

## MATERIAUX CATHODES A BASE DE $V_5S_8$

F. DALARD D. DEROO A. SELLAMI  
 Laboratoire d'Energétique Electrochimique L.A. 265  
 BP 44 38401 - SAINT MARTIN D'HERES

**RESUME :** Nous présentons la réaction d'insertion du lithium dans la structure hôte  $V_5S_8$ . Nous avons déterminé la capacité théorique du système  $Li/V_5S_8$  par insertion chimique avec le n-butyllithium ( $370 \text{ Ah. Kg}^{-1}$ ).

L'énergie récupérable est déterminée par insertion électrochimique ( $56 \text{ Ah. Kg}^{-1}$ ). La substitution du vanadium par le fer ne modifie pas la structure de  $V_5S_8$ . Cependant nous constatons que l'énergie récupérable diminue avec la quantité de fer substituée.

### INTRODUCTION

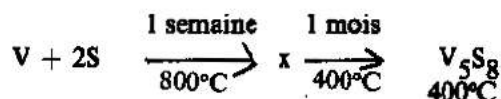
La réaction d'insertion des métaux alcalins dans une structure hôte est connue depuis 1926 dans le cas du graphite (1). L'intérêt porté à ce type de composé pour stocker l'énergie est plus récente. Il est lié à la forte énergie massique ou volumique associant un composé d'insertion comme cathode et le métal alcalin comme anode ( $\sim 500 \text{ Wh/Kg}$ ).

De nombreuses recherches sont actuellement consacrées aux chalcogénures des métaux de transition à structure lamellaire (type  $VS_2$ ,  $VSe_2$ ,  $TiS_2$ ) qui donnent des réactions d'insertions réversibles (2 - 5). Nous avons choisi un sulfure de vanadium ( $V_5S_8$ ) et  $Fe_y V_{5-y} S_8$  où le Fer se substitue partiellement au vanadium et nous avons étudié les possibilités d'insertion électrochimiques d'ion lithium dans ces matériaux.

### TECHNIQUE EXPERIMENTALE

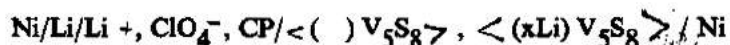
#### Préparation des échantillons :

$V_5S_8$  est synthétisé par transport chimique en phase vapeur. Les produits de départ sont de haute pureté, le soufre 5N et le vanadium 3N8. Une masse déterminée de soufre en excès par rapport à  $V_5S_8$  et du vanadium sont mis dans un tube de silice. Ils sont bien mélangés de façon à éviter toute attaque du tube. Ils sont ensuite mis sous vide. Le tube est scellé et porté lentement à  $800^\circ\text{C}$  pendant une semaine puis refroidit



L'analyse du composé obtenu par R.X. confirme l'existence de ce composé. Le composé  $V_5S_8$  obtenu est préalablement traité dans un four à vide (Bucchi) à  $100^\circ\text{C}$  pendant 72 heures pour éliminer toutes les impuretés d'eau et de soufre.

#### PRÉPARATION DE LA CELLULE



Les cellules ont été réalisées au laboratoire de recherches de la Compagnie Générale d'Electricité de Marcoussis dans des boîtiers de type pile bouton. La cathode est constituée d'un mélange pulvérulent de sulfure de vanadium, de graphite et de noir d'acétylène. L'électrolyte est une solution molaire de  $\text{Li ClO}_4$  dans le carbonate de propylène. L'anode est obtenue à partir d'une feuille de lithium. La séparation entre le comportement anodique et cathodique est réalisée à l'aide d'un papier séparateur. Le contact électrique est assuré par le boîtier de la cellule.

