption à 1490 et 1445 cm^{-1} sont associées à celles des groupements nitrate à 1383 cm^{-1} et C-O (carboxylate) à 1560 cm^{-1} provenant des précurseurs organiques partiellement dégradés. Les nombres d'ondes à 2350 et 667 cm^{-1} correspondent aux modes de vibration d'élongation asymétriques et de déformation d'angle du CO_2 [18]. Cette identification est appuyée par le fait que Wen et al. ainsi que Yoshikawa et al. ont observé que la décomposition du Li_2CO_3 lors de synthèse du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ a lieu entre 400 et 800°C [19;20].

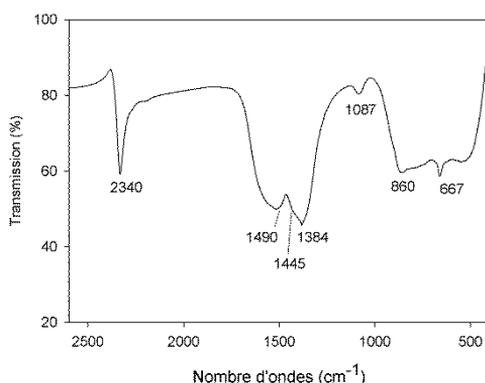


Figure 4 - 42 : Spectre infrarouge du composé NHC-1 à 400°C

Des tests réalisés au laboratoire prouvent que les concentrations utilisées dans ces expériences ne permettent pas la précipitation du carbonate de lithium avant atomisation. Ceci suggère la formation de ce dernier dans l'atomiseur lors de l'étape de séchage et de concentration des ions dans la goutte. L'évolution de la morphologie des particules en

fonction de la température de calcination, par microscopie électronique à balayage, permet de confirmer que les modifications morphologiques observées apparaissent à partir de 400°C (Figure 4 - 43). Ainsi, à 400°C, les particules se déforment et adoptent une forme ovale. A 650°C, des fissures apparaissent aux extrémités des particules.

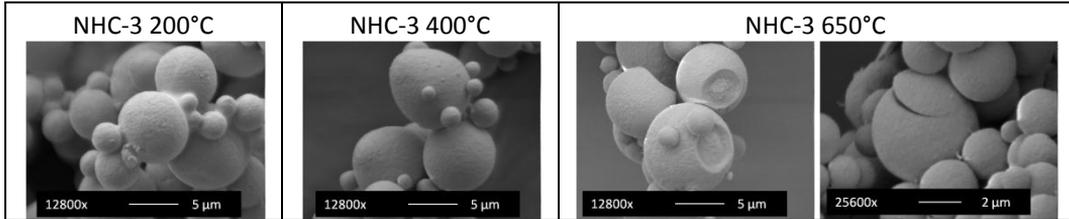


Figure 4 - 43 : Micrographies électroniques des poudres NHC-1 à 3 calcinées à 200, 400 et 650°C.

La Figure 4 - 44 reprend la réflexion principale des diffractogrammes X pour les composés NHC-1/2/3, ainsi que les micrographies électroniques associées et les distributions en taille des particules sans et avec traitement aux ultrasons (US).

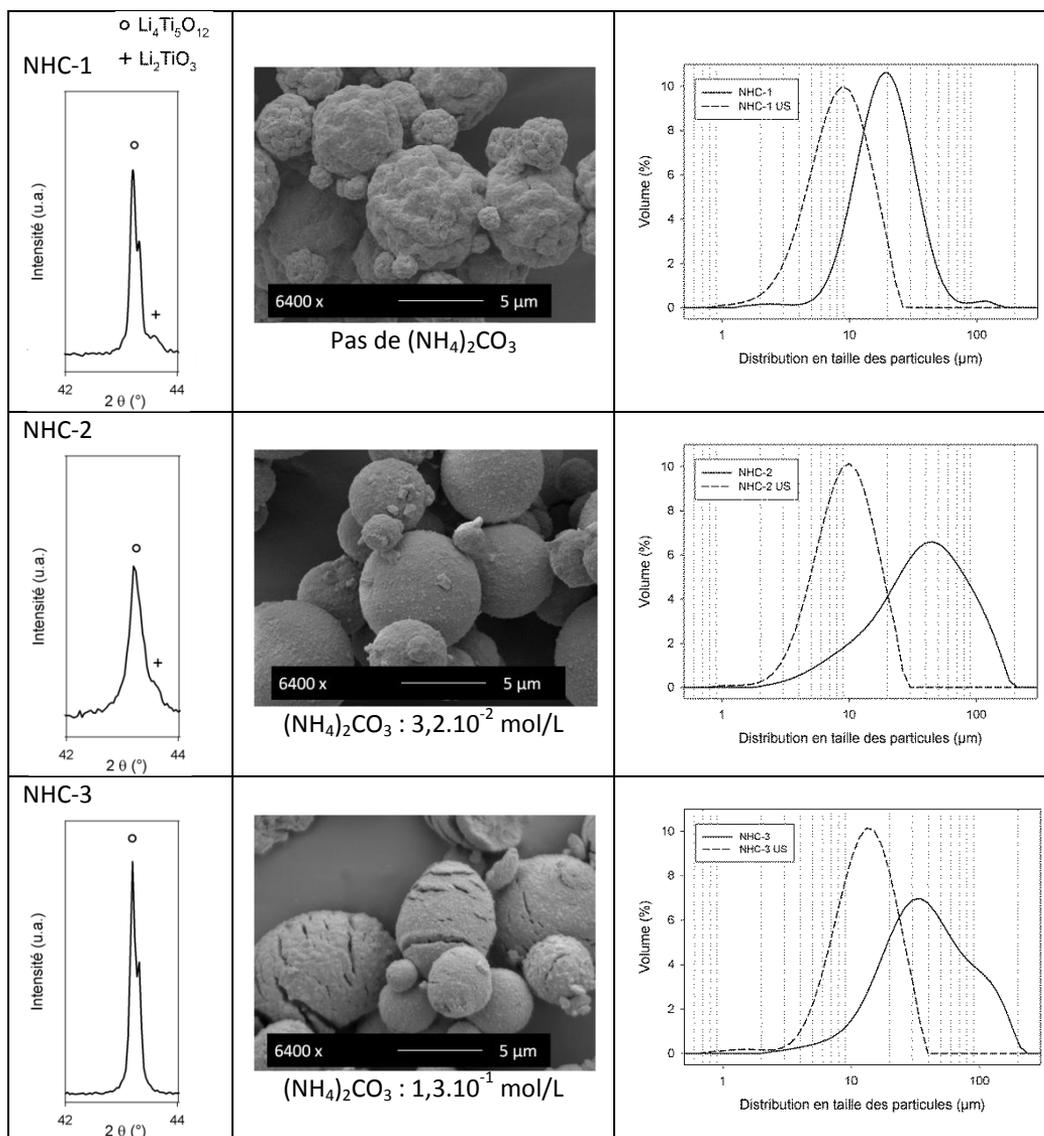


Figure 4 - 44 : Diffractogrammes X, micrographies électroniques, distributions en taille des particules sans et avec traitement aux ultrasons (US) des poudres NHC-1/2/3 calcinées 2h à 900°C sous N_2 .

