



**HAL**  
open science

# Performances et mécanismes électrochimiques des phosphures de Fer et Nickel comme anode dans les batteries Lithium-Ion

Simeon Boyanov

► **To cite this version:**

Simeon Boyanov. Performances et mécanismes électrochimiques des phosphures de Fer et Nickel comme anode dans les batteries Lithium-Ion. Chimie. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2008. Français. NNT: . tel-00351382v2

**HAL Id: tel-00351382**

**<https://theses.hal.science/tel-00351382v2>**

Submitted on 11 Feb 2011

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

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

**UNIVERSITE MONTPELLIER II  
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC**

**THESE**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II**

*Discipline : CHIMIE DES MATERIAUX*

*Ecole Doctorale : SCIENCES CHIMIQUES*

présentée et soutenue publiquement

par

**Siméon BOYANOV**

Le 29 septembre 2008

---

***PERFORMANCES ET MECANISMES ELECTROCHIMIQUES  
DES PHOSPHURES DE FER ET NICKEL COMME ANODE  
DANS LES BATTERIES LITHIUM-ION***

---

**JURY**

M. P. Gressier	Professeur, Univ. Nantes	Rapporteur
M. D. Larcher	Maître de conférences, Univ. Picardie	Rapporteur
M. F. Fajula	Directeur de recherche, Univ. Montpellier II	Examineur
M. T. Brousse	Professeur, Ecole Polytechnique Nantes	Examineur
M. M. Ménétrier	Ingénieur de recherche, Univ. Bordeaux	Examineur
M. M. Womes	Docteur, Univ. Montpellier II	Examineur
Mme. R. Palacin	Cientific Titular, ICMAB Barcelona	Examineur
Mme. L. Monconduit	Chargée de recherche, Univ. Montpellier II	Directeur de thèse



**UNIVERSITE MONTPELLIER II  
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC**

**THESE**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II**

*Discipline : CHIMIE DES MATERIAUX*

*Ecole Doctorale : SCIENCES CHIMIQUES*

présentée et soutenue publiquement

par

**Siméon BOYANOV**

Le 29 septembre 2008

---

***PERFORMANCES ET MECANISMES ELECTROCHIMIQUES  
DES PHOSPHURES DE FER ET NICKEL COMME ANODE  
DANS LES BATTERIES LITHIUM-ION***

---

**JURY**

M. P. Gressier	Professeur, Univ. Nantes	Rapporteur
M. D. Larcher	Maître de conférences, Univ. Picardie	Rapporteur
M. F. Fajula	Directeur de recherche, Univ. Montpellier II	Examineur
M. T. Brousse	Professeur, Ecole Polytechnique Nantes	Examineur
M. M. Ménétrier	Ingénieur de recherche, Univ. Bordeaux	Examineur
M. M. Womes	Docteur, Univ. Montpellier II	Examineur
Mme. R. Palacin	Cientific Titular, ICMAB Barcelona	Examineur
Mme. L. Monconduit	Chargé de recherche, Univ. Montpellier II	Directeur de thèse



## REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire Agrégats, Interfaces, Matériaux pour l'Energie, grâce aux financements apportés par l'ADEME et le réseau d'Excellence ALISTORE.

Je remercie le professeur J. Rozière pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur F. Fajula pour avoir accepté de présider le jury de thèse.

Je tiens à remercier les rapporteurs de ce manuscrit, Monsieur P. Gressier, Professeur à l'Université de Nantes ainsi que Monsieur D. Larcher, Maître de Conférences à l'Université de Picardie.

Ma reconnaissance va également à Madame R. Palacin, à Messieurs M. Womes, T. Brousse et M. Ménétrier qui ont accepté de participer à ce jury de thèse.

Je remercie également M. J.-C. Jumas, directeur de recherche, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe de recherche.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Madame Laure Monconduit, chargée de recherche, sous la direction de qui ce travail a été effectué. Qu'elle trouve ici le témoignage de ma reconnaissance aussi bien pour ses compétences et ses conseils, dont elle m'a fait bénéficier, que pour sa bonne humeur, son enthousiasme pour la recherche et pour son approche humaine dans le travail.

J'exprime toute ma gratitude à Madame M.-L. Doublet, chargée de recherche, pour son expérience scientifique et pratique et pour l'aide précieuse qu'elle m'a apportée tout au long de ces recherches.

Un grand merci à Manfred Womes pour son soutien, ses nombreux encouragements et pour toutes les discussions scientifiques et personnelles que j'ai eues tout au long de ces années.

J'adresse mes remerciements à David Zitoun, maître de conférences, pour son enthousiasme, son optimisme et sa bonne humeur.

Je voudrais remercier toutes les personnes du laboratoire pour leur gentillesse et leur sympathie. En particulier les gens de notre équipe de recherche : Sébastien, Costana, Florent, Claire, Momo, Abdel, Donato et Mohamad. Une pensée pour Jérôme, Claire et Yannick, Mathilde, Abdel, Nicolas, Elodie, Fédé et Venus.

Merci à Laurence pour sa joie de vivre qui a reflété sur moi, son soutien dans les moments les plus difficiles et pour bien plus que ça...

Бих искал да изкажа цялата си благодарност на моите родители, които винаги са били с мен и са ме подкрепяли във всяко едно начинание. Благодаря ви от все сърце !

Merci à tous !



## TABLE DES MATIERES

<b>I.</b>	<b>INTRODUCTION</b>	<b>11</b>
<b>II.</b>	<b>PARTIE EXPERIMENTALE</b>	<b>23</b>
1)	Les phosphures de Nickel et de Fer	23
1.1)	Les diagrammes d'équilibre des phases (Ni-P et Fe-P)	23
1.1.1)	Le diagramme binaire Ni-P	23
1.1.2)	Le diagramme binaire Fe-P	24
1.1.3)	Le diagramme binaire Li-P	25
1.1.4)	Les diagrammes ternaires Li-Ni-P et Li-Fe-P	25
1.2)	Les caractéristiques structurales des phosphures étudiés	26
1.2.1)	Les phosphures de nickel	26
1.2.2)	Les phosphures de fer	30
2)	Synthèse des matériaux d'électrode	33
2.1)	Synthèse par voie céramique (HT)	33
2.1.1)	Tubes en silice ou inox scellés	33
2.1.2)	Préparation des phosphures sous flux d'étain (HT-Sn)	34
2.2)	Mécanosynthèse (BM)	34
2.3)	Phosphures supportés	35
2.3.1)	Sur mousse de nickel	35
2.3.2)	Sur nanotiges de nickel	37
2.4)	Autres voies de synthèse de PET développées	38
2.4.1)	Hydrothermale	38
2.4.2)	Décomposition thermique des complexes métal-phosphine	39
3)	Techniques de caractérisation des phosphures préparés et résultats	40
3.1)	Mesures électrochimiques	40
3.2)	Diffraction des rayons X	42
3.3)	Diffraction des rayons X in-situ	47
3.4)	Spectrométrie Mössbauer de <sup>57</sup> Fe	47
3.5)	Mesure des propriétés magnétiques	48
3.6)	Résonance magnétique nucléaire	49
3.7)	Spectrométrie d'absorption des rayons X	52

<b>III.</b>	<b>LE SYSTEME LI-NI-P</b>	<b>57</b>
<b>A.</b>	<b>Les phosphures de nickel de même stœchiométrie et structures différentes</b>	<b>57</b>
1)	Synthèse et caractérisation	57
2)	Performances électrochimiques de NiP <sub>2</sub> -HT et NiP <sub>2</sub> -BM vis-à-vis du lithium	58
2.1)	Electrode sous forme de poudre	59
2.2)	Structuration de l'électrode	64
2.2.1)	Technologie Plastique PliON (Bellcore)	64
2.2.2)	NiP <sub>2</sub> sur mousse de nickel	66
3)	Analyse de mécanisme électrochimique	67
3.1)	Analyses électrochimiques	67
3.1.1)	Mesures galvanostatique	67
3.1.2)	Mesures potentiodynamiques et chronoampérométrie	68
3.1.3)	Mesures galvanostatiques avec relaxation	73
3.2)	Diffraction de rayons X in-situ	75
3.3)	Mesures magnétiques	77
3.4)	Etude combinée de microscopie électronique en transmission haute résolution (METHR) et de calculs théoriques	78
3.5)	Etude par résonance magnétique nucléaire de <sup>31</sup> P (RMN)	84
3.6)	Etude par absorption des rayons X (XANES)	87
	Conclusion sur le mécanisme de NiP <sub>2</sub> -HT et NiP <sub>2</sub> -BM	95
4)	Analyse du mécanisme électrochimique à potentiel limité	97
4.1)	Analyses électrochimiques	97
4.1.1)	Mesures galvanostatiques et potentiodynamiques	97
4.1.2)	Mesures chronoampérométriques	99
4.1.3)	Mesures galvanostatiques avec relaxation	102
4.2)	Diffraction de rayons X in-situ sur la fenêtre de potentiel 0,31-2V	103
4.3)	Etude par résonance magnétique nucléaire de <sup>31</sup> P (RMN)	105
	Conclusion sur le mécanisme à potentiel limité	108
5)	Conclusion générale sur NiP <sub>2</sub>	109
<b>B.</b>	<b>Phosphure de nickel à un taux de phosphore élevé (NiP<sub>3</sub>)</b>	<b>111</b>
1)	Synthèse et caractérisation	111
2)	Performances électrochimiques de NiP <sub>3</sub>	112
3)	Analyse du mécanisme électrochimique	114
3.1)	Analyses électrochimiques	114
3.1.1)	Mesures galvanostatiques et potentiodynamiques	114
3.1.2)	Mesures chronoampérométriques	115

3.1.3)	Mesures galvanostatiques avec relaxation sur la fenêtre (0-2V)	119
3.2)	Diffraction de rayons X in-situ	120
3.3)	Etude par microscopie électronique en transmission haute résolution (METHR)	122
Conclusion sur NiP <sub>3</sub>		125
<b>C.</b>	<b>Les phosphures de nickel riches en élément de transition</b>	126
1)	Synthèse et caractérisation	126
2)	Performances électrochimiques de NiP et Ni <sub>1,25</sub> P (Ni <sub>5</sub> P <sub>4</sub> )	127
3)	Analyses électrochimiques	128
3.1)	Mesures galvanostatiques et potentiodynamiques	128
3.2)	Mesures chronoampérométriques	130
4)	Diffraction de rayons X in-situ	133
<b>D.</b>	<b>Conclusion générale</b>	136
<b>E.</b>	<b>Perspectives</b>	139
<b>IV.</b>	<b>LE SYSTEME LI-FE-P</b>	143
<b>A.</b>	<b>Les phosphures de fer : FeP, FeP<sub>2</sub> et FeP<sub>4</sub></b>	144
1)	Synthèse et caractérisation	144
2)	Performances électrochimiques de FeP <sub>x</sub> (1, 2, 4) vis-à-vis du lithium	145
3)	Analyse de mécanisme électrochimique de FeP	149
3.1)	Analyses électrochimiques	149
3.1.1)	Mesures galvanostatique	149
3.1.2)	Mesures chronoampérométriques	150
3.1.3)	Mesures galvanostatiques avec relaxation	152
3.2)	Diffraction de rayons X in-situ de la batterie FeP/Li	153
3.3)	Mesures magnétiques	155
3.4)	Etude par microscopie électronique en transmission haute résolution (METHR)	159
3.5)	Etude par Spectrométrie Mössbauer de <sup>57</sup> Fe	160
3.6)	Calculs théoriques et diagramme de stabilité des phases	165
3.7)	Impact de la relaxation	167
Conclusion sur le mécanisme électrochimique de FeP		170
4)	Analyse de mécanisme électrochimique de FeP <sub>2</sub>	173
4.1)	Analyses électrochimiques	173
4.1.1)	Mesures galvanostatiques	173
4.1.2)	Mesures chronoampérométriques	174
4.2)	Diffraction de rayons X ex-situ de la batterie FeP <sub>2</sub> /Li	176
4.3)	Mesures magnétiques	177

4.4)	Etude par Spectrométrie Mössbauer de $^{57}\text{Fe}$	178
	Conclusion sur le mécanisme de $\text{FeP}_2$	182
5)	Analyse de mécanisme électrochimique de $\text{FeP}_4$	184
5.1)	Analyses électrochimiques	184
5.1.1)	Mesures galvanostatiques	184
5.1.2)	Mesures chronoampérométriques	185
5.2)	Diffraction de rayons X in-situ de la batterie $\text{FeP}_4/\text{Li}$	187
5.3)	Mesures magnétiques	188
5.4)	Etude par Spectrométrie Mössbauer de $^{57}\text{Fe}$	189
	Conclusion sur le mécanisme de $\text{FeP}_4$	191
<b>B.</b>	<b>Les phosphures de fer : <math>\text{Fe}_3\text{P}</math> et <math>\text{Fe}_2\text{P}</math></b>	193
	Conclusion générale sur le mécanisme des phases $\text{FeP}_x$	194
<b>V.</b>	<b>CONCLUSION GENERALE</b>	199
1)	Amélioration de la cinétique par la préparation de l'électrode	200
2)	SEI dans les PET, rôle de l'électrolyte	202
3)	Rapport Métal/Phosphore du matériau actif	203
4)	Mécanismes de $\text{MP}_x$ (M = Ti, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn)	208
5)	Influence du régime sur l'électrode	208
	ANNEXE	211
	Annexe A : Mesures électrochimiques	213
	Annexe B : La diffraction des rayons X	221
	Annexe C : La microscopie électronique	224
	Annexe D : La spectrométrie Mössbauer	227
	Annexe E : RMN du solide, généralités	237
	Annexe F : Les mesures magnétiques	245
	Annexe G : La spectroscopie d'absorption X (XANES)	248
	REFERENCES	253

## INTRODUCTION



## INTRODUCTION

*« L'énergie ne peut ni se créer ni se détruire mais uniquement se transformer d'une forme à une autre ou être échangée d'un système à un autre »*

### *Principe de conservation de l'énergie*

Depuis l'aube de son existence, jusqu'à nos jours, l'homme a appris à conserver toutes les ressources dont il a besoin pour son quotidien et son développement. L'invention de la pile électrique par Volta en 1799 et la réalisation de la première dynamo par Zénobe Gramme en 1868 marquent le début de la production de l'énergie électrique. L'électricité se développe alors progressivement pendant le XX<sup>ème</sup> siècle, d'abord dans l'industrie avec l'éclairage public et le chemin de fer, avant d'entrer dans les foyers. Il est nécessaire d'équilibrer à tout moment la production et la consommation de l'électricité car la conservation de l'énergie électrique sous une forme facilement et directement exploitable après sa production est un grand défi pour l'homme.

L'évolution de la microélectronique, les télécommunications, la conception des appareils et outils (médecine, construction...) demandant une autonomie d'énergie de plus en plus importante poussent les industriels et les scientifiques à explorer de nouveaux horizons dans la quête d'un système permettant la conservation de l'énergie électrique avec un minimum de pertes.

Au début du XXI<sup>ème</sup> siècle, les accumulateurs électrochimiques sont les systèmes offrant les meilleures performances de stockage de l'énergie électrique.

Les autres moyens les plus connus de stockage d'énergie électrique sont les condensateurs, supercondensateurs, les inductances supraconductrices et les dispositifs à énergie intermédiaire mécanique (énergie cinétique ou potentielle).

L'énergie électrique peut être stockée sous forme chimique, en se basant sur des réactions d'oxydoréduction. En fonction de la réversibilité du système électrochimique on distingue deux types de fonctionnement : piles et batteries.

Les piles sont des petits générateurs électrochimiques permettant de produire de l'énergie électrique à partir d'une réaction chimique, elles ne peuvent pas être rechargées. Toutes sont constituées de deux électrodes baignant dans un électrolyte, elles sont aussi appelées *cellules primaires*. Il en existe de très nombreux types dont les trois principales sont

les piles salines de type Leclanché (Zn -  $\text{MnO}_2$  avec comme électrolyte  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), les piles alcalines dont les électrolytes sont des solutions alcalines ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{LiOH}$ ) et les piles dans lesquelles l'oxyde de manganèse  $\text{MnO}_2$  est remplacé par un autre oxyde  $\text{Ag}_2\text{O}$ , souvent sous forme de piles boutons.

Les accumulateurs électrochimiques sont des systèmes électrochimiques réversibles. Le principe de fonctionnement d'un générateur électrochimique (ou une *cellule secondaire*) est essentiellement basé sur la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique. Toute réaction chimique d'oxydoréduction spontanée, c'est-à-dire accompagnée d'une diminution d'énergie libre, est susceptible de donner naissance à un courant électrique lorsqu'elle a lieu dans des conditions appropriées. Pour cela, il faut que l'échange des électrons s'effectue par le canal d'un circuit extérieur au système.

Les accumulateurs de stockage d'énergie électrique présentent, néanmoins, des puissances moyennes et des durées de stockage limitées mais ils ont l'avantage d'être industrialisables, d'être parfaitement modulaires et d'entrer immédiatement en action.

Les principaux paramètres qui définissent les performances d'un accumulateur rechargeable sont l'énergie massique ou volumique de l'accumulateur, le rendement énergétique qui dépend des vitesses de charge et de décharge, la sécurité, le coût et la taille.

On différencie quatre types d'accumulateurs très utilisés dans les différents secteurs de la vie courante, les accumulateurs au plomb, Ni-Cd, Ni-MH et Li-ion, dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau I.1 et les réactions chimiques sur la figure I.1.

La batterie Pb-acide sert à alimenter les composants électriques des véhicules à moteur à explosion, particulièrement le démarreur électrique. Les batteries au plomb servent aussi à alimenter toutes sortes d'engins électriques, néanmoins, elles ne se sont toujours pas imposées dans les véhicules électriques du fait de leur mauvais rapport masse/énergie et ce malgré un rendement exceptionnel. Ces batteries peuvent servir à stocker de l'énergie produite par intermittence, comme l'énergie solaire ou éolienne.

Les accumulateurs à base de Nickel-cadmium (Ni-Cd) sont très utilisés pour l'outillage portatif, l'éclairage de sécurité, les systèmes d'urgence et d'alarme, ainsi que pour des équipements médicaux. Du fait de leur faible autonomie, les batteries Ni-Cd ont été supplantées vers 1990 par les batteries Ni-MH, elles-mêmes aujourd'hui concurrencées par les batteries Li-ion.

Les batteries nickel-métal hydrure (Ni-MH) sont actuellement les accumulateurs standards pour équiper les voitures hybrides (moteur à combustion et moteur électrique). En effet malgré des performances en retrait par rapport aux batteries à base de lithium, elles

gardent l'avantage de bien supporter de forts courants de charge et de décharge et sont beaucoup plus sûres en cas de surchauffe.

Les premières batteries lithium (*lithium-métal*), conçues avec une électrode négative à base de lithium métallique et un oxyde mixte de lithium et d'élément de transition permettent de fournir de fortes énergies volumique et massique, fig. I.2. Elles rencontrent des problèmes de sécurité lors de leur utilisation. Ces problèmes de sécurité sont liés à une croissance dendritique du lithium, lors des cycles de charge/décharge, entraînant des court-circuits [1]. Pour palier ce problème très important de sécurité, le système lithium métal a été remplacé par un matériau capable d'insérer des ions lithium de façon réversible à très bas potentiel [2,3] dans les batteries Li-ion.

Les batteries Li-ion ne présentent aucun effet mémoire contrairement aux accumulateurs à base de nickel (Ni-MH, Ni-Cd) et elles sont plus sûres que les batteries lithium métal. Elles ont une faible autodécharge (10 % par mois) et ne nécessitent pas de maintenance. Les batteries Li-ion délivrent de fortes quantités d'énergie pour un poids et volume très faible, grâce aux propriétés physiques du lithium (très bon rapport poids/potentiel électrique). Ces accumulateurs sont donc très utilisés dans le domaine des systèmes portables, notamment dans la microélectronique. Leur coût élevé, dû au prix d'usinage et de la matière première, reste un des principaux freins à leur développement.

<i>Accumulateur</i>	<i>Li-Ion</i>	<i>Ni-MH</i>	<i>Ni-Cd</i>	<i>Pb-Acide</i>
<i>Densité d'énergie massique (Wh/kg)</i>	90 - 200 (2003)	70-80	54	36
<i>Densité d'énergie volumique (Wh/l)</i>	196	135	94	111
<i>Cycles de vie</i>	500-1000	500	500-2000	500-2200
<i>Tension initiale (V)</i>	3,6	1,2	1,2	2
<i>Coût de production (\$)</i>	>5	1,8	>1,2	0,5-2\$
<i>Possibilité de recyclage</i>	Partielle	Partielle	Partielle	Totale

Tableau I.1. Caractéristiques des divers types d'accumulateurs (évaluation en 1998) [4-6]

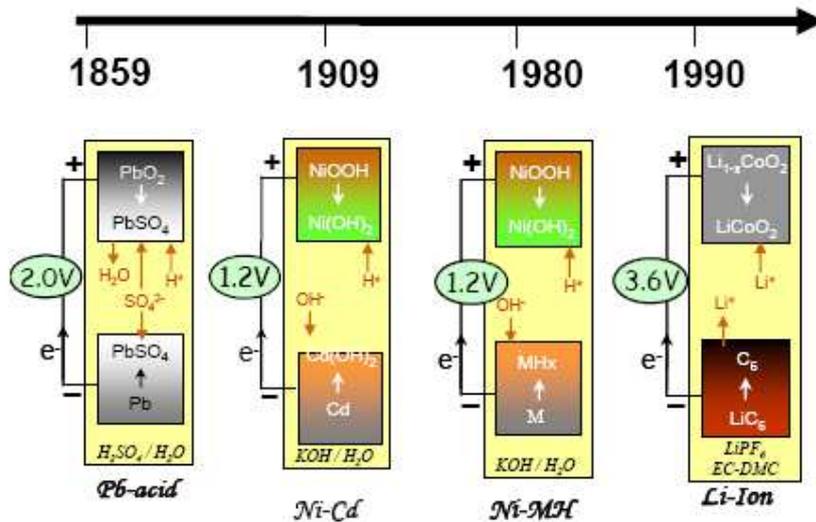


Fig. I.1 : Evolution sur l'échelle de temps des accumulateurs et les réactions d'oxydoréduction respectives [7]

La comparaison des différents systèmes électrochimiques met clairement en évidence les meilleures performances du système Li-ion, fig. I.2, du point de vue de l'énergie massique et volumique.