### STRUCTURE DU COMPOSE $\text{V}_5\text{S}_8$

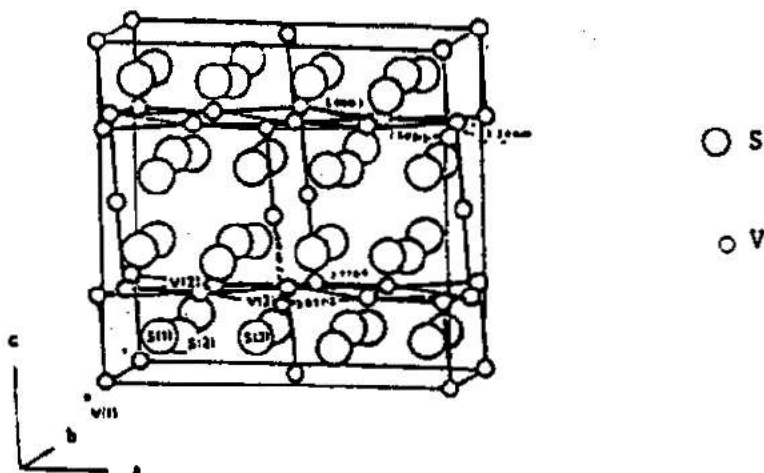
Dans la série des sulfures de vanadium  $\text{V}_5\text{S}_8$  est intermédiaire entre  $\text{VS}$  et  $\text{VS}_2$ . Sa structure est tridimensionnelle [6] et ordonnée [7] intermédiaire entre  $\text{CdI}_2$  et  $\text{MoS}_2$  [6]. Il peut être écrit de façon identique  $\text{V}_{1/4}\text{VS}_2$  [8]. Cette écriture montre que les plans vides de vanadium dans le cas de  $\text{VS}_2$  deviennent remplis au 1/4 par les atomes de vanadium. L'étude R.X. effectuée sur un monocristal de  $\text{V}_5\text{S}_8$  montre que la maille est monoclinique de groupe spacial  $\text{F}_{2/m}$  [9].

$$\begin{aligned} a &= 11,390 \text{ \AA} \\ b &= 6,645 \text{ \AA} \\ c &= 11,293 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Volume de la maille =  $854,90 \text{ \AA}^3$

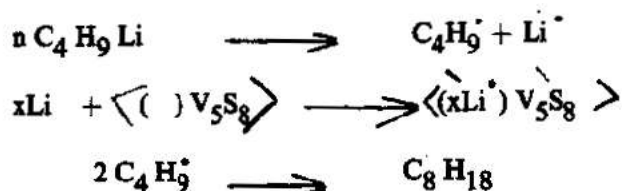
Nombre de moles par maille = 4

Densité moyenne par mole ( $\text{V}_5\text{S}_8$ ) =  $3,9 \text{ gcm}^{-3}$



### DETERMINATION DE LA CAPACITE THEORIQUE PAR LA METHODE DE N-BUTYL-LITHIUM.

Sur le composé préalablement traité on fait agir un excès de n-butyllithium dilué dans l'hexane (0,16 M) suivant le mécanisme radicalaire [10]



Cette réaction se déroule dans une boîte à gants JARAM à circulation d'Argon (teneur en H<sub>2</sub>O 5 ppm et en oxygène < 1 ppm). A température ordinaire la réaction est très lente et nécessite environ une semaine pour être complète. La quantité de n-butyllithium ayant réagi sur V<sub>5</sub>S<sub>8</sub> est déterminée par un dosage en retour [10].

### RESULTATS EXPERIMENTAUX :

Le composé V<sub>5</sub>S<sub>8</sub> réagit avec le n-butyllithium pour donner le composé Li<sub>7</sub>V<sub>5</sub>S<sub>8</sub>. La capacité théorique correspondant à la formation de ce composé est de (370 Ah Kg<sup>-4</sup>). Dans Li<sub>7</sub>V<sub>5</sub>S<sub>8</sub> tous les sites d'insertion sont occupés par les atomes de lithium.

L'analyse aux R.X. pour une série de composés Li<sub>x</sub>V<sub>5</sub>S<sub>8</sub>, 0 ≤ x ≤ 7 préparés par la méthode décrite précédemment montre qu'ils gardent toujours la structure mère de V<sub>5</sub>S<sub>8</sub>.