Le composé NHC-1 est caractérisé par la distribution granulométrique la plus étroite (span=1,4) tandis que les deux autres composés présentent des distributions granulométriques plus étendues que le composé NHC-1 (span respectif de 2,3 et 2,6 pour NHC-2 et NHC-3), ce qui atteste d'un taux d'agglomération plus important. L'application d'ultrasons lors de la mesure de la taille des particules permet de resserrer l'ensemble des distributions granulométriques (span 1,4) et de désagglomérer les poudres. Cependant, nous observons une différence au niveau de la taille des particules qui est peut être liée à la présence du carbonate d'ammonium. Ce résultat est cohérent avec les observations réalisées

par microscopie électronique. Le composé NHC-2 présente des particules sphériques « gonflées » par rapport au composé NHC-1, ce qui explique une augmentation de la taille des particules (Tableau 4 - 5). Ce phénomène est amplifié pour le composé NHC-3 dont le contenu en carbonate d'ammonium est supérieur. Ainsi, la présence de carbonate d'ammonium dans la solution engendre non seulement des modifications structurales mais également microstructurales (Figure 4 - 44).

Tableau 4 - 5 : Descripteurs associés aux courbes de distributions en taille des particules des composés NHC-1/2/3 en absence et en présence d'ultrasons.

	Sans ultrason				Avec ultrasons			
	$d(0,1)$	$d(0,5)$	$d(0,9)$	Span	$d(0,1)$	$d(0,5)$	$d(0,9)$	Span
NHC-1	10,4	20,4	39,3	1,4	4,2	8,9	16,9	1,4
NHC-2	11,3	41,5	108,1	2,3	4,8	10,0	18,9	1,4
NHC-3	14,7	39,8	117,5	2,6	6,7	13,9	25,9	1,4

4.5.3.2. Voie organique : Solution éthanolique : Effet de la température

La Figure 4 - 45 présente les micrographies électroniques pour les composés NEC-4 à 6 avant calcination.

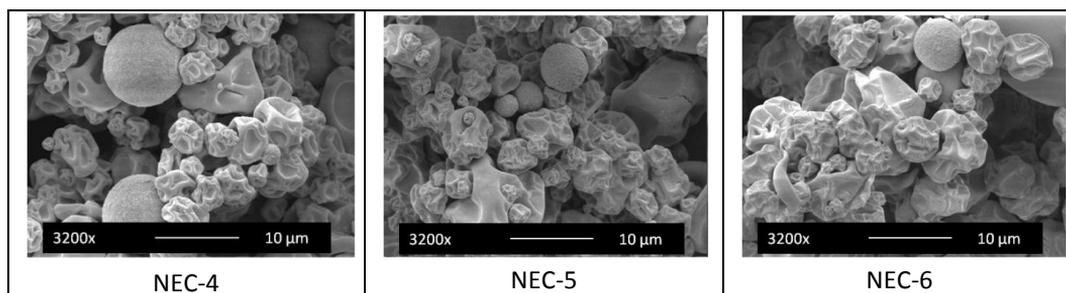


Figure 4 - 45 : Micrographies électroniques des poudres obtenues après séchage par atomisation avec un atomiseur pilote avant calcination pour les composés NEC-4/5/6.

Ces composés présentent deux morphologies différentes au sein des particules (Figure 4 - 45) : des particules pseudo sphériques irrégulières ou parfaitement sphériques. Les particules irrégulières majoritairement présentes dans les différents échantillons peuvent s'expliquer par des phénomènes hydrodynamiques survenant à l'interface liquide/gaz de la goutte. Ce phénomène peut survenir lorsqu'il y a un changement dans les paramètres de la solution (viscosité, addition d'agent tensio-actif, solvant) ou techniques (température de séchage, pression, type d'injection, débit de gaz). En ce qui concerne les particules parfaitement régulières, celles-ci sont similaires à celles obtenues au départ d'une suspension. Une hypothèse serait de considérer une instabilité de la solution des précurseurs (isopropoxyde de titane) qui précipiterait partiellement lors son passage dans la tête d'injection chaude. Ce

phénomène avait déjà été observé lors de l'injection de solutions à base d'isopropoxyde de titane dans le cadre de la synthèse par atomisation avec l'atomiseur de laboratoire, occasionnant un bouchage de la tête de pulvérisation. La faible quantité de ce type de particules pourrait s'expliquer par un temps de passage réduit de la solution dans la tête de pulvérisation.

La Figure 4 - 46 reprend la réflexion principale des diffractogrammes X pour les composés NEC-4/5/6, ainsi que les micrographies électroniques associées et les distributions en taille des particules sans et avec traitement aux ultrasons (US).