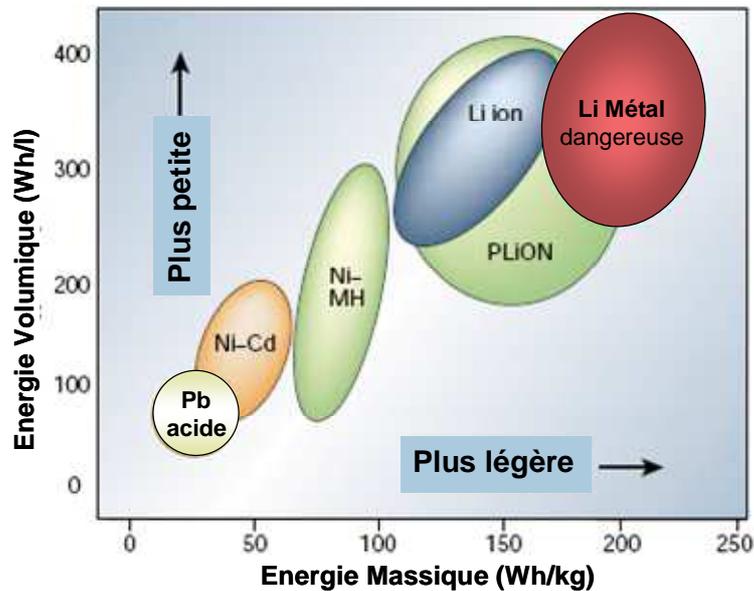


Fig. I.2 : Comparaison des différents types d'accumulateurs en fonction de l'énergie massique et volumique

La technologie Li-ion a été commercialisée pour la première fois par SONY Energytech Inc. en 1991, avec un accumulateur appelé « rocking chair » utilisant une électrode négative à base de carbone et  $\text{LiCoO}_2$  comme électrode positive [8-12]. Une intense

recherche est réalisée sur l'optimisation des performances de l'électrode positive, mais  $\text{LiCoO}_2$  reste encore aujourd'hui le matériau de choix [13].

Le fonctionnement schématique d'une batterie Li-ion est présenté sur la figure I.3.

Pendant la décharge de la batterie, à l'électrode négative (anode) se produit une libération d'un électron (oxydation), qui est acheminé par l'intermédiaire d'un circuit externe vers l'électrode positive (cathode, réduction). Simultanément, un ion  $\text{Li}^+$  est intercalé dans le matériau de la cathode et un ion lithium est libéré de l'anode pour préserver l'électroneutralité de l'électrolyte.

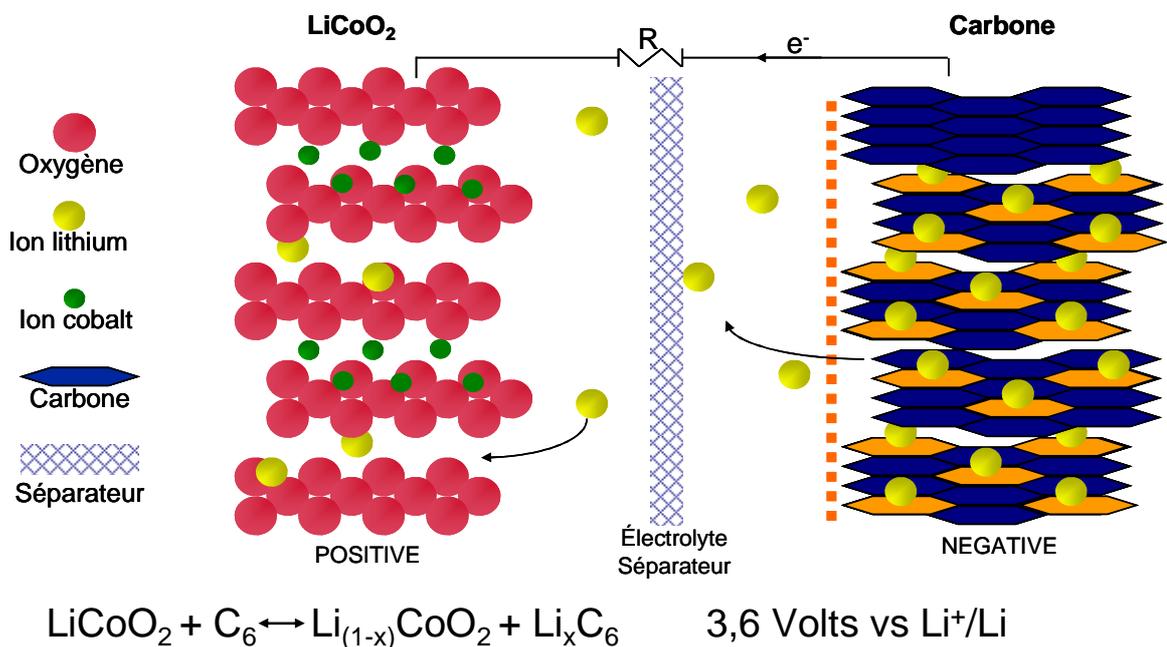


Fig. I.3 : Schéma de fonctionnement d'une batterie Li-ion lors de la décharge

De nouvelles voies sont en permanence explorées par les équipes de recherches tant académiques qu'industrielles pour améliorer les performances des batteries Li-ion, notamment sur les matériaux d'électrodes positive et négative, sur les électrolytes ainsi que sur l'interface électrode-électrolyte.

Depuis le lancement des premières batteries par SONY, une trentaine de couples d'électrodes faisant intervenir du lithium-ion ont été commercialisés. L'un des nouveaux accumulateurs au Li-ion – Nexelion, équipant depuis 2005 les caméscopes Sony, est pourvu d'une anode à base d'étain, de cobalt et de carbone, et d'une cathode à base de cobalt, nickel et manganèse. Celui-ci aurait une capacité supérieure de 30% à celle des batteries Li-ion traditionnelles. De son côté, Toshiba a mis au point la *Super Charge Battery*, un accumulateur Li-ion qui se recharge à 80% de sa capacité maximale en moins d'une minute. Ce résultat est

obtenu en recouvrant une anode en cobalt de nanoparticules ayant une capacité d'absorption de grandes quantités d'ions  $\text{Li}^+$ .

Dans la période de 1992 à 2004, les améliorations successives ont permis de doubler la densité d'énergie massique des batteries Li-ion qui est passée de 90 à 200 Wh/kg.

Un autre axe de recherche intensive de ces dernières années est le milieu électrolytique ainsi que la mise en forme des électrodes. Depuis l'apparition des premières batteries Li-ion polymère qui fonctionnent sur le même principe qu'une batterie classique « rocking chair », l'accumulateur peut adopter toutes les formes géométriques et s'intégrer à toutes les contraintes de conception. Dans les batteries Li-ion polymère, l'électrolyte est stabilisé, gélifié, dans une matrice polymère solide ce qui limite les fuites d'électrolyte. Ce type de batteries sont plus résistantes à la surcharge et ont un plus long cycle de vie. Néanmoins, ce système possède un inconvénient par rapport au Li-ion classique : pour une température équivalente la conductivité ionique est inférieure à celle d'un électrolyte liquide.

Dans la suite de l'introduction, nous allons présenter les principaux axes de recherche dans le domaine des matériaux d'électrode négative qui sont développés depuis plus de dix ans.

La figure I.4 présente le potentiel et la capacité des principales familles de matériaux d'électrode étudiées pour les batteries Li-ion.

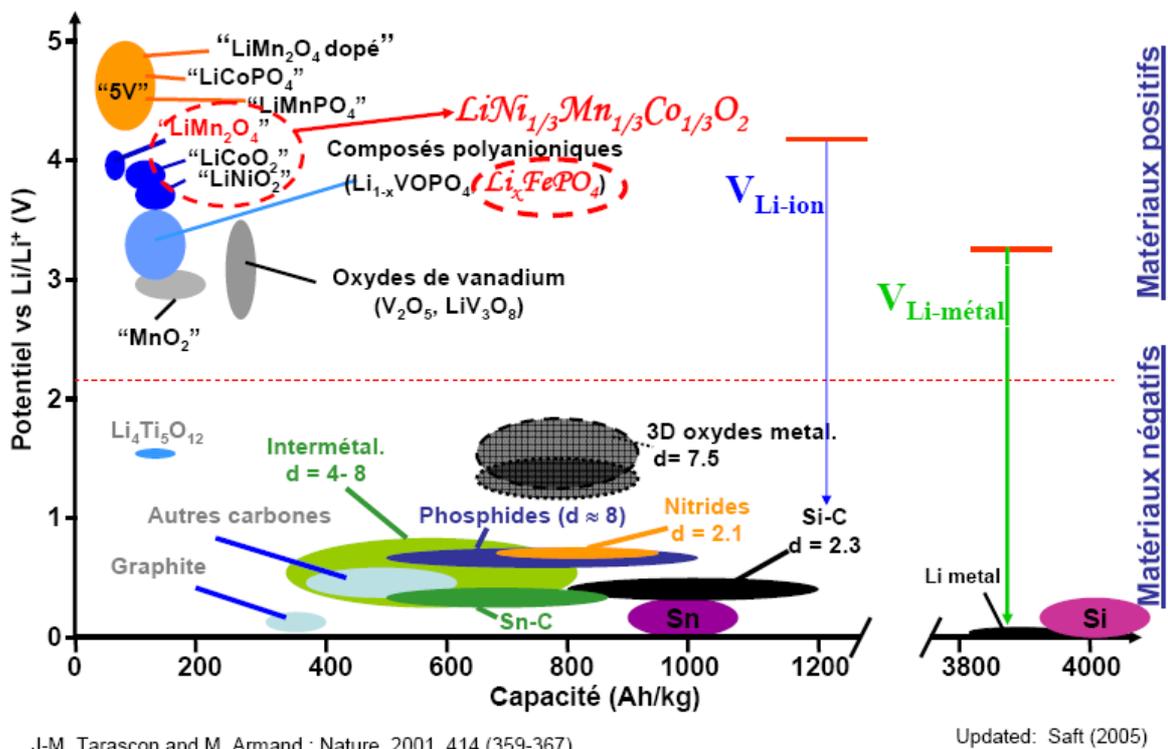


Fig. I.4 : Potentiel et capacité des matériaux d'électrode dans les batteries Li-ion

En fonction du domaine d'utilisation les critères de performance et le cahier de charge requis pour les matériaux d'électrodes sont différents. Une application précise correspondra à un couple de matériaux, en fonction de la capacité massique ou volumique, la densité de courant, la sécurité et le coût de production de la batterie.

Les électrodes négatives à base de carbone, très largement utilisées, possèdent des propriétés qui ne cessent de s'améliorer [14]. Néanmoins, leur capacité reste limitée à 372mAh/g (818mAh/cm<sup>3</sup>) et une perte de capacité est observée à la fin du premier cycle électrochimique. Ce type de batterie rencontre également des problèmes de sécurité en sursrégime. De nombreuses recherches ont été menées pour améliorer les performances des électrodes à base de carbone. La pyrolyse à différentes températures des composés organiques conduit à la formation du carbone tendre ou dur. En pratique, une capacité massique réversible supérieure à 500mAh/g est obtenue avec ce type de carbone [15,16]. La capacité réversible du carbone est fortement dépendante de la microstructure, de la composition chimique et du degré de graphitisation. Plusieurs types de traitement du carbone ont été réalisés pour diminuer la capacité irréversible observée en premier cycle, comme l'ajout d'additifs [17], une oxydation légère de la surface [18,19] ou le broyage mécanique [20,21]. Le dopage du carbone avec des éléments voisins dans le tableau périodique (B, N, Si, P et Sb) constitue une autre voie intéressante pour l'amélioration des propriétés électrochimiques [22-26].

Plusieurs familles de matériaux font l'objet d'études approfondies pour remplacer éventuellement le carbone à l'électrode négative dans les batteries du futur.

Les alliages de lithium à base de Sn, Sb, Bi, Al, Si présentent des capacités massiques et volumiques intéressantes mais les performances en cyclage se détériorent du fait de variations volumiques importantes (>200%) engendrées lors de la formation d'alliages [27]. Pour absorber l'expansion volumique, une matrice électrochimiquement inactive est généralement utilisée [28].

L'interaction du lithium avec les composés intermétalliques à base d'étain, FeSn<sub>2</sub>, Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, CoSn<sub>2</sub> [29,30], conduit à l'extrusion d'élément de transition et à la formation des alliages lithium-étain. La cyclabilité de ce type de système est nettement améliorée par rapport à l'étain pur du fait de la reconstitution du matériau de départ lors des cycles.

Les oxydes à base de titane, TiO<sub>2</sub>, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> [31-33], insèrent réversiblement le lithium à des potentiels proches de 1,5V (Li<sup>+</sup>/Li). Ils présentent une capacité réversible de l'ordre de 100-300mAh/g, relativement faible par rapport aux autres matériaux étudiés, mais

avec une très bonne tenue en cyclage à des régimes élevés, ce qui en fait des matériaux intéressants pour des applications de forte puissance.

La réaction des oxydes d'élément de transition, NiO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> avec le lithium [34,35], conduit à l'extrusion du métal sous forme de nanoparticules dans une matrice de Li<sub>2</sub>O, selon le même schéma que les composés intermétalliques à base d'étain. La capacité massique obtenue est de deux à trois fois supérieure à celle du carbone sans perte de capacité durant une centaine de cycles. Le potentiel moyen et la polarisation observés lors du cyclage sont cependant élevés.

Généralement, les matériaux qui conduisent à la formation de nanoparticules métalliques lors de l'interaction avec le lithium et sans formation d'alliages (Li-Métal) sont appelés des matériaux de conversion [1]. Bien que récente, la réaction de conversion est maintenant bien connue, notamment, dans le cas des oxydes d'éléments de transition :  $M_xO_y + 2y e^- + 2y Li^+ \rightleftharpoons x M^0 + y Li_2O$ . Elle est également rencontrée avec certains pnictogénures (N, P, Sb) d'éléments de transition. Dans ce cas, l'échange de trois électrons par atome pnictogène, au lieu de deux dans le cas des oxydes, augmente notablement la capacité au premier cycle, fig. I.4.

Dans cette famille de matériaux, les phosphures d'éléments de transition ont fait récemment leur apparition comme matériaux d'électrode négative possibles. Plusieurs études expérimentales et théoriques ont montré leur intérêt autant au niveau des performances électrochimiques que sur l'aspect fondamental [36-38]. Le fort intérêt de ces matériaux, dans ce domaine d'application, est accru par la richesse de structures et de propriétés physiques rencontrées. D'un point de vue cristallographique, les structures des phosphures d'éléments de transition sont basées sur la formation de polyanions de phosphore très variés, qui peuvent être des pyramides (P<sub>4</sub><sup>6-</sup>), des altères (P<sub>2</sub><sup>4-</sup>), des chaînes uni- et bidimensionnelles infinies. En atteste la grande richesse des diagrammes d'équilibre de phases binaires MP<sub>x</sub> (M=Fe, Co, Ni). L'élément de transition est souvent dans un environnement octaédrique et dans certain cas, au centre d'un tétraèdre ou plan carré de phosphore [38].

D'après l'échelle de Pauling, l'électronégativité du phosphore est de 2,19 et celle des éléments de transition de la troisième période est comprise entre 1,54 (Ti) et 1,91 (Ni). La différence d'électronégativité est comprise entre 0,65 et 0,27 ce qui positionne, par définition ( $\Delta\chi_{\text{(covalente)}} < 1,7 < \Delta\chi_{\text{(ionique)}}$ ), la liaison M-P dans le domaine des liaisons à caractère covalent, faiblement ionique. La détermination du degré d'oxydation du métal devient difficile dans certains cas en utilisant les concepts simples de la chimie. A titre d'exemple, on

peut citer la remarquable stabilité des phases ternaires cubique-face-centrés (c.f.c.)  $\text{Li}_x\text{MP}_4$  ( $2 < x < 9$  ;  $\text{M}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}$ ), découvertes par Juza dans les années 1960 [39,40]. Les travaux récents de notre équipe sur l'électrochimie de ces phases  $\text{Li}_x\text{MP}_4$  vis-à-vis du lithium [41,42] ont montré la grande stabilité des entités tétraédriques  $(\text{MP}_4)^{x-}$  sur des domaines de compositions en lithium compris entre  $2 < x < 11$ . Dans le cas de la composition extrême, obtenue en charge,  $\text{Li}_2\text{MP}_4$ , en appliquant les règles d'électroneutralité et en attribuant le plus faible degré d'oxydation pour le phosphore (-3), on obtient un degré d'oxydation de +10 pour l'élément de transition !! Ce résultat incohérent met en évidence l'implication de l'atome de phosphore dans le système redox de ces phases. Les propriétés spécifiques des anions  $(\text{MP}_4)^{x-}$  sont à l'origine des excellentes performances électrochimiques, notamment une capacité massique de l'ordre de 600-800 mAh/g sur une quinzaine de cycles, à l'origine d'un brevet [43].

Malgré l'importante capacité massique, ces matériaux se sont avérés difficiles à préparer et à mettre en forme, du fait de leur instabilité à l'air. L'étude sur la réactivité et les performances électrochimiques des phosphures d'éléments de transition a été développée avec des phosphures binaires stables à l'air. Parmi les phosphures qui ont fait l'objet d'études sur le mécanisme et les performances électrochimiques vis-à-vis du lithium, on peut citer les travaux sur  $\text{MnP}_4$ ,  $\text{FeP}_2$ ,  $\text{CoP}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{P}$  et  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  [42,44-53].

La capacité massique réversible des phosphures d'élément de transition (PET) binaires est comprise entre 800 et 1000mAh/g. La densité comprise entre 4 et  $8\text{g/cm}^3$  rend les PET intéressants du point de vue de la capacité volumique. Le potentiel moyen de travail est de 1V par rapport à  $\text{Li}^+/\text{Li}$  ce qui pénalise l'énergie de la batterie complète (par rapport aux batteries à base de carbone), mais ce qui donne accès à de meilleures conditions de sécurité en cyclage. Cependant, leur cyclabilité, à des régimes rapides, et leur toxicité, à l'état déchargé vis-à-vis du lithium, dans la batterie, sont les facteurs limitants pour envisager un développement industriel.

Indépendamment des excellentes capacités massique et volumique, délivrées par certains phosphures lors des études précédentes [41,42], l'originalité de ces matériaux réside dans la variété des mécanismes électrochimiques rencontrés. Comme nous l'avons développé plus haut, le centre redox impliqué dans le mécanisme électrochimique ne se situe pas uniquement sur l'élément de transition, mais concerne également le réseau de phosphore. Le travail de notre équipe sur les PET a montré que le type de mécanisme rencontré varie en fonction de la position de l'élément de transition dans le tableau périodique. Les phases impliquant un élément de transition de la gauche de la troisième période (Ti, V, Mn),

d'orbitales d peu remplies présentent des mécanismes de pseudo insertion avec des changements structuraux limités [44,45]. Dans ce cas il a été montré que l'hybridation des orbitales métalliques avec celles des entités tétraédriques  $MP_4$  est à l'origine du maintien de l'intégrité structurale pour des valeurs de x allant de 2 à 11. Les phosphures mettant en jeu un élément de transition en fin de période (Cu, Zn) montrent des réactions de substitution progressive du métal par le lithium, parfois accompagnées de la formation des alliages  $Li_xM$  [50-53]. Les phosphures impliquant un élément de transition du milieu de la période (Fe, Co, Ni) sont par contre quasiment inexplorés [46,54]. Ces PET mettent en jeu des éléments de transition [ $Ar 4s^23d^6$  et  $Ar 4s^23d^8$ ] d'orbitales d partiellement remplies. Il paraît intéressant d'étudier ces PET vis-à-vis du lithium, tant au niveau mécanisme, que performances électrochimiques associées.

Nous nous sommes intéressés aux performances et mécanismes électrochimiques vis-à-vis du lithium des composés binaires des deux systèmes Fe-P et Ni-P. Le Chapitre II développera les synthèses employées pour obtenir les phosphures de nickel et de fer, ainsi que les caractérisations électrochimiques des phases synthétisées.

Des méthodes de synthèse, assez variées, ont été utilisées pour obtenir des phosphures d'éléments de transition (PET) [38]. Les protocoles à mettre en place pour obtenir la phase souhaitée pure, peuvent parfois être longs. La pureté du matériau et la morphologie de la poudre obtenue sont des facteurs très importants pour l'étude électrochimique et mécanistique de ces matériaux. La propriété physique du phosphore rouge utilisé pour les synthèses, de se sublimer à  $277^\circ C$ , nous a permis d'obtenir des phosphures d'éléments de transition sur des surfaces variées.

Les Chapitres III et IV présentent ensuite les performances et mécanismes électrochimiques de ces PET vis-à-vis du lithium. L'étude développée dans cette thèse sur la recherche fondamentale de nouveaux matériaux d'électrode négative ainsi que sur la compréhension des mécanismes électrochimiques mis en jeu lors du fonctionnement des batteries  $M_xP_y/Li$ , se situe très en amont. Néanmoins, nous décrirons dans les chapitres suivants quelques résultats sur des essais d'amélioration des performances électrochimiques par la mise en forme soit des poudres (modification de la morphologie par différentes synthèses) soit par la préparation d'électrodes variées. Enfin, nous montrerons quelques résultats « benchmarking » d'une batterie complète avec un PET à l'électrode négative, rendant plus compte de la faisabilité industrielle.

## CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE



## PARTIE EXPERIMENTALE

### 1) Les phosphures de Nickel et de Fer

#### 1.1) Les diagrammes d'équilibre des phases (Ni-P et Fe-P)

##### 1.1.1) Le diagramme binaire Ni-P

Dans cette partie nous allons donner les principales caractéristiques des phases qui seront étudiées par la suite pour leurs propriétés électrochimiques vis-à-vis du lithium.

Les premières études sur le système binaire Ni-P datent du début de 20<sup>ème</sup> siècle. En 1908, Konstantinow présente ses travaux sur les composés binaires riches en nickel :  $Ni_3P$ ,  $Ni_5P_2$  et  $Ni_2P$ . Il prévoit aussi l'existence des phases et/ou des composés plus riches en phosphore mais qu'il n'obtient pas purs. Trente ans plus tard, Nowotny et Henglein [55] confirment le travail de Konstantinow [56] et découvrent un autre composé binaire de formule  $Ni_7P_3$ . Biltz et Heimbrecht [57] de leur côté préparent trois nouveaux composés de formule générale  $Ni_5P_4$ ,  $NiP_2$  et  $NiP_3$ .