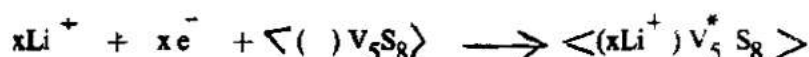
#### Coulométrie de l'insertion du lithium dans V<sub>5</sub>S<sub>8</sub>

Nous avons réalisé la décharge intensiostatique de la cellule de type bouton. La f. e. m. initiale du système est voisine de 3V. Le courant de décharge est choisi de telle manière qu'on insère 1 mole de lithium par mole de V<sub>5</sub>S<sub>8</sub> en 100 heures. La fig. (1) représente la courbe de décharge du système Li/Li<sup>+</sup> / < ( ) V<sub>5</sub>S<sub>8</sub> >. La structure lacunaire de V<sub>5</sub>S<sub>8</sub> est représentée par < ( ) V<sub>5</sub>S<sub>8</sub> >. La tension de coupure a été fixée à 1,4 V. On estime qu'au dessous de cette tension l'énergie n'est plus récupérable. Cette tension est atteinte après 103 heures de décharge. On note cependant plusieurs paliers aux tensions 2,4 ; 2,27 ; 1,9 V.

Ces paliers pourraient être dus à l'apparition de pseudo-phases au cours de la réaction d'insertion [1] [12].

#### INSERTION DU LITHIUM DANS V<sub>5</sub>S<sub>8</sub>

Nous considérons la cathode réalisée à l'aide de poudre de granulométrie connue ( $\bar{l} = 6,25 \cdot 10^{-3}$  cm) formant une couche continue monogranulaire. Nous envisageons dans cette poudre la réduction électrochimique du vanadium suivant la réaction :



V\* représente le vanadium à l'état réduit. Cette réaction nécessite des sites ioniques et des niveaux électroniques accepteurs.

De nombreux facteurs peuvent limiter la réaction d'insertion du lithium dans V<sub>5</sub>S<sub>8</sub> ; ce sont par exemple, la nature du solvant (solvation des ions Li<sup>+</sup>), la formation de pseudo phases, la taille des grains, la densité du flux des particules [13], la valeur du coefficient de diffusion.

Nous constatons que l'insertion d'ions Li dans V<sub>5</sub>S<sub>8</sub> jusqu'à la tension 1,4 V est très limitée (56 Ah Kg<sup>-4</sup>).

La présence de nombreux paliers de tension pendant la réaction d'insertion pourrait être due à la formation de différentes pseudo-phases. La substitution de quelques atomes de vanadium par le fer devrait ralentir l'apparition de ces pseudo-phases et augmenter la quantité de lithium insérable [14].