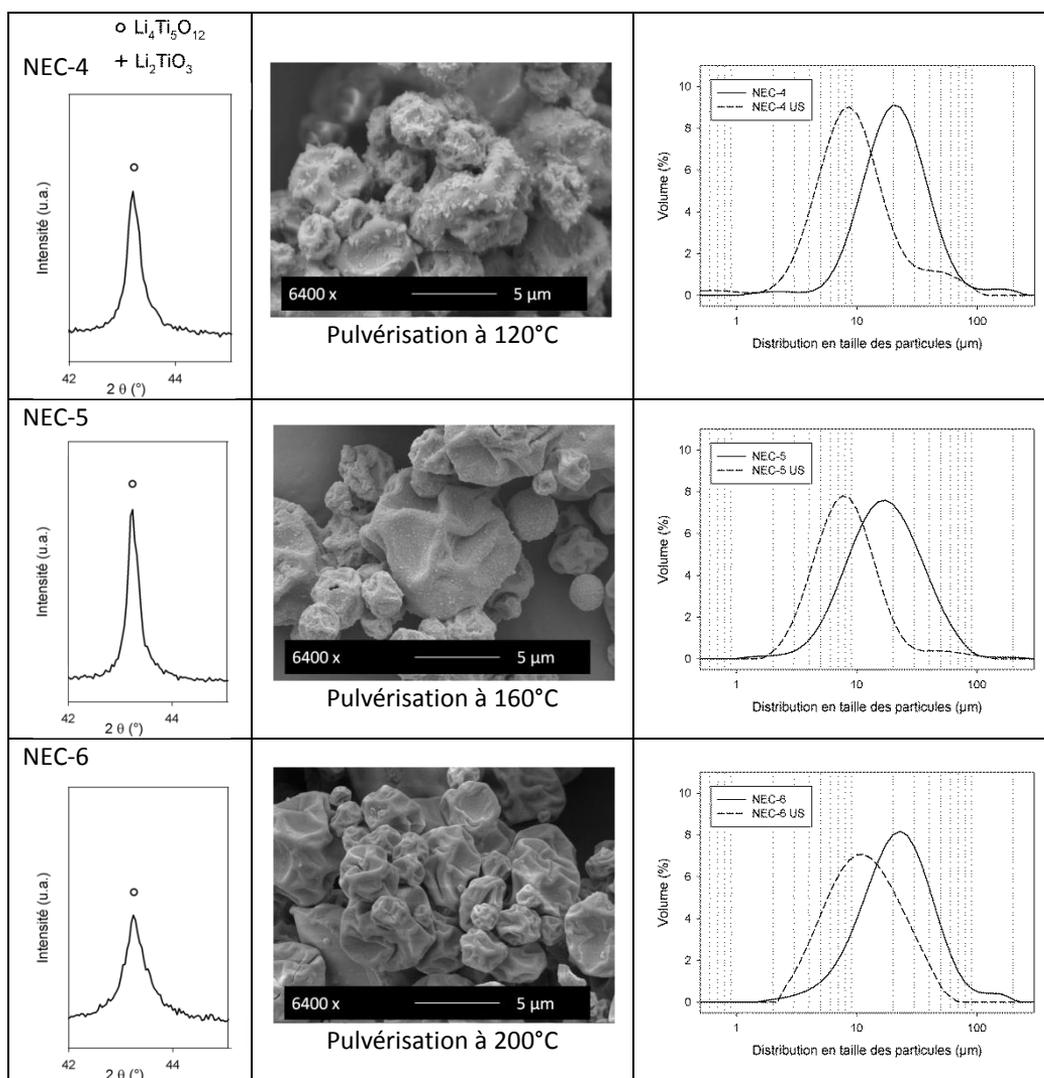


Figure 4 - 46 : Diffractogrammes X, micrographies électroniques, distributions en taille des particules sans et avec traitement aux ultrasons (US) des poudres NEC-4/5/6 calcinées 2h à 900°C sous N_2 .

Les distributions granulométriques sont monomodales et centrées autour de 20 μm . L'application des ultrasons permet de déplacer les distributions vers les plus petites tailles de particule (Tableau 4 - 6). La désagglomération est confirmée au travers des valeurs de $d(0,5)$ associées à chaque courbe. Cependant, nous pouvons observer que la poudre NEC-6 est caractérisée par une taille de particule plus élevée ($d(0,5)=14,5\mu\text{m}$) que pour les poudres NEC-4 et 5. Cet accroissement du degré d'agglomération des particules pourrait être attribuée à une température de séchage plus importante (200°C).

Tableau 4 - 6 : Descripteurs associés aux courbes de distributions en taille des particules des composés NEC-4/5/6 en absence et en présence d'ultrasons.

	Sans ultrason				Avec ultrasons			
	$d(0,1)$	$d(0,5)$	$d(0,9)$	Span	$d(0,1)$	$d(0,5)$	$d(0,9)$	Span
NEC-4	10,2	22,2	48,4	1,7	4,1	9,5	26,6	2,4
NEC-5	7,3	18,3	45,8	2,1	4,2	8,6	19,1	1,7
NEC-6	9,1	23,3	54,0	1,9	5,9	14,5	34,2	1,9

4.5.3.3. Voie organique : Solution éthanolique : Effet de la concentration

La Figure 4 - 48 reprend la réflexion principale des diffractogrammes X pour les composés NEC-4/5/6, ainsi que les micrographies électroniques associées et les distributions en taille des particules sans et avec traitement aux ultrasons (US).

Nous pouvons clairement observer que la variation de la concentration permet une modification de la morphologie et de la taille des particules. Ainsi, le composé NE-7 est constitué de particules sphériques à la surface irrégulière (comme le composé NHC-1), tandis que le composé NE-8 présente des particules sphériques parfaitement lisses (avant calcination) et creuses (Figure 4 - 47). Après traitement thermique, la morphologie des particules du composé NE-8 ne change pas. Néanmoins, nous pouvons observer la croissance des cristallites primaires nanométriques à la surface des particules.

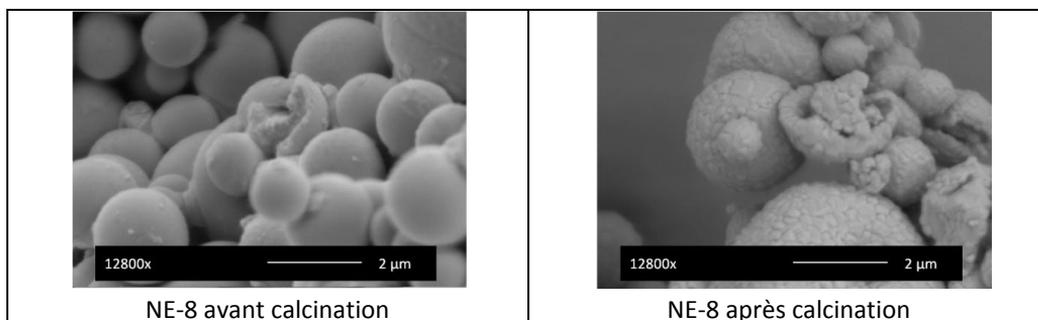


Figure 4 - 47 : Micrographies électroniques des poudres obtenues après séchage par atomisation avec un atomiseur pilote ; et après calcination à 900°C 2h sous air pour le composé NE-8.

Avant sonication, les poudres calcinées sont fortement agglomérées, ce qui est confirmé par les micrographies (Figure 4 - 48). Après sonication, le taux d'agglomération dans la poudre NE-8 est supérieur à celui de la poudre NE-7. Cette différence peut être corrélée à la réduction significative de la taille des particules en relation avec la concentration. Pour les deux poudres, nous pouvons observer la présence des phases Li_2TiO_3 et TiO_2 (Figure 4 - 40) qui attestent de la non complétion de la réaction.