Le diagramme de phase Ni-P (Fig.II.1) a fait l'objet de nombreuses études et il reste toujours incomplet à ce jour. Il comprend 8 composés définis ( $Ni_3P$ ,  $Ni_5P_2$ ,  $Ni_{12}P_5$ ,  $Ni_5P_4$ ,  $Ni_{1.22}P$ ,  $NiP$ ,  $NiP_2$  et  $NiP_3$ ) et une phase ( $Ni_2P$ ). Sur les 8 composés définis, deux d'entre eux peuvent exister sous deux formes polymorphiques –  $Ni_5P_2$  ( $\alpha$  et  $\beta$ ) et  $NiP_2$  (cristallisant soit dans le système monoclinique, soit dans le système cubique) et trois d'entre eux sont métastables –  $Ni_{1.22}P$ ,  $NiP$  et  $NiP_3$ .

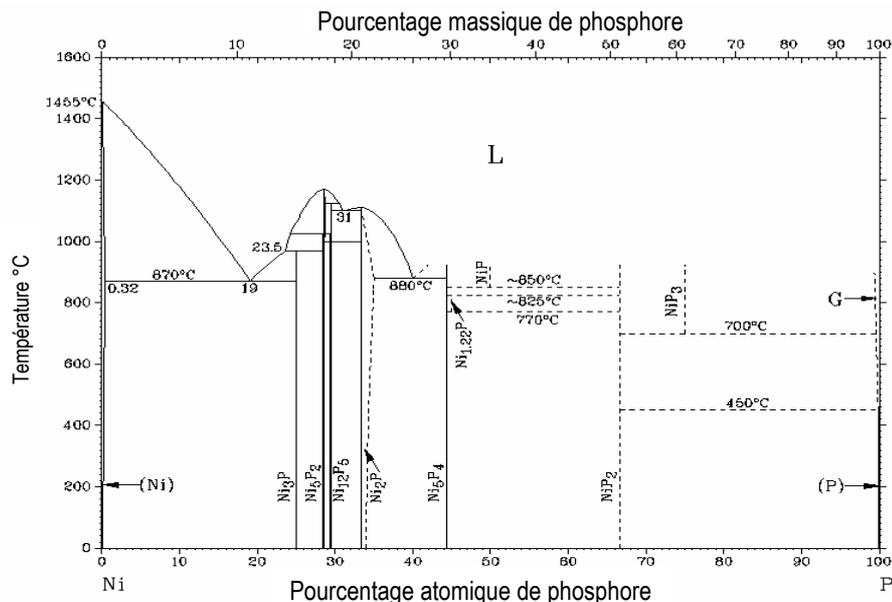


Fig. II.1 : Le diagramme d'équilibre des phases binaires nickel-phosphore en fonction de la température

D'après le diagramme de phases établi par Larsson et Rundqvist [58], fig. II.1,  $\text{NiP}_3$  n'est stable qu'à partir de  $700^\circ\text{C}$ ,  $\text{NiP}$  à partir de  $850^\circ\text{C}$  et le composé  $\text{Ni}_{1,22}\text{P}$  existe dans le domaine de température  $770^\circ\text{C} - 825^\circ\text{C}$ . La structure cristallographique de  $\text{Ni}_{1,22}\text{P}$  n'a jamais été résolue. Pour tous les composés riches en phosphore, à partir de la stœchiométrie  $\text{Ni/P}=5/4$ ,  $\text{Ni}_5\text{P}_4$ , la température de fusion ou de décomposition reste inconnue.

La base de données des phases riches en nickel est beaucoup plus complète. La phase  $\text{Ni}_2\text{P}$  est à fusion congruente à la température de  $1100^\circ\text{C}$ . Elle présente un domaine d'homogénéité compris entre 33.3-34.3% en phosphore à la température de  $200^\circ\text{C}$  qui s'étend plus fortement du côté riche en phosphore pour une température de  $880^\circ\text{C}$  jusqu'à une limite de 35.3% en phosphore.  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  est un composé à fusion non congruente, il se décompose en  $\text{Ni}_5\text{P}_2$  et en liquide riche en phosphore. La température de décomposition est environ  $1100^\circ\text{C}$ .  $\text{Ni}_5\text{P}_2$  est un composé à fusion congruente à la température de  $1180^\circ\text{C}$ . La transformation polymorphique a lieu à  $1020^\circ\text{C}$ . Le composé le plus riche en nickel,  $\text{Ni}_3\text{P}$ , est à fusion non congruente. Le péritectique associé est à  $980^\circ\text{C}$ .

### 1.1.2) Le diagramme binaire Fe-P

Le diagramme binaire, présenté sur la figure II.2, a été établi à partir des résultats des études qui ont débuté dans les années 20 du 20<sup>ème</sup> siècle [59-63].

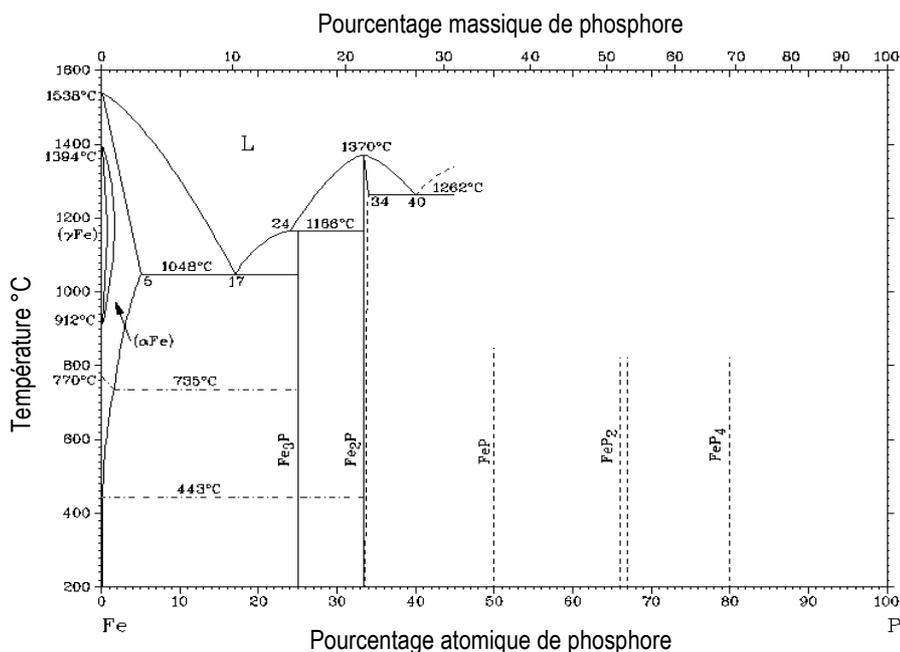


Fig. II.2 : Le diagramme d'équilibre des phases binaires fer-phosphore en fonction de la température

Le diagramme comprend quatre composés définis ( $\text{Fe}_3\text{P}$ ,  $\text{FeP}$ ,  $\text{FeP}_2$  et  $\text{FeP}_4$ ) ainsi qu'une phase  $\text{Fe}_2\text{P}$ . La solubilité maximale de phosphore dans le fer alfa est de 6% à la température d'eutectique  $\text{L} \rightarrow (\alpha \text{Fe}) + \text{Fe}_3\text{P}$  à  $1048^\circ\text{C}$  et de 0,56% dans le  $\gamma$ -fer à  $1150^\circ\text{C}$ . Le composé plus riche en fer,  $\text{Fe}_3\text{P}$ , est à fusion non congruente. Il se décompose en  $\text{Fe}_2\text{P}$  et en liquide avec une teneur en phosphore de 24%. La phase  $\text{Fe}_2\text{P}$  est à fusion congruente. Elle présente un domaine d'homogénéité compris entre 33.3-33.5% en phosphore à  $200^\circ\text{C}$  qui s'étend plus largement du côté riche en phosphore pour une température de  $1262^\circ\text{C}$  jusqu'à une limite de 34% en phosphore. Pour tous les composés riches en phosphore, à partir de  $\text{FeP}$ , la température de fusion ou de décomposition reste inconnue.

### 1.1.3) Le diagramme binaire Li-P

Le diagramme d'équilibre du système lithium-phosphore n'est pas rapporté dans la littérature. Les études menées dans ce système par Brauer, Zintl, Langer, Juza, von Schnering et Wichelhaus ont montré l'existence des phases stables :  $\text{Li}_3\text{P}$ ,  $\text{LiP}$ ,  $\text{Li}_3\text{P}_7$ ,  $\text{LiP}_5$  et  $\text{LiP}_7$  [64-67].

### 1.1.4) Les diagrammes ternaires Li-Ni-P et Li-Fe-P

Peu de phases ternaires sont répertoriées dans la littérature pour le système Li-Ni-P et Li-Fe-P. Dans le système Li-Ni-P, trois phases ternaires ont été découvertes (fig. II.3), toutes riches en nickel. Aucune phase riche en lithium n'est identifiée à ce jour [39,68].

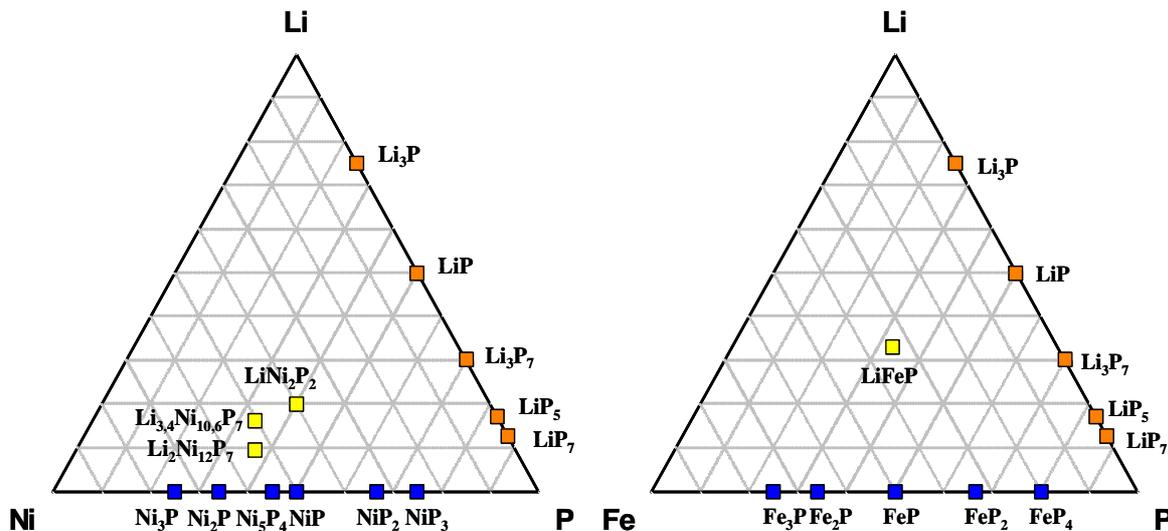


Fig. II.3 : Diagramme ternaire du système Li-Ni-P et Li-Fe-P

Dans le système Li-Fe-P une seule phase ternaire est répertoriée par Juza en 1968, c'est la phase  $\text{Li}_{1,05}\text{FeP}$  [69].

## 1.2) Les caractéristiques structurales des phosphures étudiés

### 1.2.1) Les phosphures de nickel

Les données cristallographiques relatives aux différentes phases de phosphures de nickel sont présentées dans le tableau II.1.

Parmi tous les composés du système binaire, notre intérêt s'est principalement orienté vers les phosphures plus riches en phosphore,  $\text{NiP}_3$  et  $\text{NiP}_2$ .

<i>Phosphure</i>	<i>Groupe d'espace</i>	<i>Structure type</i>	<i>Positions atomiques</i>	<i>Paramètres de maille (Å et °)</i>
<b>Ni<sub>3</sub>P</b>	<i>I</i> -4	Fe <sub>3</sub> P	P : 8g Ni1, 2, 3 : 8g	a = 8,954 ; c = 4,386
<b>Ni<sub>5</sub>P<sub>2</sub></b>	<i>P</i> 3 ou <i>P</i> -3			a = 6,608 ; c = 24,634
<b>Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub></b>	<i>I</i> 4/ <i>m</i>	Ni <sub>12</sub> P <sub>5</sub>	P1 : 2a P2 : 8h Ni 1: 8h Ni 2 : 16i	a = 8,646 ; c = 5,070
<b>Ni<sub>2</sub>P</b>	<i>P</i> -62 <i>m</i>	Fe <sub>2</sub> P	P1 : 1b P2 : 2c Ni1, 2 : 3f P1: 2a P2 : 2b	Riche en Ni: a = 5,865 ; c = 3,387 Riche en P: a = 5,859 ; c = 3,382
<b>Ni<sub>5</sub>P<sub>4</sub></b>	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> <i>mc</i>		P3, 4 : 6c Ni1 : 2a Ni2, 3, 4 : 6c	a = 6,789 ; c = 10,986
<b>Ni<sub>1,22</sub>P</b>				
<b>NiP</b>	<i>P</i> <i>bca</i>	NiP	P : 8c Ni : 8c	a = 6,050; b = 4,881; c = 6,890
<b>NiP<sub>2</sub></b>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	PtP <sub>2</sub>	P: 8f Ni: 4a	a = 6,366; b = 5,615; c = 6,072 β= 126,22
	<i>P</i> <i>a</i> -3	FeS <sub>2</sub>	P: 8c Ni: 4a	a = 5,4706
<b>NiP<sub>3</sub></b>	<i>I</i> <i>m</i> -3	CoAs <sub>3</sub>	P: 24g Ni: 8c	a = 7,8192

Tableau II.1 : Données cristallographiques des phosphures de nickel

**NiP<sub>3</sub>**: Le composé NiP<sub>3</sub> fait partie de la famille des skutterudites binaires « vides » (type MX<sub>3</sub>: M= Co, Rh, Ir ; X= P, As, Sb) et cristallise dans un réseau cubique, dans le groupe d'espace *Im-3*, avec huit formules unitaires NiP<sub>3</sub> par maille, fig. II.4.

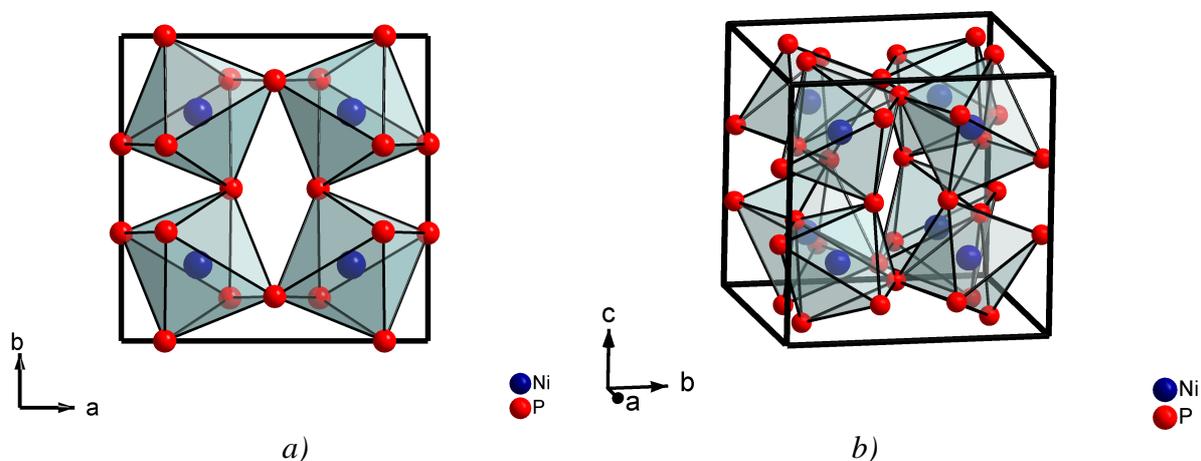


Fig. II.4 : Représentation de la maille cubique de NiP<sub>3</sub> : a) plan [100] montrant la formation des canaux; b) arrangement des octaèdres NiP<sub>6</sub> reliés par leur sommets

Les atomes de nickel forment un motif cubique simple et chaque atome de nickel est entouré par un octaèdre d'atomes de phosphore. Cette structure présente des sites vacants 2a, qui pourraient permettre l'insertion d'atomes alcalins à condition que la structure subisse une déformation. Du point de vue des applications, les phases skutterudites sont intéressantes dans les applications thermoélectriques, dans ce cas des atomes de terres rares sont insérés dans la structure [70-72]. Quelques études ont montré que les phases skutterudites « vides », notamment les variétés à l'antimoine, peuvent être utilisées comme matériaux d'électrodes négatives pour batteries à ion lithium [73,74].

**NiP<sub>2</sub>**: Selon la méthode de synthèse que nous avons utilisée, deux formes polymorphes ont été obtenues.

Par voie céramique, NiP<sub>2</sub> de structure type PtP<sub>2</sub> est formé, cristallisant dans le système monoclinique dans le groupe d'espace *C2/c*. La maille cristalline élémentaire contient quatre groupements formulaires, fig. II.5. Dans cette structure, le nickel est en site 4a et il est entouré par quatre atomes de phosphore en site 8f. Le nickel se trouve dans un environnement plan carré de phosphore, dont tous les plans partagent les sommets entre eux pour former une structure pseudo-lamellaire. La distance entre les plans est de 2,77Å.

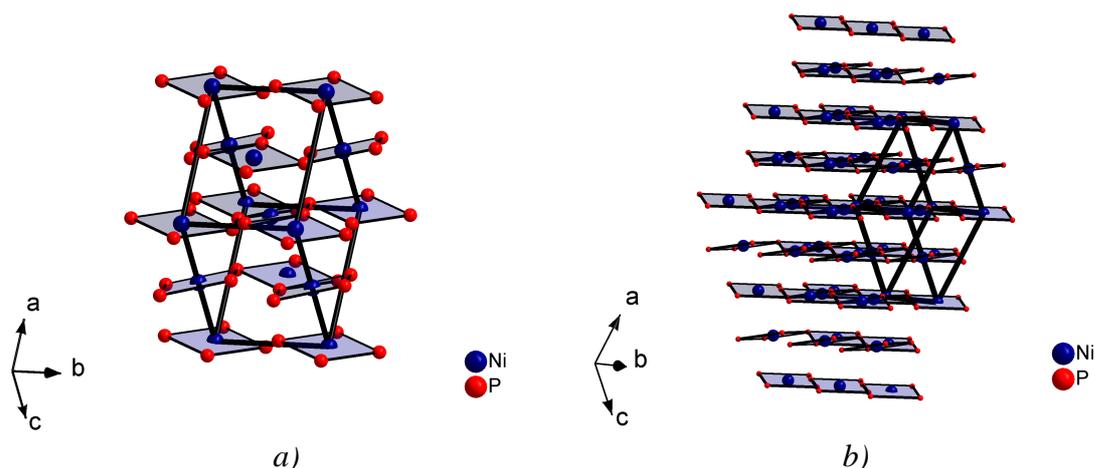


Fig. II.5 : Représentation de la maille monoclinique de  $\text{NiP}_2$  : a) arrangement des plans  $\text{NiP}_4$  reliés par leur sommets ; b) représentation montrant l'arrangement pseudo-lamellaire de  $\text{NiP}_2$  (système monoclinique)

Par mécanosynthèse, on obtient le polymorphe de  $\text{NiP}_2$ , de structure type  $\text{FeS}_2$ , classiquement synthétisé par haute pression [75].

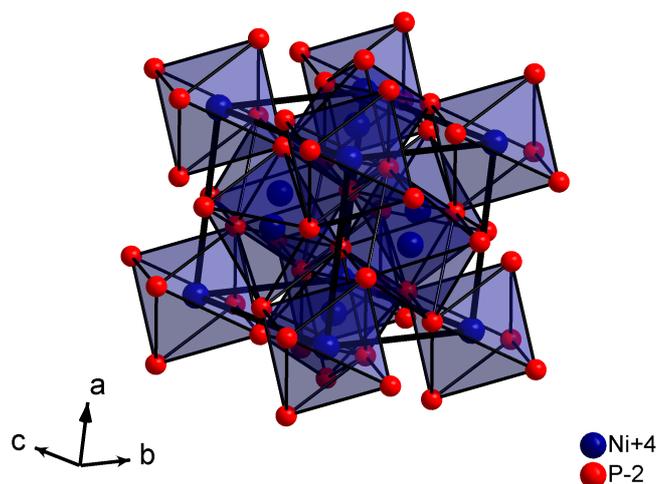


Fig. II.6 : Représentation de la maille cubique de  $\text{NiP}_2$  et l'arrangement des octaèdres  $\text{NiP}_6$  reliés par leurs sommets

$\text{NiP}_2$  cristallise alors dans le système cubique, dans le groupe d'espace  $Pa-3$ , avec une maille cristalline élémentaire contenant quatre groupements formulaires Fig. II.6. Dans cette structure, le nickel en site 4a est en environnement octaédrique de phosphore (8c). Tous les octaèdres partagent des sommets pour former une structure compacte. On peut facilement établir une relation structurale entre les deux polymorphes. La formation des plans carrés dans le cas de  $\text{NiP}_2$  de structure monoclinique peut être expliquée par un effet Jahn-Teller à partir des octaèdres  $\text{NiP}_6$  de la maille cubique. En tenant compte de la méthode de préparation de  $\text{NiP}_2$ -cubique, dans notre cas par mécanosynthèse, mais dans la littérature à température et

pression élevées (1200°C et 65GPa), on peut imaginer que la pression rapproche les plans carrés pour conduire à la formation des octaèdres.

**NiP** : NiP cristallise dans le système orthorhombique, dans le groupe d'espace  $Pbca$ , dont la maille cristalline élémentaire contient huit groupements formulaires. La structure peut être décrite comme un empilement de prismes distordus de nickel coordonnés par des atomes de phosphore, fig. II.7.