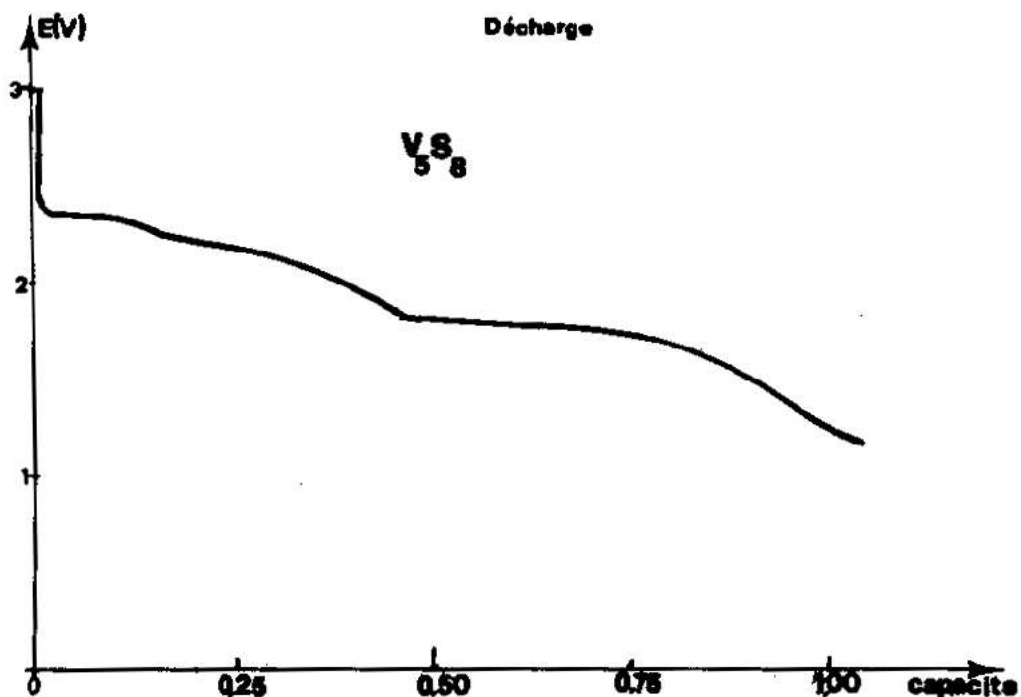


Fig. 1

**SUBSTITUTION DU VANADIUM PAR LE FER :**

**Préparation :**

La préparation de  $Fe_y V_{5-y} S_8$  est identique à  $V_5S_8$  en ajoutant au mélange réactionnel des quantités bien déterminées de fer.

**Structure :**

La structure de  $Fe_y V_{5-y} S_8$  correspond d'après les travaux de Kachi [15] et Massenet [16] à une substitution des atomes de vanadium par des atomes de fer. Les atomes de fer  $[Fe^{3+}, Fe^{2+}]$  se placent principalement dans les plans remplis au 1/4 (plan de VAN DER WALLS) en remplacement des atomes de vanadium.

**Insertion chimique avec le n-butyllithium :**

Le composé  $Li_7 Fe_y V_{5-y} S_8$  est également formé par réaction avec le n-butyllithium  $0 \leq y \leq 1$ .

**Insertion électrochimique du lithium dans  $Fe_y V_{5-y} S_8$**

Nous avons réalisé des décharges intensiostatiques avec des cellules de types bouton pour les compositions suivantes de  $Fe_y V_{5-y} S_8$

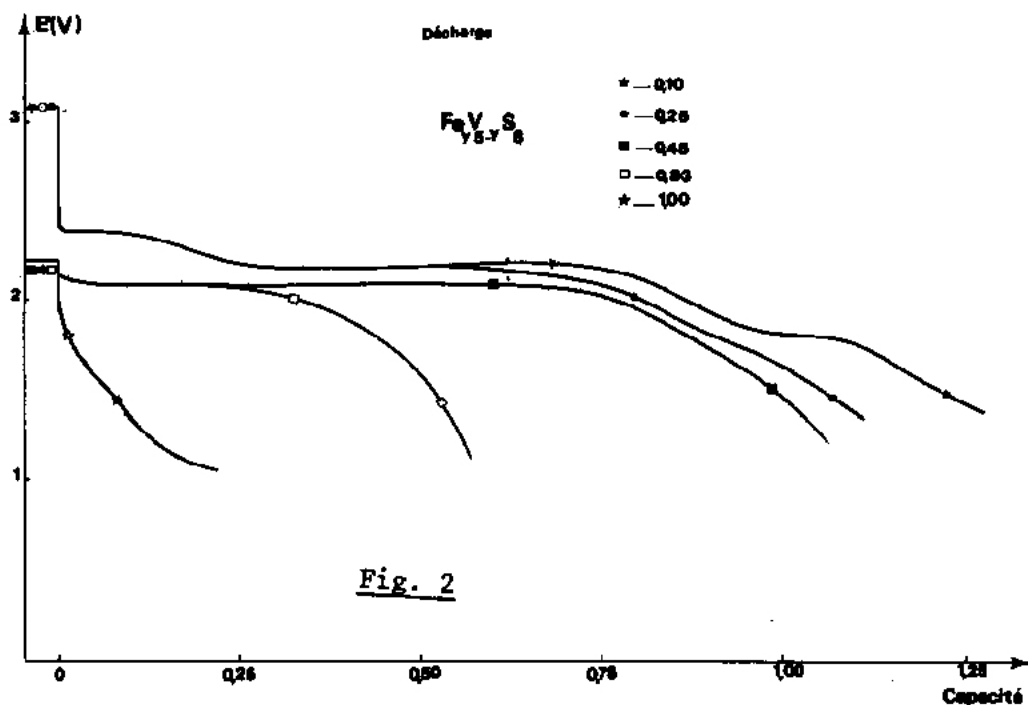
$$y = (0,10 ; 0,25 ; 0,45 ; 0,83 ; 1)$$

Nous avons travaillé avec des tailles de grains voisines pour avoir le même effet de granulométrie dans toutes les cellules.