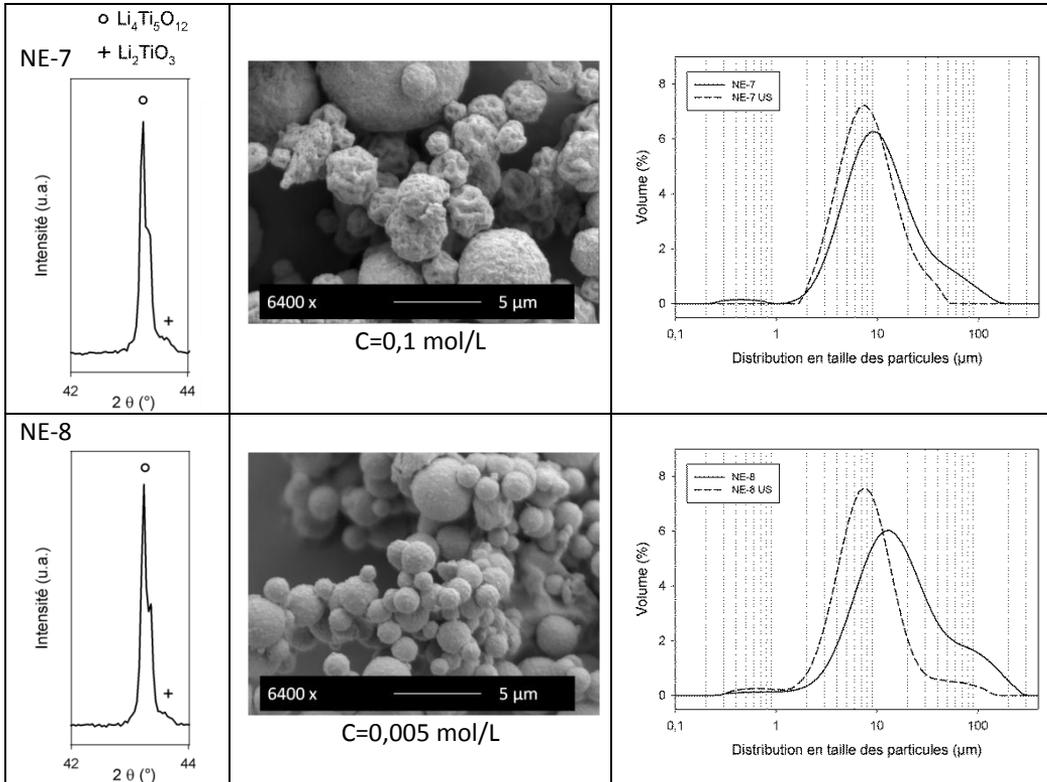


Figure 4 - 48 : Diffractogrammes X, micrographies électroniques, distributions en taille des particules sans et avec traitement aux ultrasons (US) des poudres NE-7/8 calcinées 2h à 800°C sous air.

Les valeurs des descripteurs associés aux courbes granulométriques sont présentées dans le Tableau 4 - 7.

Tableau 4 - 7 : Descripteurs associés aux courbes de distributions en taille des particules des composés NE-7/8 en absence et en présence d'ultrasons.

	Sans ultrason				Avec ultrasons			
	$d(0,1)$	$d(0,5)$	$d(0,9)$	Span	$d(0,1)$	$d(0,5)$	$d(0,9)$	Span
NE-7	4,5	11,7	63,0	5,0	4,0	8,8	21,0	1,9
NE-8	5,3	16,2	78,4	4,5	3,4	8,3	22,1	2,2

4.5.4. Caractérisations électrochimiques

La Figure 4 - 49 montre une micrographie de la composition mixte (NHC-2/graphite/PVDF) utilisée pour réaliser une caractérisation électrochimique. Nous pouvons clairement voir que les particules du matériau actif sont distribuées de manière homogène dans la matrice carbonée. Celles-ci sont recouvertes de graphite et elles ont conservé leur morphologie sphérique. Cette micrographie atteste donc de la résistance des particules lors de l'étape de préparation de l'échantillon pour la caractérisation électrochimique.

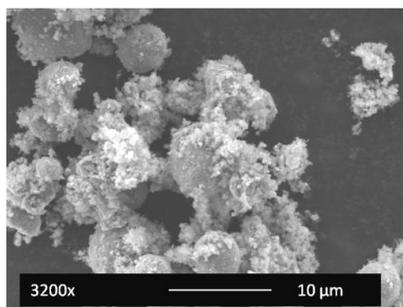


Figure 4 - 49 : Micrographie électronique de la poudre de NHC-2 après broyage manuel selon le procédé de préparation électrochimique.

La Figure 4 - 50 montre des micrographies de la composition mixte mise en forme par pressage sur une grille de mesure. Ces micrographies électroniques indiquent que les particules du matériau actif conservent leur microstructure après pressage, ce qui permettra de réaliser une corrélation entre les propriétés structurales et microstructurales du matériau actif et ses propriétés électrochimiques.

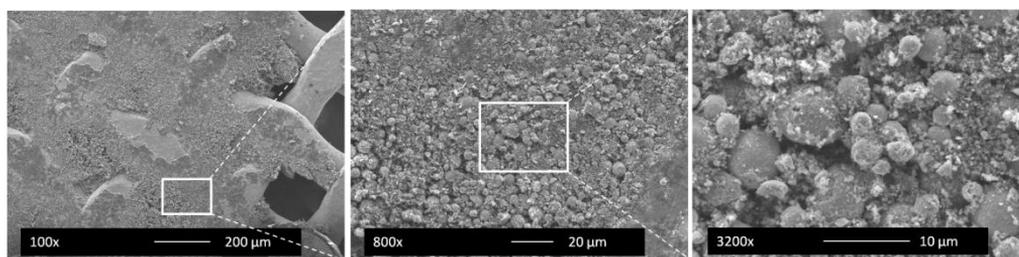


Figure 4 - 50 : Micrographies électroniques de la poudre de NHC-2 obtenue après le procédé de préparation électrochimique et pressage uniaxial.

Les résultats électrochimiques obtenus lors des cycles d'intercalation-désintercalation pour les composés NHC-1 à 3 sont présentés à la Figure 4 - 51. Les performances électrochimiques pour la seconde décharge montrent une amélioration de la capacité des composés NHC-1 à 3, allant de 83 jusque 138 mAh/g pour le composé NHC-3. Ce dernier présente une meilleure cristallisation même s'il contient une faible quantité de TiO₂ (rutile) (section 4.3.2. –

proportion moins importante que NHC-1). Il a été montré que conserver une quantité limitée de TiO_2 sous forme rutile dans le composé pouvait en améliorer les performances [21]. De plus, au niveau morphologique (section 4.3.3.), on a pu observer que le $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ avait permis « d'ouvrir » les particules, ce qui peut permettre une pénétration de l'électrolyte au sein des particules et augmenter ainsi la surface de réaction du composé. Dans le cas du composé NHC-1, des réflexions d'une intensité plus importante de TiO_2 attribuées à la phase rutile et au Li_2TiO_3 (phase inerte électrochimiquement) ainsi que la relative densité des particules pourraient expliquer les moins bonnes performances électrochimiques de cette poudre. En effet, les particules, non poreuses, limitent la surface disponibles pour l'intercalation d'ions Li^+ et réduit ainsi la capacité du matériau. La poudre NHC-2 est caractérisée par un degré de cristallisation moins important que pour la poudre NHC-3. De plus, sa granulo-morphologie est sensiblement différente de celle de du composé NHC-3 (plus petite et sphérique). D'un point de vue microstructurale, il est caractérisé par une porosité ouverte plus importante que l'échantillon NHC-1 mais inférieure à celle observée pour les particules NHC-3 dont le taux de carbonate d'ammonium est supérieur. Ces différences microstructurales pourraient, selon nous, être à l'origine des différences observées au niveau électrochimique et confirmer le rôle crucial joué par la présence du carbonate d'ammonium dans la solution.

Pour les composés NEC-4 à 6, on peut observer une nette diminution de la valeur de la capacité en fonction de la température de séchage choisie pour la synthèse. La capacité la plus élevée est obtenue pour le composé NEC-4, avec 124 mAh/g contre respectivement 109 et 57 mAh/g pour les composés NHC-5/6. Le composé NEC-6 présente des réflexions d'intensité plus faible que les composés NEC-4/5. La présence de la phase TiO_2 sous forme rutile témoigne d'une cristallisation plus avancée (comme dans le cas du composé NHC-3). Les trois composés présentent une même microstructure mais l'agglomération est plus importante pour le composé NEC-6, séché à 200°C. Cet état supérieur d'agglomération, combiné à une cristallisation moins avancée des particules, pourrait expliquer la faible valeur de la capacité mesurée.