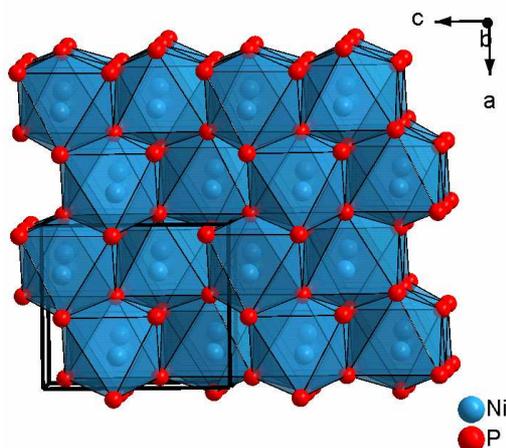


Fig. II.7. Empilement des prismes distordus de nickel dans la structure de NiP

**Ni<sub>5</sub>P<sub>4</sub>** : La structure cristallographique de Ni<sub>5</sub>P<sub>4</sub> est l'une des plus complexes du système binaire Ni-P, fig. II.8. Ni<sub>5</sub>P<sub>4</sub> cristallise dans le système hexagonal, dans le groupe d'espace  $P6_3mc$ . La maille unitaire contient quatre groupements formulaires par maille. Les atomes de nickel et de phosphore se trouvent dans quatre sites cristallographiques distincts. L'atome de nickel est dans un environnement tétraédrique ou pyramidal de phosphore.

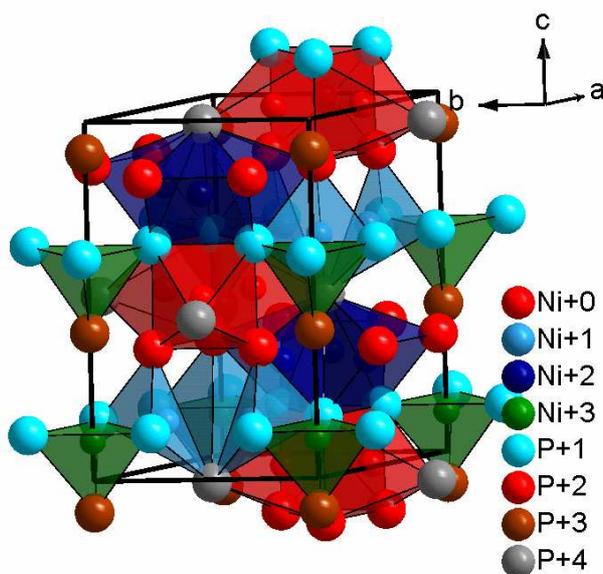


Fig. II.8 : Arrangement de polyèdres dans la structure de Ni<sub>5</sub>P<sub>4</sub>

## 1.2.2) Les phosphures de fer

Les données cristallographiques relatives aux différentes phases de phosphures de fer sont présentées dans le tableau II.2.

<i>Phosphure</i>	<i>Groupe d'espace</i>	<i>Structure type</i>	<i>Positions atomiques</i>	<i>Paramètres de maille (Å et °)</i>
<b>Fe<sub>3</sub>P</b>	I-4	Ni <sub>3</sub> P	P: 8g Fe1, 2, 3: 8g P1: 1b	a = 9,1000 ; c = 4,4592
<b>Fe<sub>2</sub>P</b>	P-62m	Ni <sub>2</sub> P	P2: 2c Fe1, 2: 3f	a = 5,8770 ; c = 3,4370
<b>FeP</b>	Pna2 <sub>1</sub>	CoP, MnP	P: 4c Fe: 4c	a = 5,1930 ; b = 5,7920, c = 3,0990
<b>FeP<sub>2</sub></b>	Pnnm	FeS <sub>2</sub>	P : 4g Fe : 2a	a = 4,9729 ; b = 5,6568, c = 2,7230
<b>FeP<sub>4</sub></b>	P2 <sub>1</sub> /c		P1-P6 : 4e Fe1 : 2a Fe2 : 4e	a = 4,6190 ; b = 13,6700, c = 7,0020 β = 101,4800

Tableau II.2 : Données cristallographiques des phosphures de fer

**FeP** : Dans la maille unitaire de FeP, cristallisant dans le système orthorhombique, dans le groupe d'espace *Pna*2<sub>1</sub> [76], l'atome de fer est dans un octaèdre distordu d'atomes de phosphore et dans un dodécaèdre fortement distordu d'atomes de fer, fig. II.9, (huit distances Fe-Fe de 2,658 à 3,793 Å et six liaisons Fe-P de 2,186 à 2,447 Å). Cette structure peut être décrite comme un empilement compact d'octaèdres FeP<sub>6</sub> partageant des faces et des arêtes.

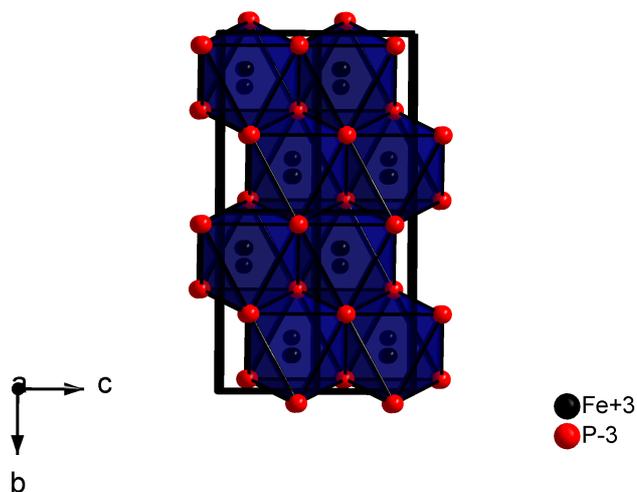


Fig. II.9 : Représentation de la maille et la compacité de FeP

FeP présente un paramagnétisme de Pauli à partir de la température ambiante jusqu'à 130K, en dessous de cette température il devient antiferromagnétique [77]. Ce matériau montre aussi une conductivité métallique [78].

***FeP<sub>2</sub>***: D'un point de vue cristallographique, FeP<sub>2</sub> est classifié dans la branche löllingite de structure type marcassite et cristallise dans le groupe d'espace Pnmm [79]. L'atome de fer est dans un octaèdre légèrement distordu de phosphore, fig. II.10, (six liaisons Fe-P de 2,248 à 2,637 Å). Les octaèdres partagent les sommets et les arêtes et ainsi la structure est plus ouverte que celle du FeP. FeP<sub>2</sub> est diamagnétique et semi-conducteur [80].

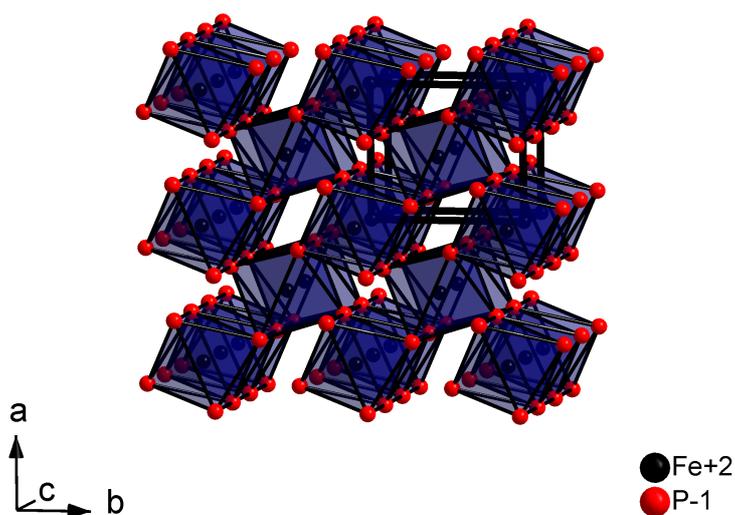


Fig. II.10 : Représentation de la maille et l'arrangement des octaèdres FeP<sub>6</sub> de FeP<sub>2</sub>

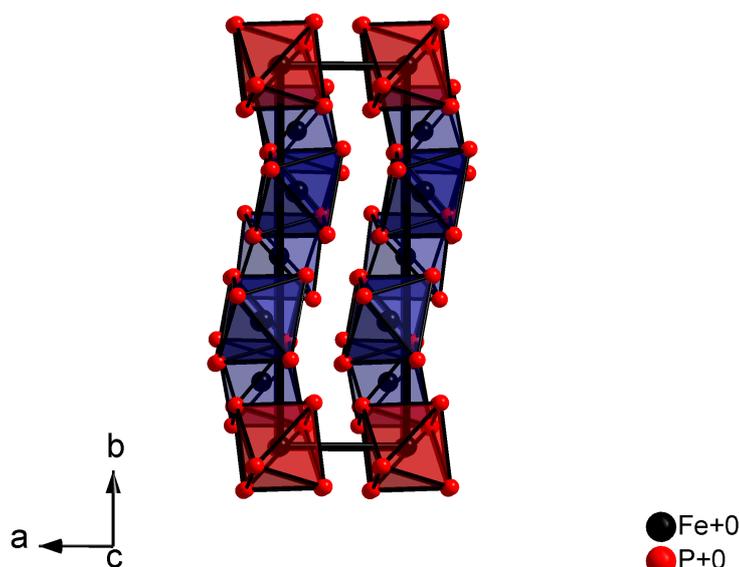


Fig. II.11 : Représentation de la maille et la structure pseudo-lamellaire de FeP<sub>4</sub>

***FeP<sub>4</sub>***: La phase FeP<sub>4</sub> cristallise dans le système monoclinique dans le groupe d'espace P2<sub>1</sub>/c [81]. L'atome de fer est dans un environnement octaédrique d'atomes de phosphore, fig. II.11,

(six liaisons Fe-P de 2.2552 à 2.2611 Å). Les octaèdres partagent les sommets et les arêtes. Cette structure est la plus ouverte des trois phosphures binaires de fer. Ce matériau est semi-conducteur et diamagnétique [82].

**LiFeP** : Dans la maille unitaire de LiFeP, cristallisant dans le système quadratique et dans le groupe d'espace  $P4/nmm$  [39], l'atome de fer est dans un environnement tétraédrique d'atomes de phosphore. Les plans de la structure lamellaire sont formés à partir des tétraèdres partageant les arêtes, fig. II.12.

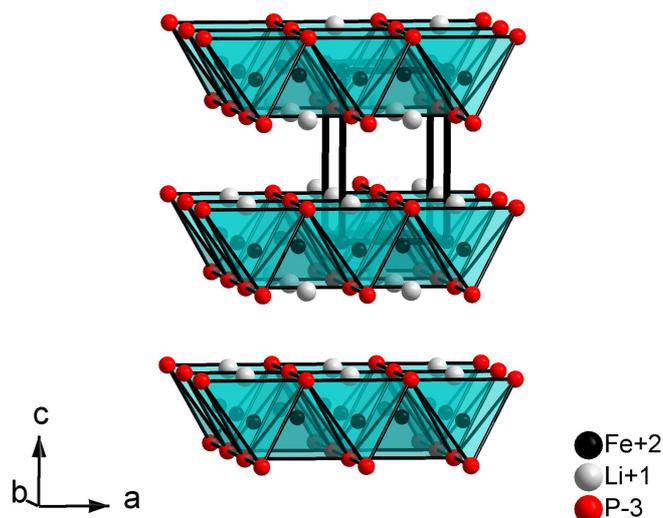


Fig. II.12 : Représentation de la maille et la structure lamellaire de LiFeP avec l'atome de Fer dans un tétraèdre de phosphore

**Li<sub>3</sub>P** : Li<sub>3</sub>P, préparé par mécanosynthèse, cristallise dans le système hexagonal, dans le groupe d'espace  $P6/mmm$ , avec les paramètres suivants:  $a = 4,394$  Å et  $c = 7,581$  Å. La structure est formée de couches alternatives de Li et de Li<sub>2</sub>P, fig. II.13. Dans cette structure les atomes de lithium se trouvent sur deux sites différents et les atomes de phosphore occupent seulement une position cristallographique.

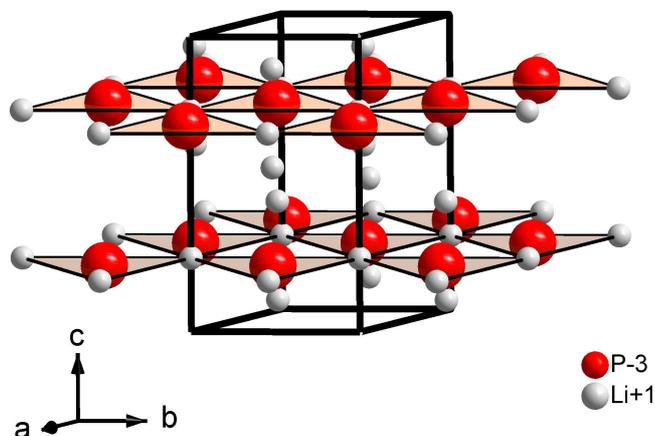


Fig. II.13 : Représentation de la maille et la structure lamellaire de Li<sub>3</sub>P

## 2) Synthèse des matériaux d'électrode

Cette partie décrit l'ensemble des protocoles de synthèse mis en place pour l'obtention des PET, dédiés à être ensuite utilisés comme matériaux d'électrode dans les mesures électrochimiques. Plusieurs types de synthèse sont proposés, à l'issue desquelles les matériaux obtenus présentent une morphologie de poudres et/ou des formes polymorphiques variables. En utilisant une des propriétés spécifique au phosphore (faible température de sublimation), nous avons également préparé directement l'électrode de PET, micro- ou nanostructuré, sur un collecteur de courant.

### 2.1) Synthèse par voie céramique (HT)

#### 2.1.1) Tubes en silice ou inox scellés

Les phosphures de fer et de nickel, utilisés dans cette étude, sont obtenus par réaction de poudre de fer ou de nickel (99,9% Alfa Aesar) avec du phosphore rouge (99% Aldrich), en quantités stœchiométriques, dans un tube en silice scellé sous vide. La montée de la température est effectuée lentement ( $0,3^\circ/\text{min}$ ) pour éviter une explosion sous l'effet de la pression de phosphore. Le traitement thermique appliqué est de 100 heures à une température comprise entre  $700^\circ\text{-}900^\circ\text{C}$  suivi d'une trempe à l'eau ou d'un refroidissement naturel (arrêt du four). Pour la synthèse de la phase ternaire LiFeP, l'ampoule en silice a dû être remplacée par un tube en inox, scellé sous argon, à cause de la forte réactivité du lithium vis-à-vis du quartz. Le mélange stœchiométrique a été introduit dans le tube en inox et le traitement thermique appliqué est de 200 heures à  $950^\circ\text{C}$  suivi d'une trempe à l'eau.

Le profil de température utilisé apparaît à la figure II.14.

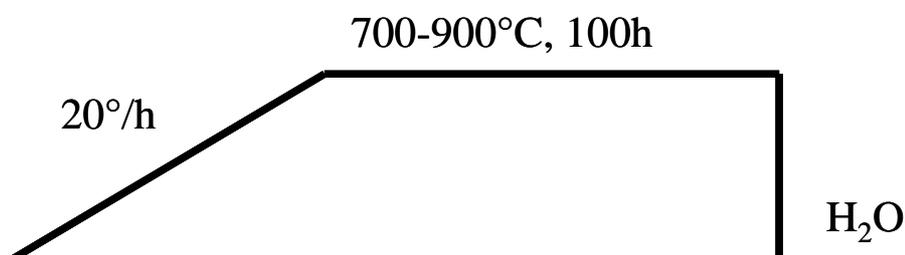


Fig. II.14 : Profil de température utilisé pour la synthèse des phases des systèmes binaires Ni-P et Fe-P à partir des éléments

## 2.1.2) Préparation des phosphures sous flux d'étain (HT-Sn)

Pour la préparation de  $\text{FeP}_4$ ,  $\text{FeP}_2$  et  $\text{NiP}_2$  la préparation a été réalisée sous flux d'étain. Cela consiste à mélanger les précurseurs dans un rapport de 1 :10 :40 (Fe :P :Sn) dans un tube en silice et de le sceller sous vide. Le traitement thermique appliqué est de 100 heures à  $650^\circ\text{C}$ , puis un refroidissement de  $0,1^\circ/\text{min}$  jusqu'à  $250^\circ\text{C}$  suivi d'une trempe, fig. II.15.

Lors de la montée en température, l'étain fond à  $232^\circ\text{C}$  et réagit avec le phosphore pour former une matrice « Sn-P ». La sublimation du phosphore est évitée et le milieu est plus homogène que dans le cas de la synthèse « classique » en tube scellé à partir des éléments. De plus, on évite les risques d'explosion liés à une surpression de phosphore. Le produit de la réaction est lavé plusieurs fois avec une solution diluée d'acide chlorhydrique (1 :1) qui dissout la matrice riche en étain sans attaquer les cristaux de phosphore de fer ou de nickel.

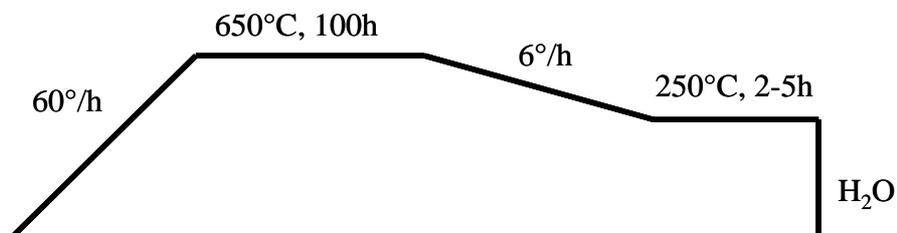


Fig. II.15 : Profil de température utilisé pour la synthèse sous flux d'étain

Cette technique de préparation des phosphures a quelques avantages par rapport à la synthèse céramique classique : 1) la montée en température peut être plus rapide, les risques d'explosion sont évités ; 2) la formation aisée des composés binaires demandant un temps de réaction très long ou qui sont difficiles à obtenir par la voie céramique.

## 2.2) Mécanosynthèse (BM)

La mécanosynthèse consiste à broyer mécaniquement les poudres de nickel ou de fer avec du phosphore (rouge) en proportions adaptées selon la stœchiométrie  $\text{Ni/P} = 1/2$ , dans un réacteur d'inox [1,45,47,83]. Il est rempli par les poudres des éléments et hermétiquement fermé sous atmosphère d'argon. A l'intérieur du réacteur, les billes d'acier inoxydable sont au nombre de six, de diamètre 0,8cm et le rapport masse de poudre sur masse des billes est de 1/24. Les chocs entre les billes et le réacteur provoquent une augmentation locale de la température et de la pression favorisant ainsi la formation de composés à partir des éléments.

Notre expérience dans la synthèse de PET a montré que la mécanosynthèse permet d'obtenir des petites particules, de l'ordre de 1-10 $\mu$ m, et de former dans certains cas des phases difficiles à obtenir par les méthodes classiques et nécessitant l'emploi des hautes pressions et très hautes températures. Différents protocoles ont été menés et finalement les conditions de broyage optimisées sont données dans le tableau II.3.

Composition	Temps [h]	Vitesse [rpm]	Intervalle [min]	Pause [min]	Broyage effectif [h]
NiP <sub>2</sub>	16	500	15	15	8
NiP <sub>3</sub>	30	500	20	10	20
FeP	18	500	20	10	12
Broyeur	Volume de réacteur [ml]		Nombre de billes		Masse des billes [g]
RETCH PM100	50		6		24,24

Tableau II.3. Conditions de synthèse par broyage mécanique pour un gramme de matériau

Dans l'étude des performances et les mécanismes électrochimiques, le seul composé NiP<sub>2</sub> obtenu par mécanosynthèse sera présenté.

Afin d'optimiser les performances électrochimiques (Chapitre III), nous avons mis au point une technique permettant de préparer en une même étape, « one pot », le matériau actif (PET) et l'électrode de la batterie.

### 2.3) Phosphures supportés

#### 2.3.1) Sur mousse de nickel

Cette technique de préparation est basée sur les propriétés très spécifiques du phosphore rouge de se sublimer à assez basse température (277°C) et de réagir avec des métaux, lors d'une réaction solide-gaz. La préparation consiste à faire réagir la vapeur de phosphore, obtenue à température modérée, avec une mousse métallique, ici en nickel. La couche de phosphure de nickel sur la mousse de nickel a été obtenue en plaçant une quantité stœchiométrique de phosphore rouge et un morceau de mousse de nickel (Recemat RCM-Ni-4852.016) dans un tube en silice comprenant deux compartiments, scellé sous vide, fig. II.16.

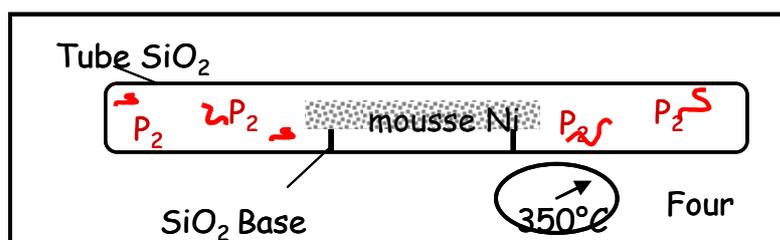


Fig. II.16 : Représentation schématique de la synthèse sur mousse de nickel

Différents traitements thermiques (de  $300^\circ\text{C}$  à  $700^\circ\text{C}$ ) et temps de réaction (de 2 à 120h) ont été testés pour obtenir la stœchiométrie voulue. Les différents essais menés ont montré qu'un traitement de durée trop courte ne permet pas la formation de la phase souhaitée alors qu'un traitement trop long consomme l'ensemble de la mousse de nickel pour donner de la poudre. Un traitement thermique spécifique est nécessaire pour obtenir le diphosphure de nickel supporté sur mousse de nickel. Le meilleur résultat obtenu, du point de vue des mesures électrochimiques (Chapitre III), est un traitement à  $350^\circ\text{C}$  pendant 12h. La figure II.17 montre les images par microscopie de la couche de phosphure de nickel. D'après l'analyse chimique de la couche formée, la stœchiométrie correspondante est  $\text{Ni}/\text{P}=1/2$ .