Concentration de fer dans $Fe_y V_{5-y} S_8$	0,10	0,25	0,45	0,83	1
granulométrie $\bar{\ell}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$

Les résultats obtenus à la décharge sous courant constant  $\frac{i}{ZF} = \frac{1}{100} Li^+ / \text{heure/mole de composé hôte}$  sont représentés sur la fig. (2). Nous avons constaté que la quantité de lithium insérable diminue proportionnellement avec la quantité de fer substitué. Le fer qui se substitue au vanadium dans les plans lacunaires se comporterait comme un élément d'insertion.

Il est à noter que la f. e. m. initiale de la cellule est voisine de 2,2 V pour  $y \geq 0,45$ . Elle est voisine de 3V pour  $0 < y < 0,45$ . Avec ces concentrations la tension de coupure est toujours fixée à 1,4 V.



### CONCLUSION

Les sulfures de vanadium de structure lamellaire permettent l'insertion d'ion  $\text{Li}^+$ . Les capacités théoriques de ces matériaux utilisés comme cathode de générateurs électrochimiques sont de l'ordre de  $370 \text{ Ah Kg}^{-1}$ . Les capacités expérimentales obtenues sont nettement inférieures.

$$(66 \text{ Ah. Kg}^{-1} \text{ pour } \text{Fe}_{0,1} \text{V}_{4,9} \text{S}_8 \bar{e} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ cm})$$

Ces matériaux sont défavorisés par rapport aux chalcogénures des métaux de transition par l'absence d'espace de VAN DER WALLS permettant une diffusion rapide des ions lithium ( $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  dans  $\text{TiS}_2$ ) [17].

La substitution du vanadium par le fer ne semble pas augmenter cette capacité. Dans la perspective de recherche de nouveaux composés d'insertion, ces matériaux doivent posséder :

- une structure d'accueil lacunaire,
- un domaine de non stœchiométrie étendu et réversible.
- un coefficient de diffusion assez élevé pour ne pas limiter la cinétique d'insertion.

Nous remercions Messieurs LE MEHAUTE, J. MERCIER et R. MAUGER pour leur contribution à la réalisation de ce travail.

### BIBLIOGRAPHIE

- 1 - K. FREDENHAGEN et G. CADENBACH, Z. Anorg. All. gim. chem. **158**, 249 (1926).
- 2 - W. B. JOHNSON, W. L. WORREL. Electrochem. Soc. Los Angeles, California Meeting 14 - 19 octo 1979 Abs - 25.
- 3 - M.S. WHITTINGHAM, J. Electrochem. Soc. **3**, 315 (1976).
- 4 - G. L. HOLLECK, J. R. RISCOLL. Electrochim. Acta **22** 647 (1977)
- 5 - D. W. MURPHY, J.N. CARIDES. J. Electrochem. Soc. **126** - 349 (1979).
- 6 - S. BRUNIE, M. CHEVRETON. C.R. Acad. Science **258** (1964) 5847.
- 7 - A. H. THOMPSON, M.S. WHITTINGHAM. Mat. Res. Bull. **12** (1977) 741.
- 8 - B.G. SILBERMAGEL, R.B. LEVY, F.R. GAMBLE, Physical Review B **11** (1975) 4563.
- 9 - C. KAWADA, M. NAKANO, M. ISHU, M. SACHI, J. Solid state chem. **15** (1975) 246
- 10 - M. B. DINES, Mat. Res. Bull **10** (1975) 287.
- 11 - Thèse M. ARMAND, Grenoble 1978 (D.E.)
- 12 - Thèse Le MEHAUTE, Nantes 1979 (D.E.)

- 13 - Thèse A. SELLAMI Grenoble 1981 (D3).
- 14 - D. W. MURPHY, J. N. CARIDES, F.J. DISALVO, C. CROS and J.V. WASZCZAK. Mat. Res. Bull. 12 (1977) 825.
- 15 - Y. OKA, K. KOSUGE, S. KACHI. Mater. Res. Bull. 15 (1980) 521.
- 16 - O. MASSENET, J. MERCIER, A. CHANG, R. BUDER A.B.H. Mohamed. J. Phys. Chem. Solids 41 (1980) 1009.
- 17 - W.S. BASU. Fast ions transport in solids (1979) 1949.