Les poudres synthétisées à partir des solutions alcooliques à deux concentrations sont caractérisées par les capacités les plus faibles avec respectivement 90 et 81 mAh/g pour les composés NE-7 et 8. Les deux poudres présentent des réflexions relatives aux phases TiO_2 rutile et Li_2TiO_3 , ce qui peut nuire aux performances électrochimiques et expliquer les faibles valeurs de capacités mesurées. La différence de capacité mesurée entre les deux poudres pourrait quant à elle s'expliquer au travers de la microstructure de surface des particules. En effet, la rugosité des particules de NE-7 est nettement supérieure à celle de NE-8. Cette importante rugosité permet d'accroître la surface de contact avec l'électrolyte avec le matériau actif et ainsi d'augmenter le taux d'intercalation des ions Li^+ .

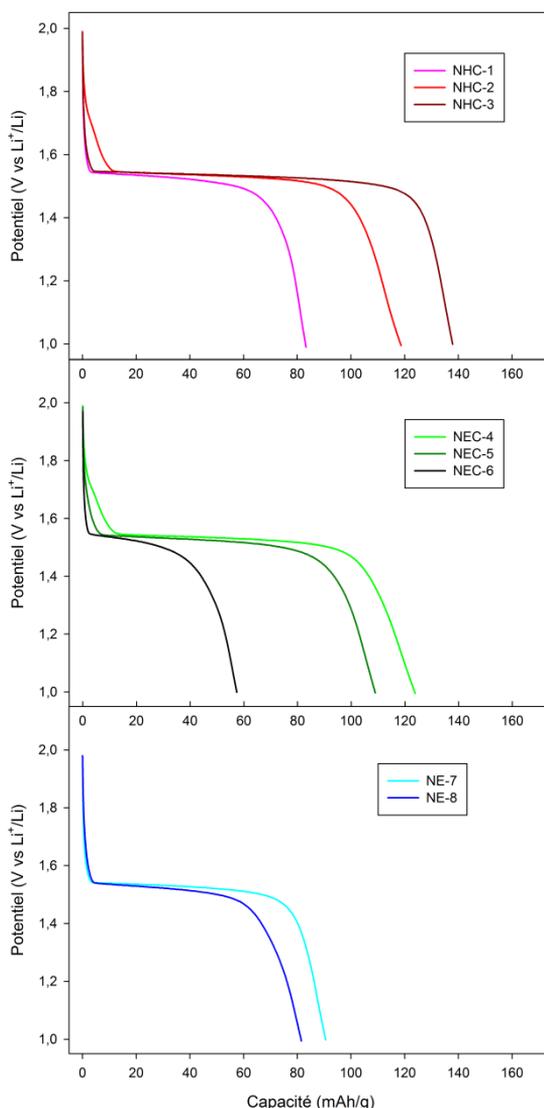


Figure 4 - 51 : Courbes de décharge initiale pour les composés NHC-1/2/3, NEC-4/5/6 et NE-7/8 à une vitesse de C/4 dans un domaine de potentiel compris de 2 à 1V.

La Figure 4 - 52 présente la tenue au cyclage des composés NHC-3 et NEC-4 qui sont les composés synthétisés dans le cadre de cette étude présentant les meilleures capacités. Nous pouvons observer sur la Figure 4 - 52 que la capacité des deux composés chute entre les deux premiers cycles où le composé NHC-3 perd 8% de sa capacité initiale. La capacité du composé NHC-3 se stabilise rapidement vers une valeur de 125 mAh/g qu'il conserve tout au long des 30 cycles. Plus la vitesse de cyclage augmente, plus la valeur de la capacité diminue mais tend à se stabiliser rapidement pour chacune des vitesses imposées. Lorsque l'on revient à la vitesse de cyclage initiale (C/4), les valeurs obtenues correspondent à la zone de stabilité obtenue lors de la première mesure en C/4, c'est-à-dire 125mAh/g pour le composé NHC-3. Le

cyclage à haute vitesse ne modifie donc pas la structure du composé. Il est dès lors possible de conserver les valeurs des capacités obtenues à vitesse plus lente.

Dans le cas du composé NEC-4, entre les deux premiers cycles en C/4, le composé perd environ 10% de sa capacité. Cette perte de capacité continue au fur et à mesure du cyclage. Ce comportement est similaire à celui obtenu pour le composé BEC-1 (également solution éthanol) avec l'atomiseur de laboratoire. Après 30 cycles, la valeur de la capacité a diminué de 20% pour atteindre une valeur de 100 mAh/g. Plus la vitesse de cyclage augmente, plus la valeur de la capacité diminue, jusqu'à s'approcher de zéro pour la vitesse de cyclage de 10C. La seconde mesure en C/4 suit le comportement de la première mesure avec une perte de capacité légère mais continue.

La capacité de décharge initiale du composé NEC-4 est plus faible que celle du composé NHC-3. L'intercalation du lithium se fait donc plus difficilement. Le composé NEC-4 étant moins bien cristallisé, la diffusion des ions Li^+ dans les sites d'intercalation peut être rendue plus difficile. De même, la désintercalation peut ne pas se faire correctement et empêcher l'accès aux ions Li^+ lors des intercalations suivantes, diminuant la capacité du composé progressivement au fur et à mesure du cyclage. De plus, le composé NHC-3, de par sa morphologie spécifique en forme de pomme de pin, offre une structure ouverte permettant à l'électrolyte de s'insérer au sein de la particule, augmentant la surface d'intercalation disponible pour les ions Li^+ .

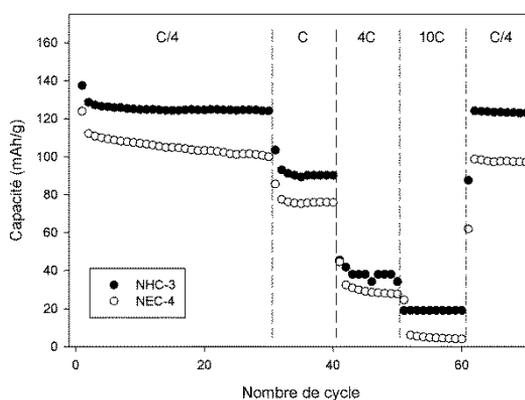


Figure 4 - 52 : Tenue au cyclage pour les décharges des composés NHC-3 et NEC-4 pour des vitesses de C/4, C, 4C et 10C dans un domaine de potentiel compris de 2 à 1V.

4.5.5. Conclusion

L'atomiseur pilote impose moins de limites techniques que l'atomiseur de laboratoire. Des synthèses à partir de suspensions aqueuses (NHC) et de solutions organiques (NEC ou NE) ont pu ainsi être réalisées. Ce dispositif expérimental permet de contrôler la morphologie des particules au travers de la composition de la solution ou de la suspension, ce qui influe sur les propriétés électrochimiques du matériau.