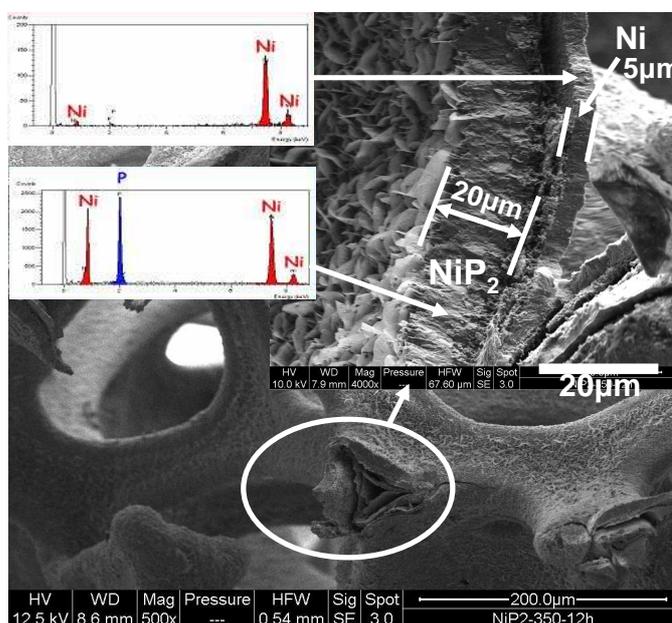


Fig. II.17 : Micrographies de la mousse de nickel après la réaction avec le phosphore rouge avec le dosage chimique EDX (energy-dispersive X-ray spectroscopy) en insert

Comme nous le discuterons plus largement dans les chapitres suivants, l'un des challenges dans la recherche des électrodes pour les batteries Li-ion est d'obtenir des vitesses de charge et décharge élevées. En général, les fortes capacités massiques et volumiques des

PET, et plus généralement les matériaux de conversion, sont obtenues avec un régime faible, respectant leur faible cinétique de réaction vis-à-vis du lithium. Une manière de contourner ce problème est de diminuer la taille des particules ou directement de « nanostructurer » l'électrode. En s'inspirant de la technique de dépôt de phosphore sur mousse de nickel, qui a donné lieu à un brevet [84], nous avons développé l'idée de la nano structuration de l'électrode de PET.

### 2.3.2) Sur nanotiges de nickel

Le même principe de préparation que celui appliqué pour la mousse de nickel a été utilisé en remplaçant la mousse par des nanotiges en nickel ou en cuivre. La cinétique élevée de réaction avec le lithium obtenue avec le dépôt de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sur nanotiges de cuivre par l'équipe de CIRIMAT et du LRCS [85], nous a largement inspiré dans notre démarche de nanostructuration.

Ce travail est effectué en collaboration avec l'équipe de P. Simon (CIRIMAT Toulouse) pour préparer des nanotiges de  $\text{Cu}_3\text{P}/\text{Cu}$  et de  $\text{NiP}_x/\text{Ni}$  dont les résultats électrochimiques par rapport au lithium seront discutés plus tard dans le manuscrit [85-87].

Les nanotiges de nickel ont été déposées directement par électrolyse à travers une membrane d'alumine (AAO Anodisc<sup>®</sup> 13 (0,02  $\mu\text{m}$ , 13mm)) sur un support en nickel ou en cuivre. L'électrolyte utilisé est composé de :  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (200g/l),  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (25g/l),  $\text{NiCl}_2$  (5g/l). Le potentiel utilisé est de 1,5V et l'intensité du courant est comprise entre 10 et 30mA. Le temps d'électrolyse est de 30 à 90min en fonction de la longueur des nanotiges souhaitée (15-45  $\mu\text{m}$ ).

Après l'électrodéposition, la membrane en alumine est dissoute dans une solution 5M de NaOH et le support est lavé plusieurs fois à l'eau distillée à pH neutre et légèrement acidifiée pour éliminer toutes traces d'hydroxyde, chlorure et sulfate en surface. Une fois les nanotiges déposées, elles sont soumises à un traitement thermique inspiré de celui appliqué sur la mousse de nickel. Une adaptation du traitement thermique a été nécessaire, étant donné la faible taille et donc la forte réactivité des nanotiges. Les caractérisations avant et après la réaction avec le phosphore sont présentées sur la fig. II.18.

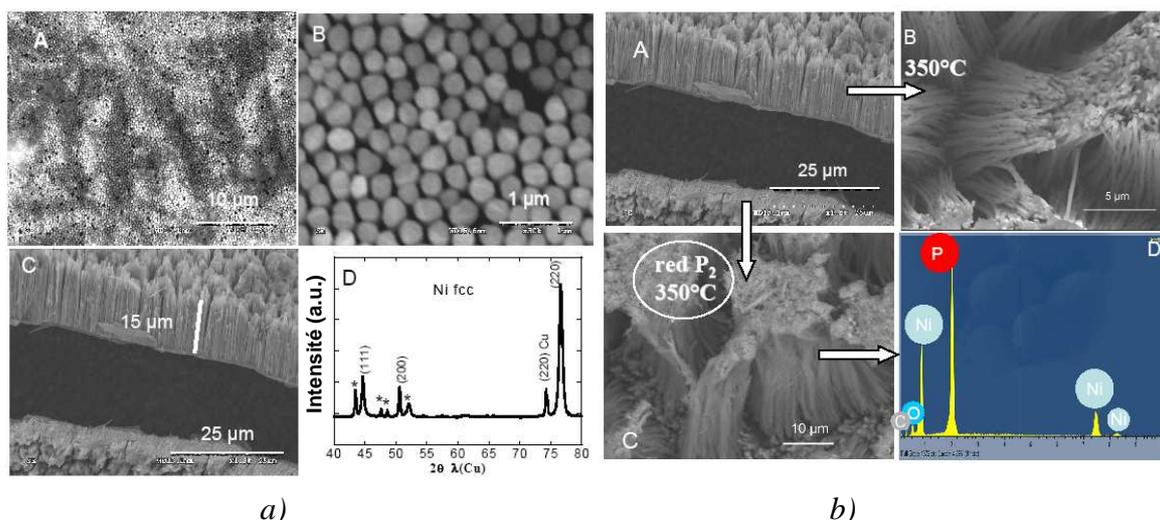


Fig. 18 : Nanotiges de nickel a) avant et b) après le traitement thermique

Sur les micrographies obtenues par MEB, on observe que la structure sous forme de bâtonnets est préservée après le traitement thermique à 350°C pendant 14h, fig. 18b. Le rapport Ni/P, déterminé par dosage chimique (EDX), est de l'ordre de 1/1,5.

## 2.4) Autres voies de synthèse de PET développées

Une des méthodes la plus couramment utilisée pour obtenir des poudres de taille nanométrique est la synthèse solvo/hydrothermale. Une étude précédemment menée par notre équipe a montré que des poudres de phosphures de cuivre,  $\text{Cu}_3\text{P}$  [50], peuvent être obtenues par cette technique, avec une taille de particules comprise entre 100-300nm.

### 2.4.1) Hydrothermale

Depuis une dizaine d'années la synthèse hydrothermale s'est révélée être une méthode facile à mettre en œuvre et industriellement applicable pour la préparation des pnictogénures. L'intérêt de cette méthode est que les réactions de formation des phosphures sont relativement rapides (24-48h) et s'effectuent à basse température (160-240°C), nécessitant peu d'énergie. Des méthodes de synthèse hydrothermale de phosphures binaires d'éléments de transition sont référencées dans la littérature [88-90]. Pour obtenir des phosphures de nickel ou de fer nous avons utilisé du phosphore rouge ( $\text{P}_r$ ) et du dichlorure de nickel ou de fer anhydre ( $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ) et l'eau comme solvant. Le réacteur de volume 15ml est en inox, chemisé par du téflon et hermétiquement fermé sous air. Les phosphures de nickel obtenus avec succès

dans la littérature sont les phases riches en métal. Nous avons, néanmoins, réalisé plusieurs tentatives, notamment pour obtenir FeP, mais sans succès. Cette méthode ne semble efficace que pour les phosphures riches en métal. Tous les essais pour obtenir un phosphure de nickel avec un rapport de Ni/P < 2 ont également échoué.

Le tableau II.4 regroupe les conditions retenues pour la synthèse de Ni<sub>2</sub>P et Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub>:

Source de métal	Solvant	Rapport de Métal	Rapport de Phosphore	Température [°C]	Durée [h]	Refroidissement	DRX	Volume de H <sub>2</sub> O [ml]
NiCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	1	5	200	50	naturel	Ni <sub>2</sub> P	10
NiCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	1	10	200	50	naturel	Ni <sub>12</sub> P <sub>5</sub>	10

*Tableau II.4 : Conditions de la synthèse hydrothermale*

Les poudres obtenues, après les traitements décrits dans le tableau II.3, sont lavées plusieurs fois à l'eau distillée et ensuite centrifugées et séchées à l'étuve à 120°C. Cette méthode de synthèse nécessite un important excès de phosphore.

Devant les piètres résultats de synthèse de phosphures de fer par voie hydrothermale, nous avons développé une autre voie de synthèse, visant la formation de poudres de PET de taille nanométrique, à partir de complexes organométalliques.

#### 2.4.2) Décomposition thermique des complexes métal-phosphine

Des nanoparticules de phosphure de fer (FeP) ont été obtenues par une décomposition thermique d'un complexe métal-phosphine [91-94]. Le complexe est obtenu en faisant réagir du pentacarbonyl de fer (Fe(CO)<sub>5</sub>) avec du trioctylephosphine (TOP) à 50°C. Ensuite, il est injecté dans du trioctylephosphineoxyde (TOPO) chauffé à 380°C sous atmosphère d'azote à l'aide d'une seringue programmable (6ml/h) et sous une forte agitation, fig. II.19. Un changement de couleur du blanc vers noir est observé à ce stade indiquant la formation de nanoparticules. La solution est maintenue à cette température pendant 30min après l'injection finale. Le produit est précipité après l'ajout de l'éthanol, lavé et centrifugé plusieurs fois dans l'éthanol, puis redispersé dans de l'hexane.

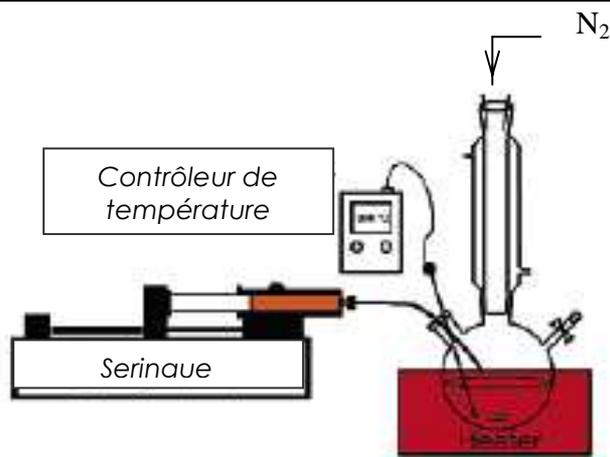


Fig. II.19 : Dispositif expérimental pour la décomposition thermique des complexes métal-phosphine

### 3) Techniques de caractérisation des phosphures préparés et résultats

Dans cette partie, seules les caractérisations relatives aux matériaux qui ont ensuite fait l'objet d'une étude électrochimique vis-à-vis du lithium (Chapitres III et IV) ou qui ont été utilisés en tant que références dans l'étude des mécanismes électrochimiques seront présentées. Tout d'abord, nous allons présenter les techniques utilisées pour caractériser les matériaux d'électrode avant et au cours du cyclage de la batterie. Dans cette partie, uniquement les résultats de caractérisation des matériaux de départ sont présentés. Les phases qui sont formées « *in-situ* » dans la batterie, lors des réactions électrochimiques, seront discutées dans les Chapitres III et IV.

#### 3.1) Mesures électrochimiques

L'ensemble des tests électrochimiques a été réalisé avec des cellules expérimentales de type Swagelok<sup>TM</sup>, assemblées en boîte à gant sous atmosphère d'argon. Au laboratoire, les matériaux sont testés en tant qu'électrode positive vis-à-vis d'une électrode négative en lithium, en « demi-piles ». Ensuite, lorsque les performances le permettent, les tests s'effectuent à la SAFT ou au LRCS d'Amiens, unité « benchmarking » du réseau Alistore, en batterie « Li-ion » vis-à-vis d'un matériau d'électrode positive. L'électrode positive, renferme de 4 à 8 mg du composé étudié, mélangé intimement avec 15% en masse de carbone Super P (SP, MM Carbon, Belgique) pour l'amélioration de la conductivité électronique. L'électrode négative est constituée d'un disque de lithium métallique. La jonction électrolytique est assurée par deux séparateurs en fibres de verre borosilicaté (Whatmann GF/D), saturés d'une

solution molaire de  $\text{LiPF}_6$  dans un mélange EC/DMC (50/50 en masse). Enfin, l'ensemble des mesures électrochimiques a été obtenu à partir d'un potentiostat « Mac-Pile » (Biologic SA, Claix, France) ou VMP (USA), opérant en mode galvanostatique ( $U=f(x)$ ), potentiodynamique ( $Q=f(U)$ ), chronoampérométrie ( $I=f(t)$ ) et GITT (Galvanostatic Intermitant Titration Technic). La vitesse de cyclage en régime galvanostatique est notée  $C/n$ , ce qui correspond au transfert d'une mole d'ions lithium/électrons par mole d'unité formulaire du matériau étudié en «  $n$  » heures. La courbe galvanostatique du carbone Super P utilisé comme additif dans la préparation des électrodes, est représentée sur la figure II.20.

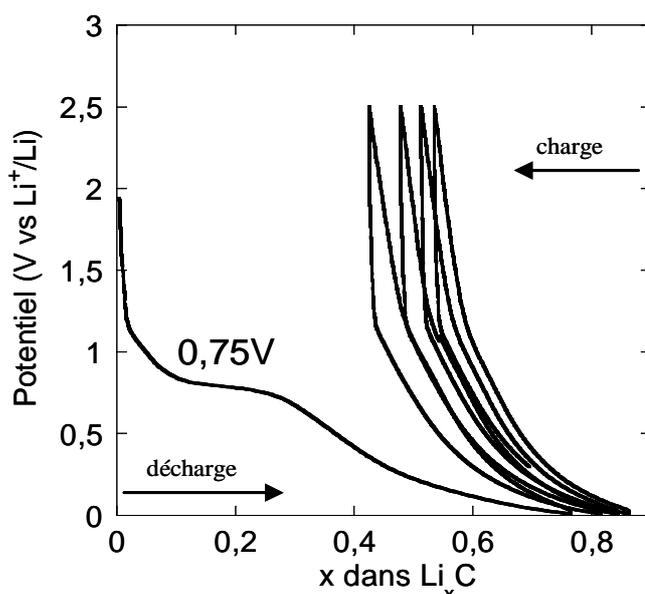


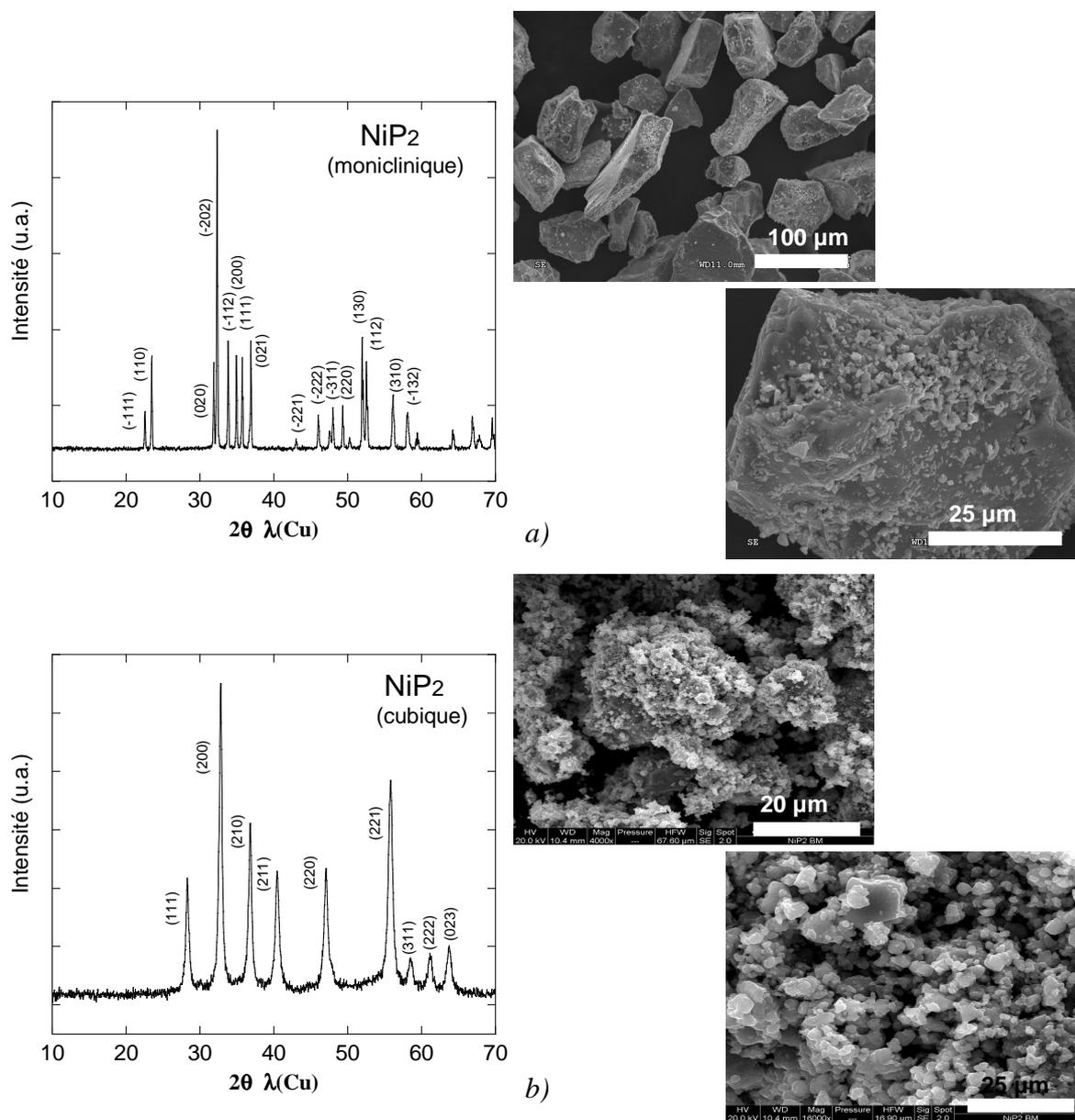
Fig. II.20 : Courbe galvanostatique du carbone, par rapport au  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , utilisé dans la confection des électrodes

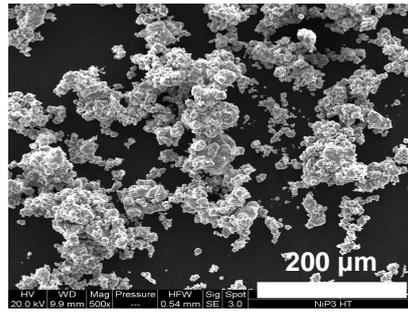
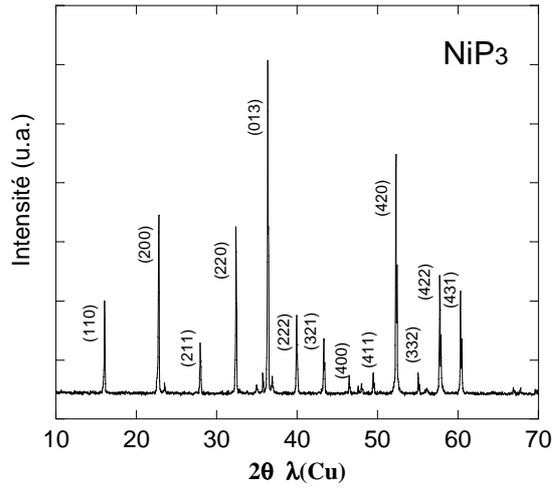
Le plateau de potentiel à 0,75V apparaîtra comme caractéristique du carbone Super P dans toutes les courbes galvanostatiques montrées dans la suite.

Le principe du mode potentiodynamique et chronoampérométrie consiste à balayer une plage de potentiel ( $V_{\text{max}}-V_{\text{min}}$ ) par des sauts successifs de potentiel  $\Delta V$  et d'enregistrer en fonction du temps et pour chaque pas, la décroissance du courant, en valeur absolue, jusqu'à une valeur minimale de  $I_{\text{min}}$  prédéfinie. Ces méthodes d'analyses électrochimiques, associées aux courbes galvanostatiques, permettent d'obtenir des informations sur le type de processus électrochimique (monophasé, biphasé) qui intervient lors de l'insertion/extraction du lithium de l'électrode. Le mode GITT consiste à appliquer un courant constant pendant une durée définie et ensuite à laisser le système au repos pendant un temps fixé ou jusqu'à une limite  $dU/dt$  de l'ordre de 1 à 5 mV/h. Tous les résultats des mesures électrochimiques seront présentés dans les Chapitres II et III.

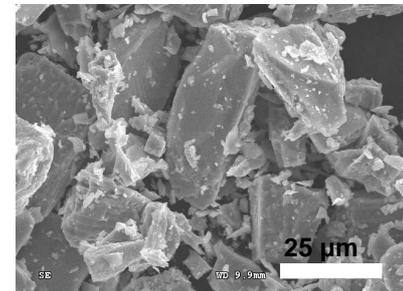
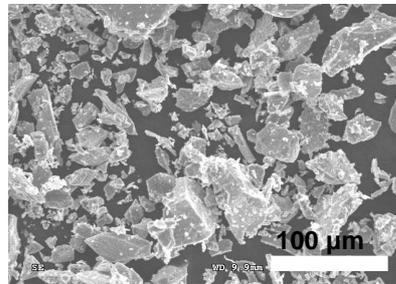
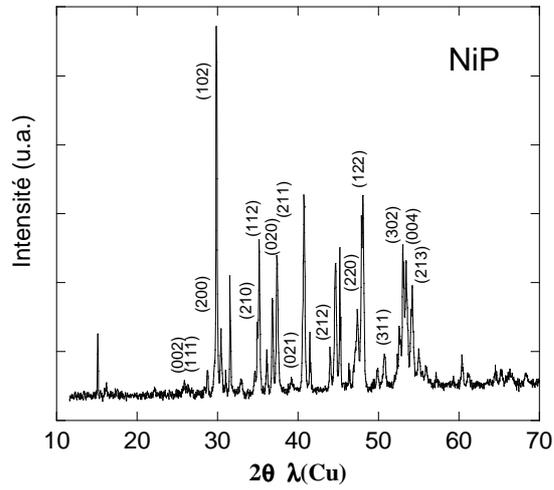
### 3.2) Diffraction des rayons X

Les matériaux synthésés sont caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre. Les diffractogrammes ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Philips X-Pert (géométrie Debye et Scherrer) équipé d'un système de détection X'celerator, utilisant un filtre de nickel, muni d'un monochromateur arrière. La radiation utilisée est  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda=1,5418\text{\AA}$ ) d'une anticathode au cuivre. Le détecteur X'celerator possède un monochromateur graphite permettant de séparer les radiations  $\text{K}\alpha_1$  et  $\text{K}\alpha_2$  du cuivre. Les diffractogrammes des phosphures synthésés sont montrés sur la figure II.21 ainsi que les clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) correspondants.