Dans le cas des poudres obtenues à partir de suspensions aqueuses, la capacité du composé augmente avec l'ajout de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Le meilleur résultat est obtenu pour le composé NHC-3, avec une valeur de la capacité de 150 mAh/g et une bonne tenue au cyclage, qui est liée à la structure et la microstructure des particules. Ainsi, cette poudre est caractérisée par une bonne cristallinité et l'absence de phase secondaire. De plus, la présence de carbonate d'ammonium dans la solution de précurseurs a pour effet de considérablement modifier la morphologie des particules. Celles-ci sont en forme de pomme de pin et présente une porosité ouverte importante, ce qui permet d'accroître les échanges entre l'électrolyte et le matériau actif.

Pour les poudres obtenues à partir de solutions, l'effet de la température de séchage a pu être observé, en partie au travers de la structure et de l'agglomération des particules. La morphologie, quant à elle, ne varie pas. En effet, le composé NEC-4, séché à la température la plus basse, présente le taux d'agglomération le plus faible et la meilleure capacité avec une valeur de 124 mAh/g. Sa tenue au cyclage est moins bonne que celle déterminée pour le composé NHC-3 car sa valeur de capacité décroît au cours du temps.

L'étude de l'effet de la concentration en précurseurs dans la solution sur les propriétés électrochimiques permet d'affirmer que les meilleurs résultats sont obtenus pour les solutions concentrées. En effet, pour de faibles concentrations, la taille des particules est réduite, ce qui engendre une augmentation du taux d'agglomération. De plus, ces particules sont pleines et, lors du traitement thermique, des phases secondaires de TiO_2 rutile et de Li_2TiO_3 apparaissent. Ces caractéristiques conduisent à une réduction importante des propriétés électrochimiques des composés (capacité de 81 mAh/g).

4.6. Bibliographie

- [1] Spray Drying Technology and Spray Dryer Information from GEA Niro. Disponible sur : <http://www.niro.com/niro/cmsdoc.nsf/WebDoc/webb8ckfle>
Consulté le 15/07/2013
- [2] A.B.D. Nandiyanto, K. Okuyama, *Adv. Powder Technol.* 22 (2011) 1-19.
- [3] Dossier Techniques de l'Ingénieur : Mise en forme des poudres - Séchage par atomisation – Principes. Disponible sur : <http://www.techniques-ingenieur.fr/res/pdf/encyclopedia/42489210-j2256.pdf>
Consulté le 02/09/2013
- [4] Dossier Techniques de l'Ingénieur : Mise en forme des poudres - Séchage par atomisation – Procédés. Disponible sur : <http://www.techniques-ingenieur.fr/res/pdf/encyclopedia/42489210-j2257.pdf>
Consulté le 02/09/2013
- [5] S.J. Lukasiewicz, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 (1989) 617-624.
- [6] Saka engineering systems PVT.LTD : Spray-dryers. Disponible sur : <http://www.sakaindia.net/spray-dryers.html>
Consulté le 12/08/21013
- [7] X. Zhang, J.H. Pan, A.J. Du, J. Ng, D.D. Sun, J.O. Leckie, *Mater. Res. Bull.* 44 (2009) 1070-1076.
- [8] T-F. Yi, L-J. Jiang, J. Shu, C-B. Yue, R-S. Zhu, H-B. Qiao, *J. Phys. Chem. Solids* 71 (2010) 1236-1242.
- [9] D.A.H. Hanaor, C. C. Sorrell, *J. Mater Sci* 46 (2011) 855-874.
- [10] Y. Abe, E. Matsui, M. Senna, *J. Phys. Chem. Solids* 68 (2007) 681-686.
- [11] T. Yuan, K.Wang, R. Cai, R. Ran, Z. Shao, *J. Alloys Compd.* 477 (2009) 665-672
- [12] K. Ståhl, M. Claesson, P. Lilliehorn, H. Lindén, K. Bäcksöm, *Int. J. Pharm.* 233 (2002) 227-237.
- [13] A. Soares, B. Fraisse, F. Morato, C.M. Ionica-Bousquet, L. Monconduit, *J. Power Sources* 208 (2012) 440-446.
- [14] J. Lu, Q. Peng, W. Wang, C. Nan, L. Li, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 1649-1652.
- [15] M. Wagemaker, F.M. Mulder, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 1206-1215.
- [16] J.W. Shin, J.H. Ryu, J. Jeong, D.H. Yoon, *J. Electroceram.* 28 (2012) 178-184.
- [17] W.J.H. Borghols, M. Wagemaker, U. Lafont, E.M. Kelder, F.M. Mulder, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 17786-17792.
- [18] F.A. Miller, C.H. Wilkins, *Analytical Chemistry*, 24 (1952) 1253-1294.
- [19] Z. Wen, Z. Gu, S. Huang, J. Yang, Z. Lin, O. Yamamoto, *J. Power Sources* 146 (2005) 670-673.
- [20] D. Yoshikawa, Y. Kadoma, J.M. Kim, K. Ui, N. Kumagai, N. Kitamura, Y. Idemoto, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 1872-1879.
- [21] C.-T. Hsieh, I.L. Chen, Y.-R. Jiang, J.-Y. Lin, *Solid State Ionics* 201 (2011) 60-67.

CHAPITRE V

Conclusions et perspectives

Table des matières

5.1.	Conclusions	131
5.2.	Perspectives	135

CHAPITRE V – Conclusions et perspectives

5.1. Conclusions

Nous avons pour objectif principal de développer des techniques de synthèse innovantes basées sur la chimie douce afin de contrôler et d'étudier l'effet des paramètres microstructuraux sur les propriétés électrochimiques du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Pour ce faire, deux approches ont été étudiées.

Au cours de la première partie de ce travail, nous avons abordé la problématique relative à l'adaptation d'une synthèse novatrice dans le cas du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Cette synthèse (GLA) se divisait en quatre étapes : Gélification – Lyophilisation – Autocombustion – Calcination. Ce procédé a comme avantage principal de débiter la synthèse par une étape d'homogénéisation des réactifs à l'échelle moléculaire limitant ainsi la formation ultérieure de phases secondaires suivie d'une étape de lyophilisation et d'une autocombustion (Figure 5 – 1). La poudre est ensuite calcinée.

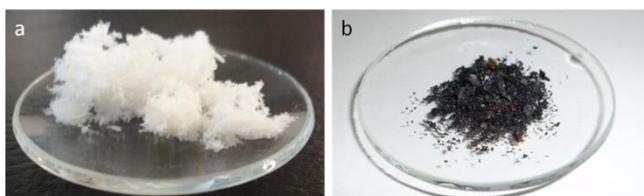


Figure 5 - 1 : Photos d'un gel avant autocombustion (a) et après autocombustion (b).

Pour déterminer l'impact de l'autocombustion sur la structure et la microstructure du composé, et donc sur ses propriétés électrochimiques, du nitrate d'ammonium a été ajouté aux réactifs. Nous avons ainsi montré que sa présence conduit à une croissance cristalline plus avancée qui est défavorable aux propriétés électrochimiques. En effet, l'autocombustion contrôlée a permis de diminuer le degré d'avancement de l'étape frittage des particules lors du traitement thermique, ce qui a conduit à la production de poudres moins agglomérées (Figure 5 - 2) alors que la phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est obtenue pure après traitement thermique à 800°C pendant 2 heures.

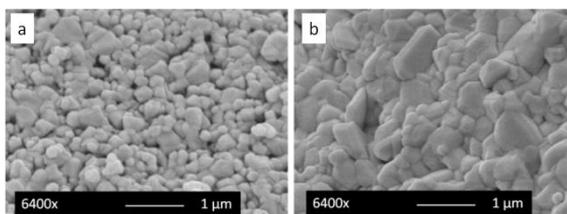


Figure 5 - 2 : Micrographies électroniques du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ après calcination (a) sans et (b) avec ajout de nitrate d'ammonium.

D'un point de vue particulière, l'analyse granulométrique permet d'observer que les poudres synthétisées sont formées d'agglomérats mous ($d(0,5) = 60 \mu\text{m}$) qui peuvent être facilement brisés lors d'une étape d'homogénéisation manuelle ($d(0,5) = 10\mu\text{m}$). Cette poudre ne nécessite donc pas d'étape de broyage ultérieure même si celle-ci a été envisagée ($d(0,5) = 0,7 \mu\text{m}$) dans le cadre de ce travail pour étudier son effet sur les propriétés électrochimiques du composé (Figure 5 - 3).

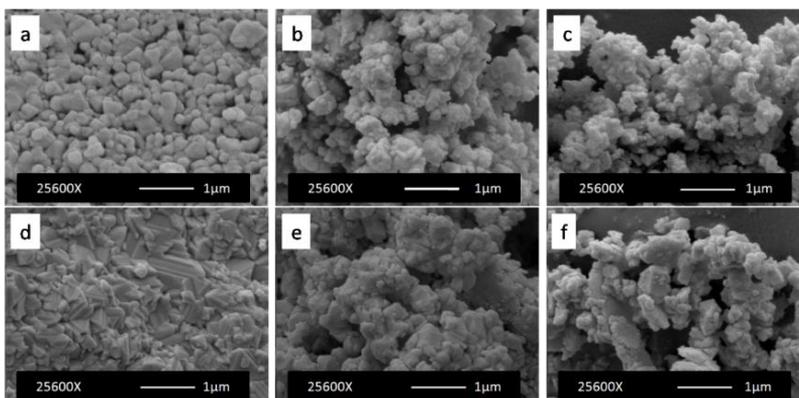


Figure 5 - 3 : Micrographies électroniques du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (a-b-c) sans ajout et (d-e-f) avec ajout de nitrate d'ammonium ; dans l'ordre : après calcination, homogénéisée manuellement et broyée.

Les poudres synthétisées sont caractérisées par une bonne tenue au cyclage et une bonne capacité de décharge. En effet, les résultats électrochimiques ont montré une capacité de décharge initiale de 161 mAh/g en C/4 pour la poudre LTO-A, ce qui représente 92% de la capacité théorique du matériau, et de 143 mAh/g (82%) pour le composé LTO-B. Cette différence peut s'expliquer au travers de la microstructure des composés qui est directement liée à la composition de la solution (présence de NH_4NO_3).

La deuxième partie de ce travail présentait les résultats des synthèses basées sur l'utilisation de la technique de séchage par atomisation. L'objectif était de contrôler la morphologie des particules et d'étudier son influence sur les propriétés électrochimiques des poudres synthétisées.

Dans le cadre de cette recherche, nous avons travaillé avec un dispositif expérimental de laboratoire et un dispositif pilote. L'avantage majeur du dispositif pilote est qu'il est moins restrictif sur les paramètres opératoires que l'atomiseur de laboratoire, notamment par le fait de pouvoir réaliser des synthèses à partir de suspensions. De plus, il permet d'accroître de manière importante la productivité en augmentant les vitesses d'injection et de séchage.

Deux protocoles ont été investigués pour la synthèse du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ avec l'atomiseur de laboratoire, soit à partir de précurseurs en solution aqueuse (procédure de la synthèse GLA), soit en solution organique éthanol (BEC-1). Dans le cas des solutions aqueuses, il a été montré

que la concentration influençait la morphologie des particules (sphériques de forme convexe (BH-1) à champignon (BH-4)) mais également la présence de la phase Li_2TiO_3 dans la structure qui apparaît aux concentrations les plus faibles. La poudre obtenue à partir d'une solution éthanol présente une morphologie intermédiaire (Figure 5 - 4).

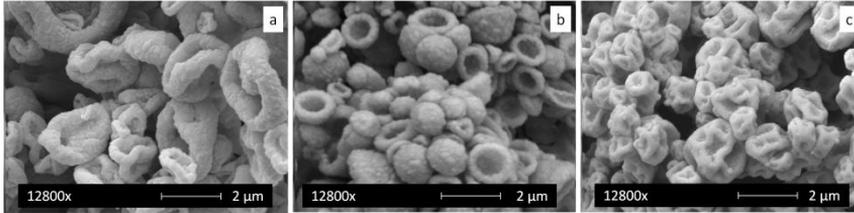


Figure 5 - 4 : Micrographies électroniques du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ calciné à $800^\circ\text{C}/2\text{h}$ à partir d'une solution aqueuse de précurseurs (a) $C = 0,2 \text{ mol/L}$, (b) $0,02 \text{ mol/L}$ et d'une solution organique (c) $C = 0,2 \text{ mol/L}$.

Comme pour la synthèse GLA, les poudres sont constituées d'agglomérats mous ($d(0,5) = 20\mu\text{m}$) qui peuvent être brisés à l'aide d'ultrasons ($d(0,5) = 5 \mu\text{m}$). Pour déterminer l'effet de la taille des particules sur les propriétés électrochimiques du composé, nous avons effectué une étude du broyage des poudres afin de réduire la taille des particules ($d(0,5) = 0,9 \mu\text{m}$). Le broyage du composé BH-1 (atomiseur de laboratoire) a permis d'améliorer la capacité du composé (de 152 à 164 mAh/g) en brisant les particules primaires en cristallites nanométriques (Figure 5 - 5), et ce malgré une légère amorphisation des particules.

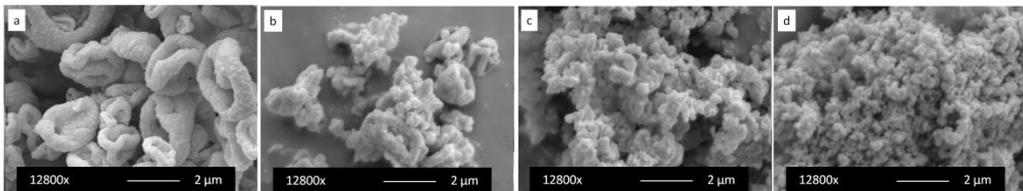


Figure 5 - 5 : Micrographies électroniques du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ obtenu par séchage par atomisation (a) avant broyage ; et après un broyage de (b) 30 minutes, (c) 1h et (d) 4h.