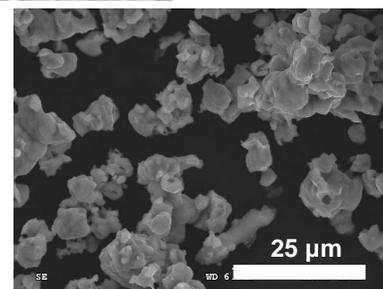
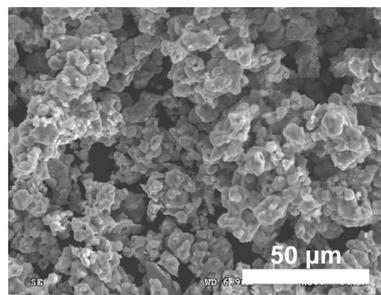
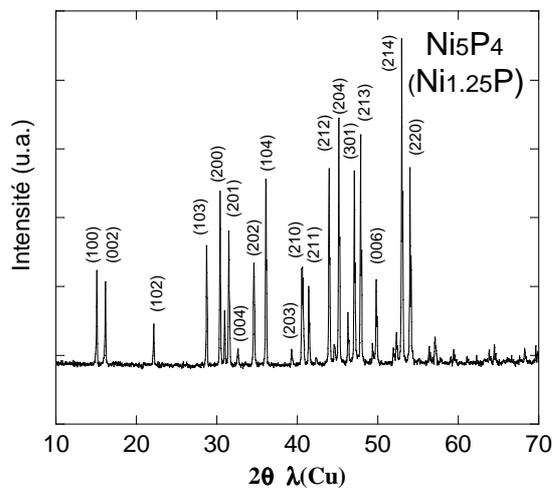




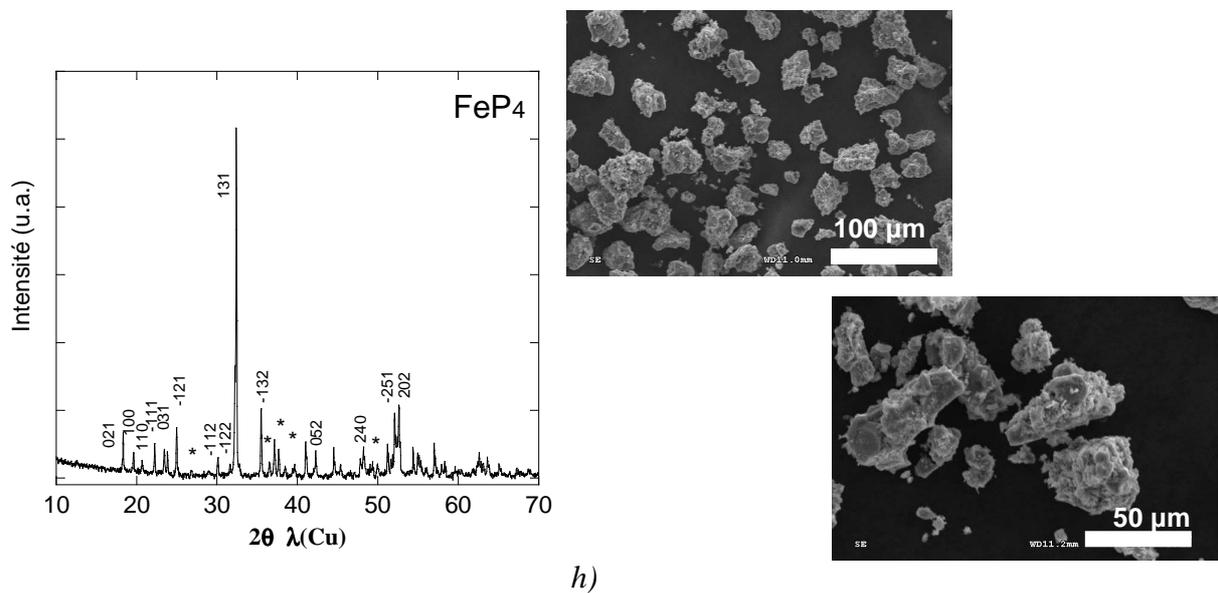
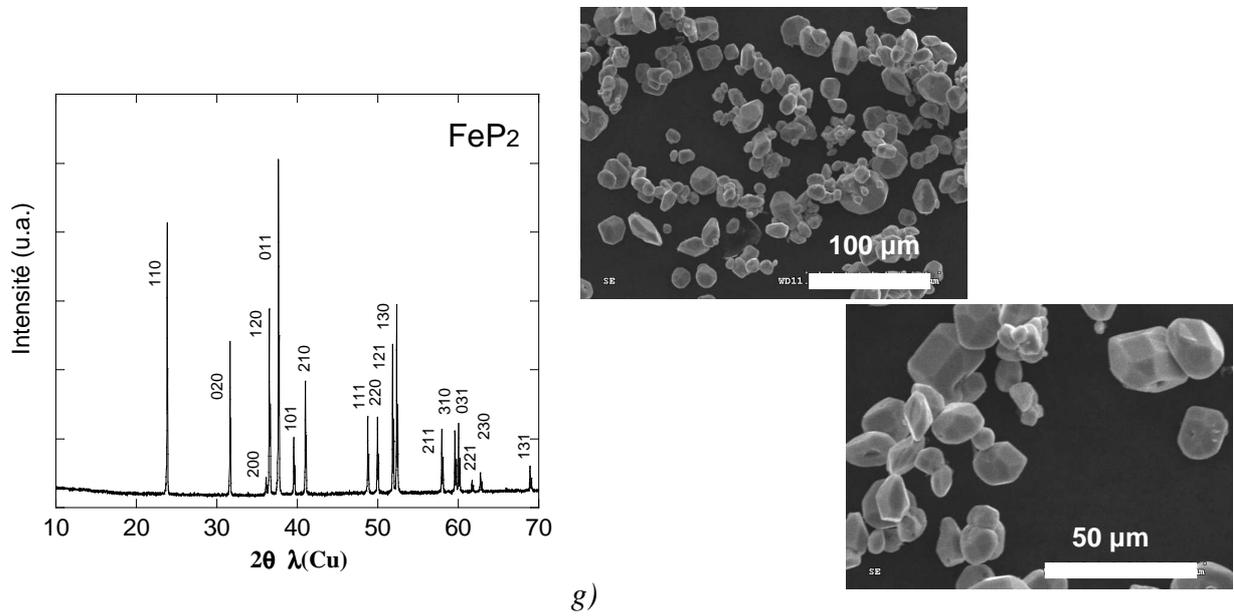
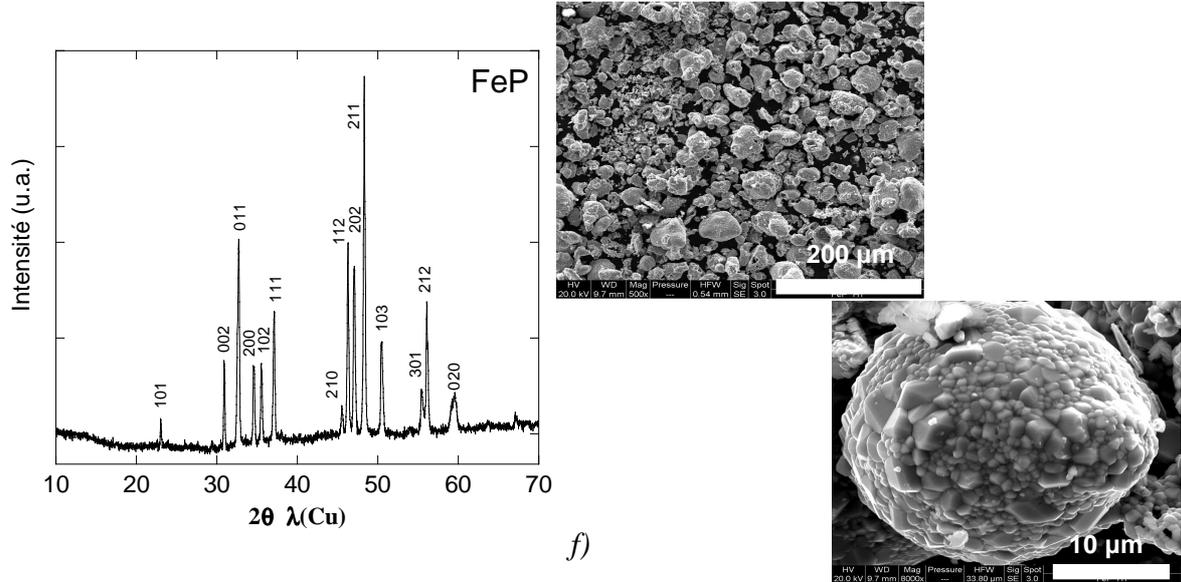
c)



d)



e)



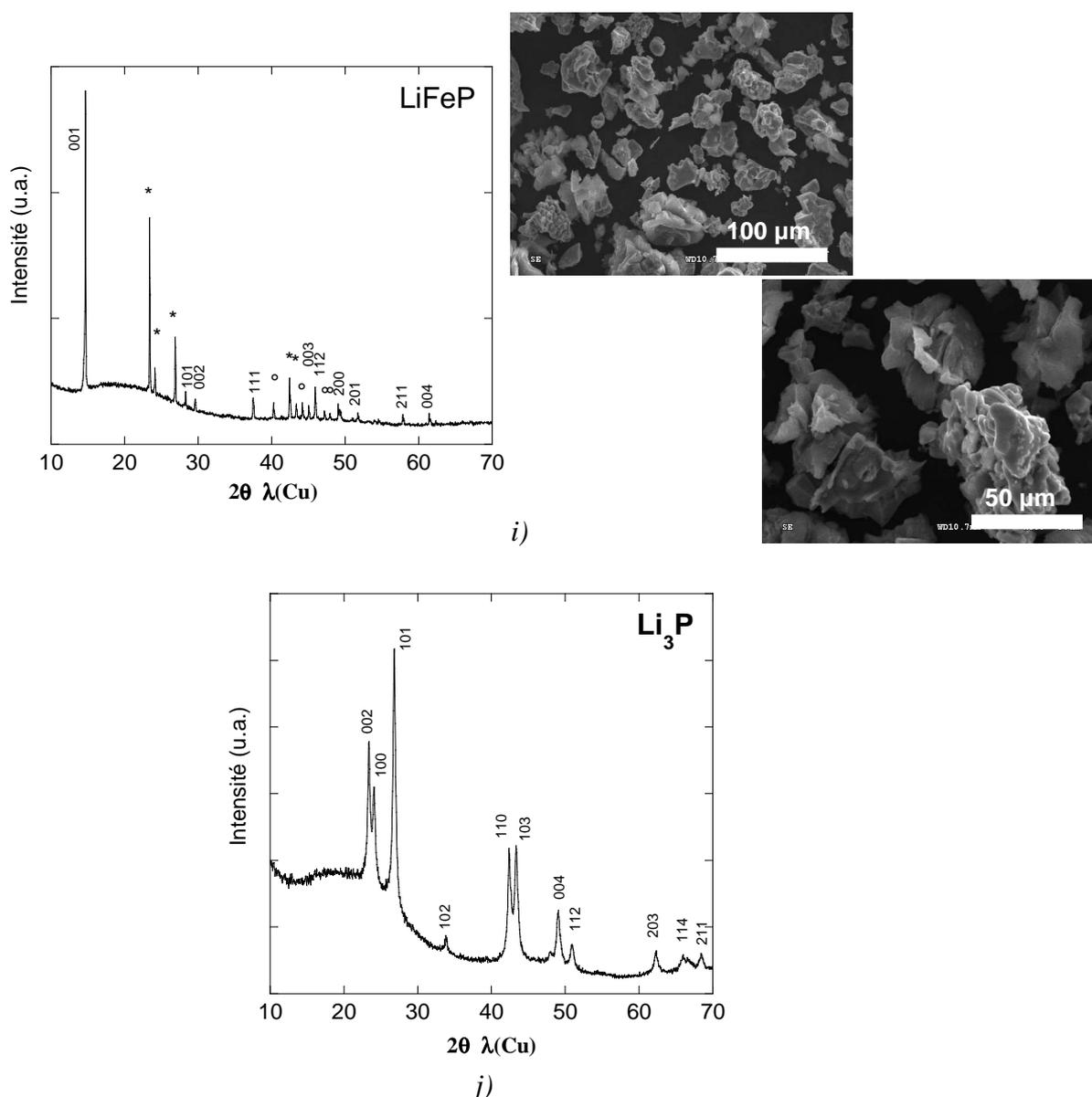


Fig. II.21 : Diffractogrammes et micrographies (MEB) des matériaux d'électrode préparés : a)  $\text{NiP}_2$  monoclinique (HT) ; b)  $\text{NiP}_2$  cubique (BM) ; c)  $\text{NiP}_3$  (HT) ; d)  $\text{NiP}$  (impureté  $\text{Ni}_5\text{P}_4$  (HT)) ; e)  $\text{Ni}_5\text{P}_4$  ( $\text{Ni}_{1,25}\text{P}$ ) (HT) ; f)  $\text{FeP}$  (HT) ; g)  $\text{FeP}_2$  (HT-Sn) ; h)  $\text{FeP}_4$  (impureté  $\text{FeP}_2$  (\*)) (HT-Sn) ; i)  $\text{LiFeP}$  (impuretés  $\text{Fe}_2\text{P}$  (\*) et  $\text{Li}_3\text{P}$  (°)) (HT) ; j)  $\text{Li}_3\text{P}$  (BM)

D'après la base de données cristallographique (fiches JCPDS), la caractérisation par diffraction des rayons X des produits issus des synthèses a montré la présence majoritaire des phases recherchées avec des impuretés minoritaires dans certains cas, signalés par des astérisques sur les diffractogrammes. Les paramètres affinés (par Rietica) sont comparés à ceux de la littérature dans le tableau II.4. Les pics de Bragg de toutes les phases obtenues à haute température sont fins et intenses témoignant d'une bonne cristallinité et une grande taille des cristallites.

Phosphure)	Littérature										Paramètres affinés		
	Système cristallin	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha, \beta, \gamma$ (deg)	JCPDS	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha, \beta, \gamma$ (deg)		
<b>NiP<sub>3</sub></b> <i>d</i> =4,21g/cm <sup>3</sup>	Cubique	<i>Im</i> -3 (204)	7,8192	7,8192	7,8192	$\alpha=\beta=\gamma=90,00$	73-1242	7,823 1	7,823 1	7,823 1	$\alpha=\beta=\gamma=90,00$		
<b>NiP<sub>2</sub></b> <i>d</i> =4,58g/cm <sup>3</sup>	Monoclinique	<i>C2/c</i> (15)	6,3660	5,6150	6,0720	$\alpha = \gamma = 90,00$ $\beta=126,20$	74-1383	6,367 1	5,619 1	6,075 1	$\alpha = \gamma = 90,00$ $\beta=126,208$		
<b>NiP<sub>2</sub></b> <i>d</i> =4,70g/cm <sup>3</sup>	Cubique	<i>Pa</i> -3 (205)	5,4706	5,4706	5,4706	$\alpha=\beta=\gamma=90,00$	74-1383	5,478 5	5,478 5	5,478 5	$\alpha=\beta=\gamma=90,00$		
<b>Ni<sub>5</sub>P<sub>4</sub></b> <i>d</i> =6,32g/cm <sup>3</sup>	Hexagonal	<i>P6<sub>3</sub>mc</i> (186)	6,7890	6,7890	10,9860	$\alpha = \beta = 90,00$ $\gamma = 120,00$	18-0883	6,791 1	6,791 1	10,7893	$\alpha = \beta = 90,00$ $\gamma = 120,00$		
<b>NiP</b> <i>d</i> =5,85g/cm <sup>3</sup>	Orthorhombique	<i>Pbca</i> (61)	6,0441	4,8785	6,8875	$\alpha=\beta=\gamma=90,00$	18-0882	6,048 6	4,888 4	6,903 7	$\alpha=\beta=\gamma=90,00$		
<b>FeP<sub>4</sub></b> <i>d</i> =4,13g/cm <sup>3</sup>	Monoclinique	<i>P2<sub>1</sub>/c</i> (14)	4,6190	13,6700	7,0020	$\alpha = \gamma = 90,00$ $\beta=101,50$	34-0995	4,620 1	13,6722	7,001 1	$\alpha = \gamma = 90,00$ $\beta=101,47$		
<b>FeP<sub>2</sub></b> <i>d</i> =5,07g/cm <sup>3</sup>	Orthorhombique	<i>Pnmm</i> (58)	4,9715	5,6559	2,7232	$\alpha=\beta=\gamma=90,00$	71-2234	4,972 1	5,656 1	2,723 1	$\alpha=\beta=\gamma=90,00$		
<b>FeP</b> <i>d</i> =6,19g/cm <sup>3</sup>	Orthorhombique	<i>Pna2<sub>1</sub></i> (33)	5,1909	5,7906	3,1071	$\alpha=\beta=\gamma=90,00$	71-2262	5,193 2	5,792 3	3,099 2	$\alpha=\beta=\gamma=90,00$		
<b>LiFeP</b> <i>d</i> =3,79g/cm <sup>3</sup>	Quadratique	<i>P4/nmm</i> (129)	3,6949	3,6949	6,0331	$\alpha=\beta=\gamma=90,00$	21-0500	3,691 2	3,691 2	6,023 6	$\alpha=\beta=\gamma=90,00$		
<b>Li<sub>3</sub>P</b> <i>d</i> =1,44g/cm <sup>3</sup>	Hexagonal	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i> (194)	4,2640	4,2640	7,5790	$\alpha = \beta = 90,00$ $\gamma = 120,00$	74-1160	4,259 4	4,259 4	7,583 7	$\alpha = \beta = 90,00$ $\gamma = 120,00$		

Tableau II.5: Paramètres de maille des phases étudiées

Les pics de Bragg de  $\text{NiP}_2$  obtenu par mécanosynthèse, sont plus larges, correspondant à de plus petites tailles des cristallites et/ou à la présence de désordre cristallographique. La différence en taille de particules, de  $\text{NiP}_2$  préparé par haute température ou mécanosynthèse, est clairement visible sur les micrographies de la figure II.21a et b. La taille moyenne des particules des poudres obtenues par voie haute température est comprise entre 20 et 100  $\mu\text{m}$ . Les particules obtenues par mécanosynthèse sont très polydisperses, de taille microscopique et parfois nanométrique, organisées souvent en agglomérats d'une vingtaine de microns. On notera que la mécanosynthèse ne permet pas de préparer des poudres de taille monodisperse.

### 3.3) Diffraction des rayons X *in-situ*

L'évolution structurale des matériaux d'électrode,  $\text{FeP}_x$  et  $\text{NiP}_x$ , au cours du cyclage de la batterie a été suivie par diffraction des rayons X *in-situ*.

La caractérisation par diffraction des rayons X *in-situ* a été réalisée sur un diffractomètre Bruker D8 au LRCS à Amiens ou sur Philips X'Pert à Montpellier. L'analyse est effectuée soit en mode GITT (qui correspond à imposer des charges successives en appliquant un courant donné pendant un temps donné) qui permet la programmation de l'enregistrement des diagrammes RX lors de la relaxation soit en mode continu, sans relaxation mais en imposant un régime très lent. Les diffractogrammes RX d'une durée de 45min ou 1h sont enregistrés tous les 0,2 Li. La longueur d'onde monochromatique  $K_{\alpha 1}$  du cobalt ou du cuivre est utilisée. Afin de faciliter les comparaisons avec les données enregistrées au laboratoire, les diffractogrammes RX au  $K_{\alpha 1}$  du cobalt (LRCS) ont été convertis à la longueur d'onde du cuivre  $K_{\alpha 1}$  (ICG-AIME). Les résultats expérimentaux sont présentés dans les Chapitres III et IV.

### 3.4) Spectrométrie Mössbauer de $^{57}\text{Fe}$

Depuis plusieurs années, la spectrométrie Mössbauer s'est avérée être une technique de caractérisation très puissante notamment dans l'étude des matériaux amorphes au RX. Dans l'étude sur le système fer-phosphore, nous ferons souvent appel à cette technique pour suivre l'évolution de l'environnement de fer dans le matériau d'électrode et son degré d'oxydation respectif qui, néanmoins, doit être considéré avec précaution étant donné la nature « covalente » des liaisons fer-phosphore.

Les spectres Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  ont été enregistrés en transmission utilisant l'équipement fourni par Ortec et Wissel et une source de rayonnement  $\gamma$  -  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$  avec une activité nominale de 10mCi. L'échelle des vitesses a été étalonnée à l'aide d'un spectre du fer alfa enregistré à la température ambiante. Les paramètres hyperfins  $\delta$  (déplacement isomérique) et  $\Delta E_q$  (éclatement quadripolaire) ont été déterminés en ajustant les lignes de Lorentz avec le programme ISO [95]. La distribution magnétique est déterminée en utilisant le programme de Le Caer [96]. Le déplacement isomérique ( $\delta$ ) est relatif au fer alfa à la température ambiante. Les spectres sont enregistrés *ex-situ*. L'échantillon est transféré dans une boîte à gant sous argon, de la cellule électrochimique à un support hermétique équipé de fenêtres  $\gamma$ -transparentes. Tous les spectres sont enregistrés immédiatement après l'arrêt de la batterie, à la profondeur de lithiation voulue, pour éviter toute réaction secondaire susceptible d'intervenir à l'état solide et à température ambiante. Une étude plus détaillée de l'effet de la relaxation en fonction du temps et plus spécifiquement sur l'évolution d'une électrode déchargée sera présentée dans le Chapitre IV ainsi que tous les spectres expérimentaux des phosphures de fer,  $\text{FeP}$ ,  $\text{FeP}_2$ ,  $\text{FeP}_4$  et  $\text{LiFeP}$ .

En ce qui concerne l'étude des mécanismes électrochimiques des phosphures de fer vis-à-vis du lithium, nous voudrions attirer l'attention du lecteur sur quelques remarques : i) les analyses par spectrométrie Mössbauer sont effectuées *ex-situ* ; ii) une mauvaise reproductibilité électrochimique est observée pour ces phases, nécessitant la répétition des analyses, iii) le *facteur f* [Annexe D] des phosphures de fer et du fer métallique sous forme de nanoparticules reste inconnu à ce jour; iv) la détermination des phases intervenant dans le cycle électrochimique est plutôt qualitative et non quantitative, étant donné que les facteurs *f* sont inconnus. Néanmoins une contribution relative de chaque composante sur les spectres sera présentée, qui permettra d'évaluer la « tendance » dans l'évolution de la composition des électrodes.