Les agglomérats sont moins résistants pour les poudres obtenues par séchage par atomisation que par synthèse GLA, ce qui est confirmé par la différence observée entre le temps de broyage pour chacune des poudres (1 à 4h).

Le séchage par atomisation à partir d'une solution aqueuse (solution GLA) permet d'obtenir une poudre présentant une valeur de capacité de 164 mAh/g équivalente à celle obtenue par la synthèse GLA (161 mAh/g).

Dans le cas de l'atomiseur pilote, une alternative au broyage, a été d'ajouter du carbonate d'ammonium pour ouvrir les particules (morphologie en pomme de pin) (Figure 5 - 6) et ainsi augmenter la surface d'échange permettant de favoriser l'intercalation des ions Li^+ .

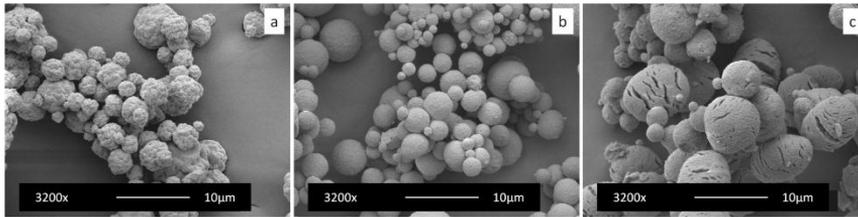


Figure 5 - 6 : Micrographies électroniques du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ après calcination (a) sans carbonate d'ammonium, (b et c) avec ajout progressif de carbonate d'ammonium.

L'analyse granulométrique a montré que les poudres synthétisées sont formées d'agglomérats mous ($d(0,5) = 30 \mu\text{m}$) qui peuvent être facilement brisés sous ultrasons ($d(0,5) = 10 \mu\text{m}$). Les modifications morphologiques liées à l'ajout de carbonate d'ammonium permettent d'améliorer les performances électrochimiques du composé (140 mAh/g) sans avoir recours à une étape de broyage.

Les synthèses réalisées à partir d'une solution organique (éthanol) avec l'atomiseur pilote ont permis d'obtenir la même morphologie que celle obtenue par l'atomiseur de laboratoire. De plus, indépendamment du dispositif expérimental, l'augmentation de la température conduit à un accroissement du degré d'agglomération des particules, ce qui réduit les propriétés électrochimiques des poudres.

Pour terminer, nous avons mis en évidence que la concentration de la solution de précurseurs permet de modifier la morphologie des particules (Figure 5 - 7), ce qui a une influence directe sur les propriétés électrochimiques du matériau. Ainsi, il est préférable de travailler à des concentrations plus élevées (0,1 à 0,2 M) pour améliorer les performances électrochimiques.

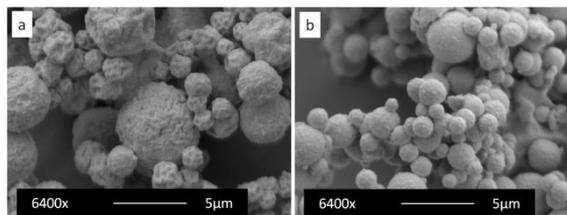


Figure 5 - 7 : Micrographies électroniques du composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ obtenue par séchage par atomisation (a) $C=0,1\text{mol/L}$ et (b) $(C=0,005\text{mol/L})$.

5.2. Perspectives

La synthèse GLA a présenté des résultats qu'il serait intéressant de compléter par des synthèses supplémentaires avec différents équivalents de nitrate d'ammonium pour déterminer de manière plus précise l'impact de l'autocombustion sur les propriétés du composé et améliorer ainsi la synthèse. Des tests électrochimiques plus poussés, avec des vitesses et des durées de cyclage plus importantes, accompagneraient cette étude.

Au niveau du séchage par atomisation, une étude comparant les résultats obtenus à partir des précurseurs en suspension avec des quantités plus importantes de carbonate d'ammonium serait une piste à envisager. Cela permettrait d'étudier plus précisément son influence sur la morphologie des particules mais aussi de déterminer la quantité optimale pour atteindre les meilleures performances électrochimiques possibles.

Il serait également intéressant d'investiguer l'effet de la concentration en précurseurs et de la température de séchage. Les résultats ont montré qu'il était plus intéressant de travailler à concentrations élevées. Déterminer la gamme de concentrations optimales tout en tenant compte du rendement et de la reproductibilité des synthèses permettrait d'optimiser celles-ci en tenant compte d'un éventuel développement à plus grande échelle. Les résultats ont également montré que la température de séchage influence le taux d'agglomération des poudres. Cette température est liée au débit du dispositif qui a été défini constant dans ce travail. Dans ces conditions, lorsque la température d'entrée augmente, celle de sortie augmente également. Faire varier la température d'entrée en même temps que le débit permettrait de garder la température de sortie constante et, dès lors, de vérifier le niveau d'agglomération des poudres obtenues pour étudier et préciser l'effet de la température d'entrée sur le taux d'agglomération des particules.

Pour terminer, l'influence de la forme allotropique du carbone ainsi que son mode d'ajout n'a pas été investigué dans ce travail. Il serait particulièrement intéressant d'essayer de générer du carbone in situ à la surface des particules par l'ajout de précurseurs carbonés dans la solution. Il serait tout aussi intéressant d'étudier l'influence de l'ajout d'une suspension de particules de carbone dans la solution sur les propriétés physico-chimiques des particules obtenues.

ANNEXES



Table des matières

A. Références des appareils et conditions d'utilisation.....	139
B. Publication	140

A. Références des appareils et conditions d'utilisation

Analyse thermogravimétrique

- Système STA449C Jupiter (Netzsch)
- Setaram TG-DSC111 couplé et synchronisé à un spectromètre de masse Pfeiffer Omnista

Les mesures sont effectuées à 5°C/min sous air dans un creuset en alumine jusque 700°C.

Broyage

Broyeur à billes Retsch PM 400/2.

Des jarres et des billes en zircone ont été utilisées. Le diamètre des billes est de 1,5mm. Les broyages ont été effectués avec une suspension de 7,5% en masse de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dans l'isopropanol. La vitesse de rotation utilisée est de 200 rpm.

Diffraction des rayons X

Diffractomètre Siemens D5000 (radiation K_α du cuivre).

Electrochimie

Potentiostat modèle PAR63 contrôlé par le programme CorrWare (version 2.9c). CorrView est le logiciel de traitement utilisé.

Granulométrie

Granulomètre à diffusion laser Malvern – Mastersizer 2000 – Hydro 2000S en voie humide. Le solvant utilisé est l'isopropanol.

Lyophilisation

Lyophilisateur HETO CT 110 avec piège à -60°C.

Microscopie électronique à balayage

Microscope électronique Philips ESEM XL30 FEG utilisé en mode balayage.

B. Publication

Jamin C., Traina K., Eskenazi D., Krins N., Cloots R., Vertruyen B., Boschini F., *Materials Research Bulletin* 48 (2013) 4641–4646.