### **3.5) Mesure des propriétés magnétiques**

La formation des phases magnétiques, notamment ferromagnétiques, au cours du cycle électrochimique des matériaux d'électrode, a été caractérisée par des mesures des propriétés magnétiques. C'est aussi une technique originale pour suivre la distribution en taille des particules formées.

Les mesures magnétiques ont été réalisées au sein de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier en collaboration avec D. Zitoun. Le spectromètre est de type SQUID

(SuperQUantum Interference Device) et permet d'obtenir des mesures jusqu'à  $10^{-7}$  emu avec une précision de  $10^{-8}$  emu. La température peut varier de 1,7K (détente de joule de l'hélium liquide) à 400K (résistance thermique). Le champ magnétique est imposé par une bobine supraconductrice qui permet d'atteindre un champ maximal de 7T. A champ faible, l'incertitude est inférieure à 0,01 mT. Le temps caractéristique de mesure est de l'ordre de la seconde, ces mesures sont donc statiques au regard du temps caractéristique de relaxation des nanoparticules.

Les mesures magnétiques ont été réalisées sur des échantillons toujours obtenus dans les mêmes conditions : après l'arrêt de la batterie au moment voulu, l'électrode est séchée dans la boîte à gant, broyée, pesée et introduite dans une gélule avant l'introduction dans le SQUID. Toutes les valeurs de mesure ont été corrigées par rapport à la masse effective en fer. La masse de carbone et de lithium inséré a été enlevée.

### 3.6) Résonance magnétique nucléaire

Les phosphures d'éléments de transition de départ ont été caractérisés par RMN de  $^{31}\text{P}$  et  $^7\text{Li}$  dans le cadre de réseau Européen Alistore, en collaboration avec M. Ménétrier et E. Bekaert de l'ICMCB à Bordeaux. Il est apparu clairement un manque de références dans la littérature de la RMN de  $^{31}\text{P}$  et de  $^7\text{Li}$  relative aux PET ce qui nous a encouragé à entreprendre une analyse en amont sur la signature RMN  $^{31}\text{P}$  d'un certain nombre de PET. Nous avons ensuite utilisé cette technique dans l'étude de mécanisme électrochimique de  $\text{NiP}_2$  qui sera présentée dans le Chapitre III.

Les spectres RMN-MAS (Magic Angle Spinning) de  $^{31}\text{P}$  ont été enregistrés à 120 MHz en utilisant un spectromètre Bruker Avance300. La vitesse de rotation peut aller jusqu'à 30KHz utilisant un porte échantillon standard, Bruker MAS, de 2,5 mm. Des expériences d'impulsion à différentes vitesses de rotation et Hahn echo à 30 KHz (une période de rotation comme retard d'écho) ont été employées avec impulsion de  $1\mu\text{s}$  correspondant à un angle de  $90^\circ$  donnant des résultats identiques. L'expérience a été renouvelée jusqu'à l'observation du spectre complet. Le déplacement chimique du phosphore dans l'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%)) a été utilisé comme référence et fixé à 0ppm en utilisant une seconde référence,  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  (- 50.8 ppm), pour la RMN à l'état solide. La décomposition et la simulation des spectres ont été réalisées utilisant le programme de DMfit.

La figure II.22 regroupe les spectres RMN-MAS de  $^{31}\text{P}$  des matériaux d'électrode. Nous avons essayé, en collaboration avec M. Ménétrier (ICMCB) et M.-L. Doublet (ICG-

CTMM), de corrélérer les déplacements chimiques et formes de pics des différents phosphures à leur propriétés magnétiques et structure électronique. Cette étude en amont devait permettre ensuite de mieux comprendre les signaux RMN observés à partir des électrodes de  $\text{NiP}_2$  à différentes profondeurs du cycle électrochimique par rapport au lithium.

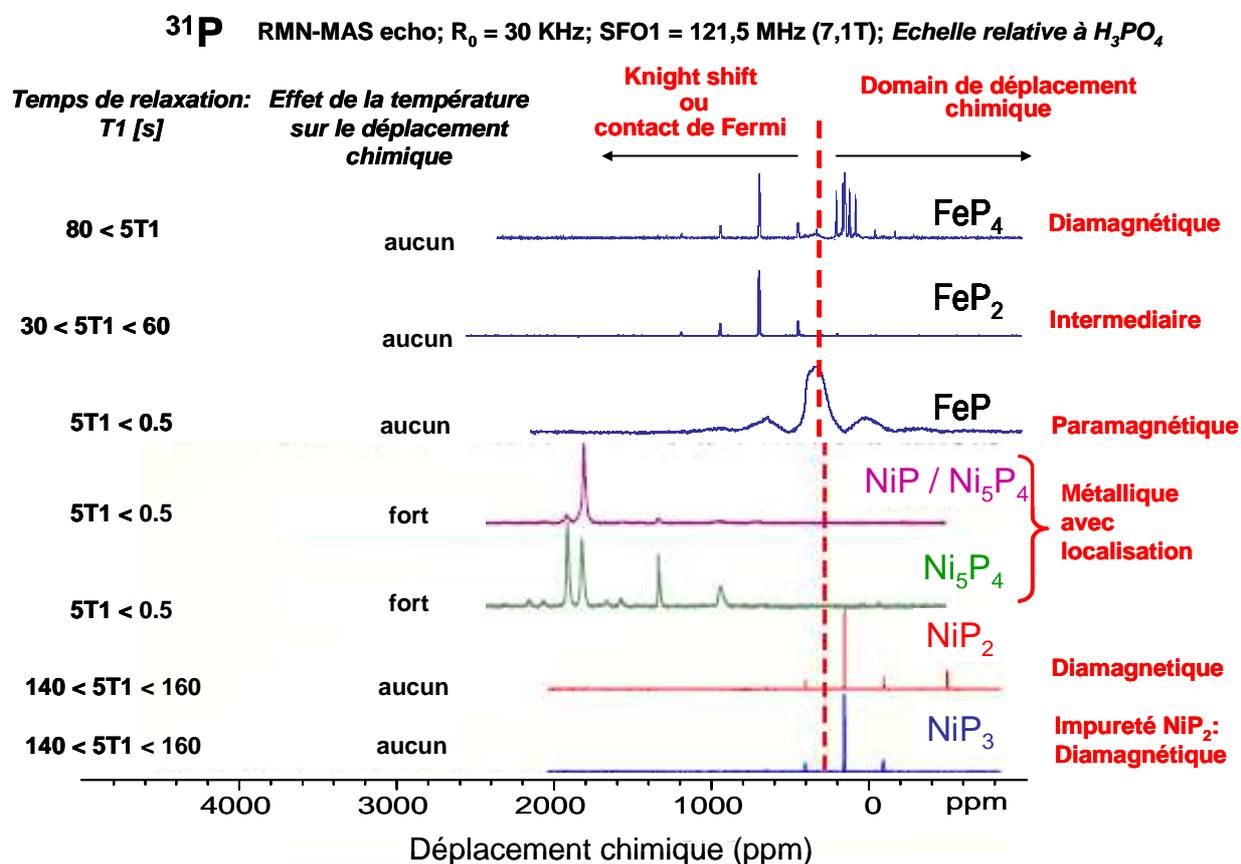


Fig. II.22 : Spectres RMN-MAS de  $^{31}\text{P}$  des PET utilisés comme matériaux d'électrode, effet de la température sur le déplacement chimique, temps de relaxation et propriétés magnétiques

$\text{NiP}_2$  : La structure de  $\text{NiP}_2$  (monoclinique) (p. 28) est constituée de plans carrés de  $\text{NiP}_4$  formant des couches légèrement ondulées, avec un seul type de Ni et de P dans la maille unitaire. Le spectre RMN de  $^{31}\text{P}$  statique de  $\text{NiP}_2$  (monoclinique) apparaît sur la figure II.23. Il indique un signal avec une forme caractéristique de l'anisotropie de déplacement chimique, confirmée par la simulation. Le paramètre d'asymétrie, différent de zéro, suggère un tenseur d'écrantage non symétrique, qui est en bon accord avec la position cristallographique de P. En outre, on observe un autre signal plus étroit. On note qu'un temps très long de répétition (160s) est nécessaire pour la relaxation complète ainsi qu'une anisotropie et un élargissement dipolaire important. Le signal isotrope est strictement identique en position pour les diverses

vitesses de rotation, ce qui ne s'applique pas pour la position du deuxième signal, et suggère qu'il peut être dû à un composé non-diamagnétique non identifié.

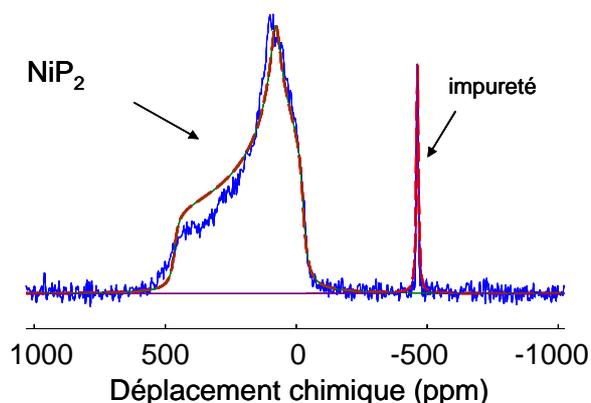


Fig. II.23 : Spectre RMN de  $^{31}\text{P}$  statique de  $\text{NiP}_2$

**NiP et  $\text{Ni}_5\text{P}_4$**  : La structure tridimensionnelle de  $\text{NiP}$  (p. 29) est constituée de polyèdres  $\text{NiP}_5$  partageant sommets et arêtes. Les atomes de P et Ni occupent un seul site dans la maille unitaire. Dans le cas de  $\text{Ni}_5\text{P}_4$  (p. 29), quatre Ni sont en coordination pyramidale et tétraédrique de P. Il y a quatre sites cristallographiques de P dans la maille unitaire. Ces phases compactes montrent un comportement métallique délocalisé ce qui se traduit par des signaux de RMN de  $^{31}\text{P}$  plus larges et par un décalage vers les plus grands déplacements chimiques (1500-2000ppm) avec la température (on note que les lignes d'impureté de  $\text{Ni}_5\text{P}_4$  sont clairement identifiées dans  $\text{NiP}$ ).

**FeP** : La structure de  $\text{FeP}$  est constituée d'empilement d'octaèdres  $\text{FeP}_6$  partageant toutes leurs arêtes (un Fe et un P par maille unitaire) (p. 30). Comparativement aux signaux enregistrés pour  $\text{NiP}_2$ , celui de  $\text{FeP}$  est très large et faiblement décalé par rapport à la ligne séparant le domaine « Knight shift » de celui des déplacements chimiques. L'élargissement du signal s'explique avec le caractère paramagnétique de  $\text{FeP}$  à température ambiante [Annexe E]. Malheureusement, la rotation à une vitesse inférieure mène à un chevauchement des bandes de rotation et ne permet pas de montrer la position isotrope exacte.

**FeP<sub>2</sub>** : Le spectre RMN-MAS de  $\text{FeP}_2$  est composé d'un signal, en bon accord avec la structure cristallographique (un type de Fe et un type de P). La position isotrope se situe à environ 600ppm et ne change pas avec la température, ce qui suggère un Knight shift avec un temps de relaxation autour de 10 s [Annexe E].

**FeP<sub>4</sub>** : Le spectre RMN-MAS de  $\text{FeP}_4$  est complexe. Les signaux des impuretés  $\text{FeP}_2$  et  $\text{FeP}$  (non détecté par XRD) peuvent clairement être identifiés et sont nettement déplacés par

rapport à ceux de  $\text{FeP}_4$  ; il y a également un signal faible à environ 300 ppm qui doit correspondre à une impureté non identifiée mais minoritaire. Six signaux sont observés pour  $\text{FeP}_4$ , deux d'entre eux apparaissent dans le massif à 120 ppm, en accord avec les 6 atomes cristallographiquement indépendants de P de la maille unitaire (p.30-31). Leur position isotrope est dans la gamme habituelle de déplacement chimique et ne sont pas thermosensibles.

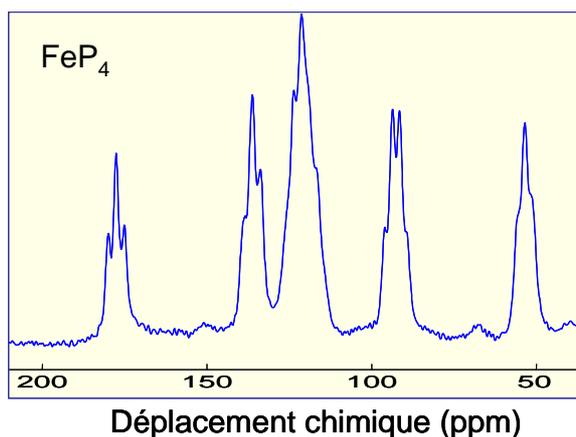


Fig. II.24 : Agrandissement du spectre RMN-MAS de  $^{31}\text{P}$  de  $\text{FeP}_4$

L'observation la plus intéressante est la « multiplication » des pics, qui indique des couplages J exceptionnellement forts de 280 hertz clairement visibles à l'état solide. Ils sont entièrement compatibles avec l'existence des liaisons très covalentes P-P. L'analyse des distances P-P suggère que P1 et P5 (c.f. fig. II.11, tableau II.2), devraient être à l'origine de triplets bien définis à 175 ppm tandis que P2, qui intervient dans deux liaisons P-P différentes, devrait mener à un triplet moins bien défini (probablement le signal de 65 ppm). En outre, les autres atomes de P ont trois liaisons différentes, ce qui devrait correspondre aux quadruplets plus ou moins bien définis. Le pic le mieux défini, à 90 ppm, pourrait correspondre à P3. Il est cependant difficile à l'étape actuelle d'aller beaucoup plus loin dans cette analyse, puisque la décomposition du signal à 125 ppm est ambiguë.

Cette identification des spectres nous servira de base pendant l'étude des échantillons obtenus lors des cyclages des batteries PET/Li correspondantes.

### 3.7) Spectrométrie d'absorption des rayons X

Les expériences d'absorption des rayons X au seuil K de Ni ont été effectuées au laboratoire CCLRS de Daresbury (Angleterre), en collaboration avec A. Chadwick du réseau

d'excellence ALISTORE, à partir d'un rayonnement synchrotron fourni par Synchrotron Radiation Departement en mode transmission.

L'enregistrement des spectres d'absorption des rayons X au seuil K de P a été effectué au SLS Villigen (Suisse), en collaboration avec G. Ouvrard et S. Belin, à partir d'un rayonnement synchrotron en mode fluorescence.

Le faisceau est rendu monochromatique par l'utilisation d'un monochromateur à deux cristaux parallèles, basé sur le principe de la réflexion de Bragg. Le cristal utilisé pour monochromateur au seuil K de Ni est soit le Si (311) soit le Si (111) au seuil K de P.

L'analyse a été effectuée pour le composé  $\text{NiP}_2$  de départ, puis pour les échantillons prélevés à différentes profondeurs du cycle de la batterie  $\text{NiP}_2/\text{Li}$ . L'échantillon de  $\text{NiP}_2$  a été préalablement broyé puis pressé sous forme de pastille. Les échantillons lithiés ont été préparés dans la boîte à gant sous forme de pastilles placées entre deux fenêtres de kapton dans le cas de l'analyse par transmission. Dans le cas de l'analyse en mode fluorescence, nous avons utilisé un porte-échantillon, spécialement conçu pour ce type d'analyse par G. Ouvrard (Université de Nantes).

### *Conclusion :*

Dans cette partie, nous avons identifié et caractérisé par des techniques complémentaires plusieurs phases des deux systèmes choisis : Ni-P et Fe-P. Cette étude nous a permis de déterminer de façon précise la structure et les propriétés physicochimiques des composés synthétisés et choisis pour les tests électrochimiques. Les conditions de synthèse ont été établies à partir des diagrammes d'équilibre de phases binaires.

Nous avons utilisé différents méthode de synthèse, la synthèse haute température et mécanosynthèse, puis la synthèse hydrothermale et organométallique pour l'obtention des particules de taille nanométrique. Ces différentes méthodes ont permis de modifier la taille, la morphologie et la pureté des poudres obtenues.

La mise en forme d'électrode est également présentée. Nous avons obtenu des matériaux d'électrode directement sur un support de mousse ou sur des nanotiges de nickel dont les tests électrochimiques ne demandent pas l'utilisation de liant ou de carbone. Enfin, des électrodes ont été préparées, également, d'après la technologie Bellcore<sup>®</sup>, dont les résultats expérimentaux et la technique de préparation seront présentés dans les chapitres suivants.

### CHAPITRE III : LE SYSTEME LI-NI-P



## LE SYSTEME LI-NI-P

Ce chapitre est consacré, dans un premier temps, à l'étude des performances électrochimiques des phases  $\text{Ni}_x\text{P}_y$  vis-à-vis du lithium. Dans un deuxième temps, nous nous attacherons à la caractérisation des mécanismes électrochimiques. Il est indispensable de comprendre les mécanismes se produisant aux électrodes et d'identifier les intermédiaires réactionnels et les produits finals en fin de charge et décharge, afin ensuite d'améliorer les performances des batteries PET/Li.

Bien qu'il existe de nombreuses données concernant la cristallographie et les propriétés physiques des phases  $\text{Ni}_x\text{P}_y$ , la connaissance des propriétés électrochimiques vis-à-vis du lithium était inexistante au début de notre étude. Une publication est parue dans la littérature en 2007 [97], traitant des propriétés électrochimiques vis-à-vis du lithium des couches minces de Ni-P, riches en nickel. L'étude sur les antimonures de nickel n'est guère plus avancée, puisque seules trois publications sont récemment parues sur  $\text{NiSb}_2$  [98,99] et  $\text{NiSb}$  [88], dont une de notre équipe. Dans ce cas, des capacités massiques de l'ordre de 600-700 mAh/g sont reportées sur une dizaine de cycle, et une réaction de conversion en première décharge est proposée.

Le système binaire Ni-P présente une grande richesse de composés et de phases de stœchiométrie et/ou de structure cristallographique différentes. Notre approche consiste à étudier par un ensemble de techniques de caractérisation les différentes étapes de la réaction du lithium avec les composés binaires de type  $\text{Ni}_x\text{P}_y$ .

### A. Les phosphures de nickel de même stœchiométrie et structures différentes

#### 1) Synthèse et caractérisation

Deux formes polymorphes de  $\text{NiP}_2$  sont répertoriées dans la littérature. La première obtenue par Larsson [58] cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace  $C2/c$ . La seconde est préparée par synthèse haute pression par Donohue [75] et cristallise dans le système cubique, groupe d'espace  $Pa-3$ . Par synthèse haute température [p. 33], nous avons préparé la phase monoclinique  $\text{NiP}_2$  de type  $\text{PtP}_2$  et que nous appellerons  $\text{NiP}_2\text{-HT}$ . Par mécanosynthèse [p. 34] nous avons obtenu la forme cubique isotype de  $\text{FeS}_2$  que nous appellerons  $\text{NiP}_2\text{-BM}$  (« Ball Milling »).

Du point de vue structural, NiP<sub>2</sub>-HT présente une structure plus ouverte que celle de NiP<sub>2</sub>-BM [p. 28]. Dans NiP<sub>2</sub>-HT, le nickel se situe dans un environnement plan carré de phosphore et en configuration électronique d<sup>8</sup> tandis que dans NiP<sub>2</sub>-BM, le nickel est en environnement octaédrique de phosphore et il est en configuration électronique d<sup>6</sup>. On peut facilement établir une relation structurale entre les deux polymorphes. La formation des plans carrés dans le cas de NiP<sub>2</sub>-HT peut être expliquée par l'effet Jahn-Teller à partir des octaèdres NiP<sub>6</sub> de la maille cubique [100].

NiP<sub>2</sub>-HT est semi-conducteur avec un gap de 0,73eV. Il présente un comportement diamagnétique et est stable à l'air et dans les milieux acides et basiques [101]. NiP<sub>2</sub>-BM présente un comportement métallique, et un paramagnétisme de Pauli [75], il est stable à l'air et dans les milieux acides et basiques également.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) montre la pureté des phases obtenues [p. 42]. Les larges pics de Bragg, dans le cas de NiP<sub>2</sub>-BM, témoignent d'une taille des cristallites plus petite que dans la synthèse de NiP<sub>2</sub>-HT et/ou de nombreux défauts cristallins.

La microscopie électronique à balayage (MEB) met clairement en évidence la différence morphologique des deux matériaux [p. 42]. La taille des particules issues de la synthèse haute température est comprise entre 20-70 µm, alors que celle de la poudre obtenue par mécanosynthèse est comprise entre 0,5-2 µm. Dans le cas de la poudre issue de la mécanosynthèse, on observe des agglomérats d'une vingtaine de microns. Dans les deux cas de synthèse, les poudres sont polydisperses.

La surface spécifique, mesurée par BET (Brunauer, Emmet et Teller) de la poudre de NiP<sub>2</sub>-HT et de NiP<sub>2</sub>-BM est respectivement de 0,5 m<sup>2</sup>/g et de 2,2 m<sup>2</sup>/g.

Il apparaît intéressant d'évaluer la réactivité de ces deux formes polymorphes de NiP<sub>2</sub>, de stœchiométrie identique mais de structure différente. On s'attend à une réactivité vis-à-vis du lithium différente et corrélativement à des performances des batteries NiP<sub>2</sub>/Li modifiées.

## **2) Performances électrochimiques de NiP<sub>2</sub>-HT et NiP<sub>2</sub>-BM vis-à-vis du lithium**

Avant de décrire les résultats des mesures électrochimiques des batteries NiP<sub>2</sub>-HT/Li et NiP<sub>2</sub>-BM/Li, il est important d'expliquer les conditions de préparation des électrodes. La préparation de l'électrode pour les mesures électrochimiques a un impact important sur les résultats. Les matériaux d'électrode sont souvent mélangés à des additifs permettant une mise en forme et un maintien de l'électrode. L'utilisation d'un liant permet, par exemple, de préparer l'électrode sous forme de pastilles, et/ou de réaliser des films plastiques ce qui

permet d'améliorer la tenue mécanique de l'électrode. Dans certains cas, ces mises en forme, améliorent la reproductibilité des mesures. Les additifs, largement utilisés (polyfluorure de vinylidène (PVDF), polytétrafluoréthylène (PTFE)), sont inactifs électrochimiquement et mauvais conducteurs électroniques. L'ajout d'un conducteur électronique, généralement du noir de carbone ( $C_{\text{black}}$ ) est nécessaire pour palier la faible conductivité du matériau actif, quand celui-ci est semi-conducteur ou isolant.

Les électrodes à base de  $\text{NiP}_2$ , réalisées au laboratoire, sont sous forme de poudre et sans mis en forme. Un simple mélange manuel de 15% massique de carbone Super P et 85% de matériau actif a été employé. Les études menées auparavant sur le rôle du taux de carbone et l'ajout de liant, sur la cyclabilité des cellules à base de phosphures d'élément de transition [42] ont montré que ce mélange présente les meilleures performances.

### 2.1) Electrode sous forme de poudre

Les courbes galvanostatiques et potentiodynamiques de  $\text{NiP}_2$ -HT et  $\text{NiP}_2$ -BM sont présentées sur la figure III.1. Dans un premier temps on ne s'attachera qu'aux performances, les processus électrochimiques seront discutés ultérieurement.

Les capacités et cyclabilités des batteries  $\text{NiP}_2$ -HT/Li et  $\text{NiP}_2$ -BM/Li, mesurées à des régimes de C/20 à C/5 [Annexe A] apparaissent sur la figure III.2a et III.2b respectivement. Dans les deux cas, la capacité massique obtenue en première décharge est de l'ordre de 1100mAh/g ( $4600\text{mAh}/\text{cm}^3$ ) indépendamment du régime utilisé. En utilisant toute la fenêtre de potentiel, de 0 à 2V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , une décroissance de la capacité est observée. Elle est beaucoup plus marquée dans le cas de  $\text{NiP}_2$ -BM. Après dix cycles, ce matériau d'électrode a perdu 80% de la capacité initiale à un régime de C/20 et plus de 80% à des régimes plus élevés.  $\text{NiP}_2$ -HT montre une meilleure rétention de la capacité (850mAh/g) après le dixième cycle à un régime de C/10. A un régime de C/5 une chute rapide de la capacité est observée dans les deux cas.

Ces premiers résultats en électrochimie montrent que  $\text{NiP}_2$  (HT et BM) sont actifs vis-à-vis du lithium et qu'une forte capacité massique et volumique peut être maintenue sur 15 cycles à des régimes relativement lents. Rappelons que la capacité massique du carbone utilisé actuellement dans les batteries Li-ion est de 350mAh/g. Néanmoins, même à des régimes lents, une perte constante en capacité est observée au fur et à mesure des cycles.

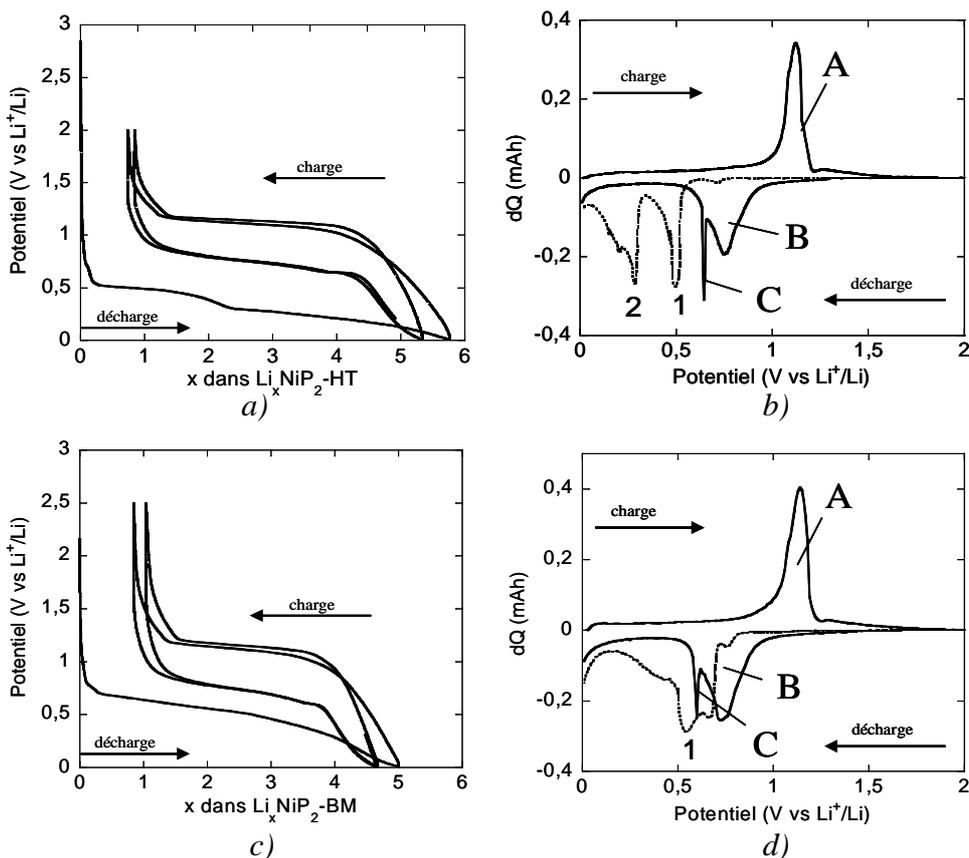


Fig. III.1 : Courbes galvanostatiques à un régime de C/10 et potentiodynamiques avec un pas de potentiel de 10mV et un courant limite de C/10 (a, b) de NiP<sub>2</sub>-HT et (c, d) de NiP<sub>2</sub>-BM

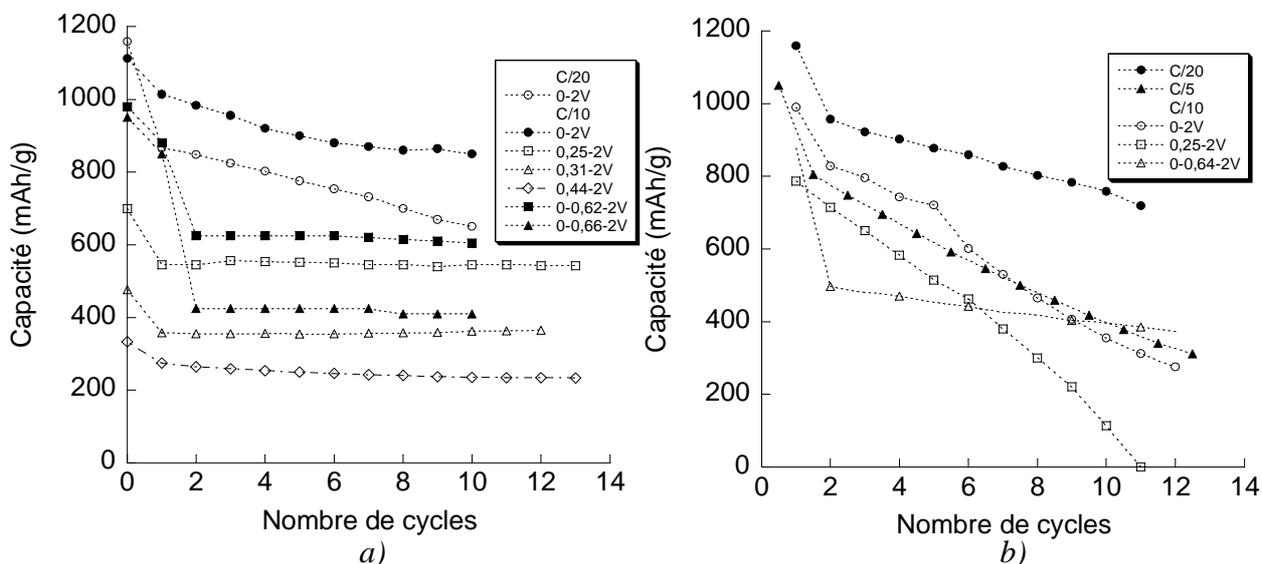


Figure III.2 : Capacité massique en fonction de nombre de cycles sur différentes fenêtres de potentiel pour un régime de C/20, C/10 et C/5 dans le cas de a) NiP<sub>2</sub>-HT et b) NiP<sub>2</sub>-BM

Les différents processus électrochimiques (1, 2, A, B, C) mis en évidence par les courbes potentiodynamiques (fig. III.1b, d) sont susceptibles d'avoir des réversibilités

différentes. Par ailleurs, à bas potentiel des phénomènes irréversibles impliquant l'électrolyte peuvent également être à l'origine d'une partie de la perte en capacité. En se basant sur les potentiels des différents processus électrochimiques, mis en évidence sur les courbes potentiodynamiques, des coupures en potentiel ont donc été réalisées dans la gamme 0,25-2V pour évaluer la réversibilité des différents processus (1, 2, A, B, C).

Pour NiP<sub>2</sub>-HT les coupures : i) à 0,25V, 0,31V et 0,44V en première décharge et ii) à 0,62V et 0,66V en deuxième décharge après une première décharge complète à 0V, ont été réalisées.

De manière générale, une meilleure cyclabilité est obtenue sur les fenêtres de potentiel limitées (fig. III.2a). Les capacités « limitées », obtenues avec les coupures 0,25-2V et 0-0,62-2V, sont de 550mAh/g et 600mAh/g après dix cycles.

Par contre, les coupures en potentiel réalisées pour le cyclage de la batterie NiP<sub>2</sub>-BM/Li n'ont que peu d'influence sur la cyclabilité.

Le tableau III.1 récapitule la tenue en capacité, sur les différentes fenêtres de potentiel utilisées pour les deux formes polymorphes de NiP<sub>2</sub>, à un régime de C/20 et C/10. Il recense également les potentiels des processus électrochimiques, mesurés sur les courbes potentiodynamiques.

		Processus dans la fenêtre de potentiel [0,2V]			Capacité (mAh/g)/(mAh/cm <sup>3</sup> )					
Pic		Réduction (1)	Oxydation	Réduction (2)	1 <sup>er</sup> cycle		Perte au 1 <sup>er</sup> cycle (%)		Capacité au 10 <sup>ème</sup> cycle	
<b>NiP<sub>2</sub>-HT</b>	1	0,5V	-	-						
	2	0,2V	-	-	C/20	C/10	C/20	C/10	C/20	C/10
	A	-	1,1V	-	870/ 4000	1010/ 4625	26	9	650/ 3000	850/ 3900
	B	-	-	0,65V						
	C	-	-	0,55V						
<b>NiP<sub>2</sub>-BM</b>	1	0,68V	-	-						
	A	-	1,1V	-	958/ 4500	823/ 3870	18	17	750/ 3525	350/ 1645
	B	-	-	0,65V						
	C	-	-	0,55V						
		Processus dans la fenêtre de potentiel [0,25-2V]			Capacité (mAh/g)/(mAh/cm <sup>3</sup> )					
Pic		Réduction (1)	Oxydation	Réduction (2)	1 <sup>er</sup> cycle	Perte au 1 <sup>er</sup> cycle (%)		Capacité au 10 <sup>ème</sup> cycle		
<b>NiP<sub>2</sub>-HT</b>	1	0,5V	-	-	C/10					
	A	-	1,1V	-						
	D	-	1,2V	-						
	E	-	-	0,85V	545/2500		12		550/2520	
	B	-	-	0,65V						
<b>NiP<sub>2</sub>-BM</b>	1	0,68V	-	-						
	A	-	1,1V	-						
	B	-	-	0,65V	786/3700		8		100/470	
	C	-	-	0,55V						
		Processus dans la fenêtre de potentiel [0,31-2V]			Capacité (mAh/g)/(mAh/cm <sup>3</sup> )					
Pic		Réduction (1)	Oxydation	Réduction (2)	1 <sup>er</sup> cycle	Perte au 1 <sup>er</sup> cycle (%)		Capacité au 10 <sup>ème</sup> cycle		
<b>NiP<sub>2</sub>-HT</b>	1	0,5V	-	-						
	A'	-	1,1V	-	354/1621		15		350/1603	
	D	-	1,2V	-						
	E	-	-	0,85V						
		Processus dans la fenêtre de potentiel [0,44-2V]			Capacité (mAh/g)/(mAh/cm <sup>3</sup> )					
Pic		Réduction (1)	Oxydation	Réduction (2)	1 <sup>er</sup> cycle	Perte au 1 <sup>er</sup> cycle (%)		Capacité au 10 <sup>ème</sup> cycle		
<b>NiP<sub>2</sub>-HT</b>	1	0,5V	-	-						
	A'	-	1,1V	-	278/1273		16		240/1100	
	D	-	1,2V	-						
	E	-	-	0,85V						

		Processus dans la fenêtre de potentiel [0-0,66-2V]			Capacité (mAh/g)/(mAh/cm <sup>3</sup> )		
	Pic	Réduction (1)	Oxydation	Réduction (2)	1 <sup>er</sup> cycle	Perte au 1 <sup>er</sup> cycle (%)	Capacité au 10 <sup>ème</sup> cycle
<b>NiP<sub>2</sub>-HT</b>	1	0,5V	-	-	C/10		
	2	0,2V	-	-			
	A	-	1,1V	-	841/3850	11	400/1830
	B	-	-	0,65V			
		Processus dans la fenêtre de potentiel [0-0,64-2V]			Capacité (mAh/g)/(mAh/cm <sup>3</sup> )		
	Pic	Réduction (1)	Oxydation	Réduction (2)	1 <sup>er</sup> cycle	Perte au 1 <sup>er</sup> cycle (%)	Capacité au 10 <sup>ème</sup> cycle
<b>NiP<sub>2</sub>-BM</b>	1	0,68V	-	-	874/4100	19	400/1880
	A	-	1,1V	-			
	B	-	-	0,65V			
		Processus dans la fenêtre de potentiel [0-0,62-2V]			Capacité (mAh/g)/(mAh/cm <sup>3</sup> )		
	Pic	Réduction (1)	Oxydation	Réduction (2)	1 <sup>er</sup> cycle	Perte au 1 <sup>er</sup> cycle (%)	Capacité au 10 <sup>ème</sup> cycle
<b>NiP<sub>2</sub>-HT</b>	1	0,5V	-	-	878/4020	11	600/2750
	2	0,2V	-	-			
	A	-	1,1V	-			
	B	-	-	0,65V			
	C	-	-	0,55V			

Tableau III.1 : Capacité spécifique après dix cycles de la phase NiP<sub>2</sub> en fonction du régime et de la fenêtre de potentiel utilisée

## 2.2) Structuration de l'électrode

Afin d'essayer d'optimiser la cyclabilité de la batterie NiP<sub>2</sub>-HT/Li à des régimes plus rapides, différentes mises en forme de l'électrode ont été réalisées.

### 2.2.1) Technologie Plastique PliON (Bellcore)

La préparation des électrodes de NiP<sub>2</sub>-HT, avec la technologie plastique PliON (Bellcore), a été mise en œuvre en collaboration avec le LRCS (Amiens), dans le cadre du réseau d'excellence ALISTORE. Cette technologie permet, en principe, d'améliorer la tenue en cyclage en diminuant la percolation des particules intervenant lors des cycles électrochimiques. Afin d'optimiser la cyclabilité, les mesures électrochimiques ont été effectuées dans la fenêtre de potentiel 0,31-2V à un régime de C/2 et C/5. La figure III.3 montre la capacité en fonction du nombre de cycles pour les deux régimes utilisés. La capacité au 15<sup>ème</sup> cycle à un régime de C/2 est de 400mAh/g, fig. III.3a. En comparant la capacité obtenue avec cette technologie à celle issue de la préparation d'électrode « classique » en poudre, on note une augmentation de la capacité maintenue après 15 cycles de 15%, sur le même domaine de potentiel, pour un régime de cyclage cinq fois plus élevé. Avec un régime deux fois plus élevé la capacité massique augmente de 48%. Cette préparation de l'électrode permet un meilleur maintien de la capacité à un régime plus rapide.

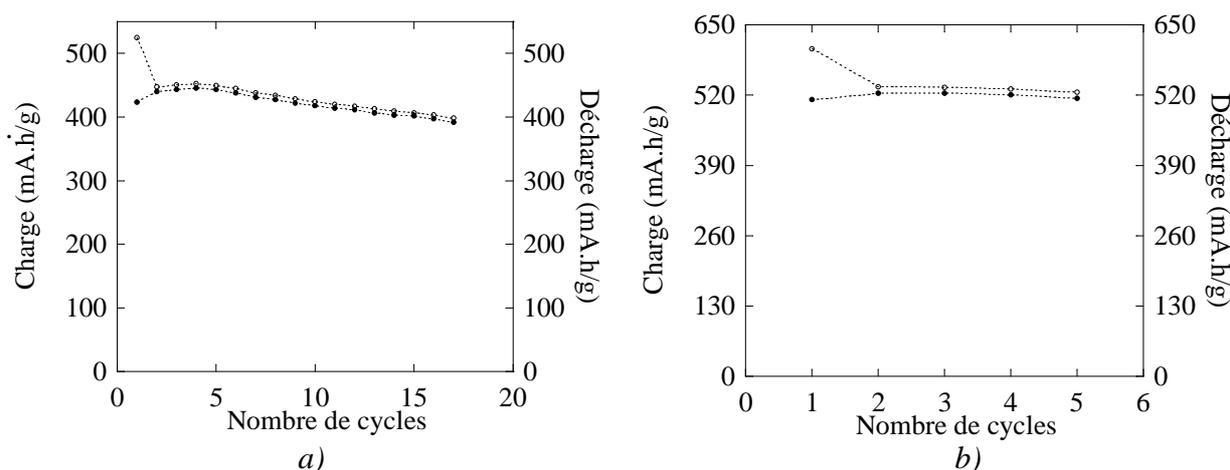


Figure III.3 : Capacité en fonction de nombre de cycle de NiP<sub>2</sub>-HT (film) dans une fenêtre de potentiel limitée 0,31-2V: (a) régime C/2, (b) régime C/5

Etant donné ces derniers résultats prometteurs sur la cyclabilité de la batterie NiP<sub>2</sub>-HT/Li nous avons voulu tester le matériau en batterie complète Li-ion, vis-à-vis d'un second matériau réactif au lithium. En préservant la même technologie de préparation de l'électrode, une batterie complète a été réalisée, constituée de NiP<sub>2</sub>-HT comme électrode négative et LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> pour électrode positive dans un électrolyte LiPF<sub>6</sub> (EC/DMC 1/1). La quantité de matériau d'électrode négative et positive a été ajustée pour que la capacité totale de la batterie complète soit de 1Ah. Les mesures électrochimiques ont été réalisées à un régime de C/2. La figure III.4 montre la tenue en cyclage de la batterie NiP<sub>2</sub>-HT/ LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>. Une perte de 20% en capacité après le premier cycle est observée. La capacité au deuxième cycle est de 800mAh/g et décroît jusqu'à 780mAh/g après 60 cycles.

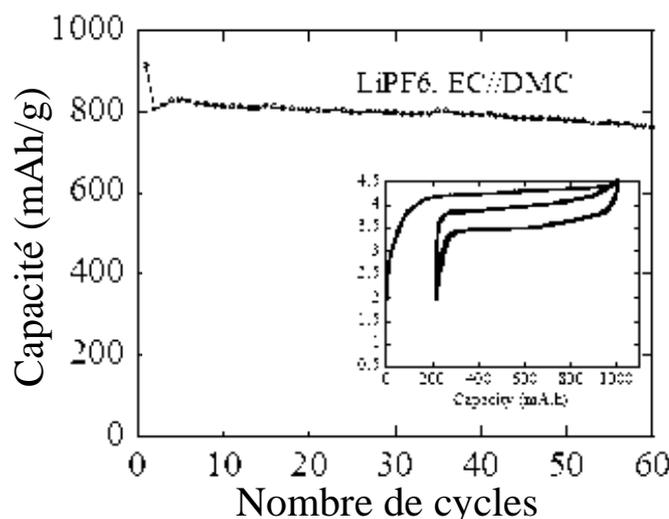


Figure III.4 : Capacité en fonction de nombre de cycle de NiP<sub>2</sub>-HT/ LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> à un régime de C/2 ; (insert) la courbe galvanostatique correspondante

Malgré la partie irréversible au premier cycle, qui reste non négligeable pour des applications pratiques, la batterie NiP<sub>2</sub>-HT/ LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> montre une relativement bonne tenue en capacité.

Nous avons montré que la préparation de l'électrode joue un rôle important sur les performances électrochimiques notamment sur la cyclabilité et le régime utilisé. L'utilisation d'une électrode sous forme de poudre est très facile à mettre en œuvre pour effectuer les premières mesures électrochimiques au sein du laboratoire. L'électrode conditionnée d'après la technologie PliON permet d'optimiser les contacts électriques entre les particules mais nécessite l'utilisation d'un additif polymère. Celui-ci baisse la conductivité électrique de l'ensemble et rend l'addition de conducteur électronique obligatoire, augmentant par conséquent le volume de la batterie.

Pour contourner ces problèmes de conductivité, nous avons imaginé une méthode « one pot » permettant de préparer le matériau actif ( $\text{NiP}_2$ ) et l'électrode sur mousse de nickel qui joue le rôle de collecteur de courant et de support [p. 33]. Cette méthode permet de s'affranchir de tout apport de liant ou carbone.

### 2.2.2) $\text{NiP}_2$ sur mousse de nickel

Le matériau d'électrode préparé sur une mousse de nickel est amorphe aux rayons X. Le dosage EDX montre une stœchiométrie de  $\text{Ni/P}=1/2$  [p. 36]. La courbe galvanostatique et la capacité en fonction de nombre de cycles sont présentées sur la figure III.5. Pendant la première décharge on observe une réaction avec 5,2 Li ce qui correspond à une capacité de 1180 mAh/g à un régime de C/10. La perte de capacité au premier cycle et après dix cycles est comparable avec celle observée avec l'électrode en poudre. Cette préparation d'électrode permet une meilleure rétention de la capacité à des régimes élevés, fig. III.5b. A des vitesses de charge/décharge allant jusqu'à un régime de C, plus de 90% de la capacité maximale peut être maintenue.

Cette méthode de préparation de l'électrode a pour avantage de ne pas nécessiter d'ajout de carbone et d'autres additifs. D'autre part i) l'amélioration de l'interface collecteur/matériau actif et ii) la grande surface de contact entre la mousse recouverte de  $\text{NiP}_2$  et l'électrolyte sont à l'origine des améliorations cinétiques observées en cyclage.

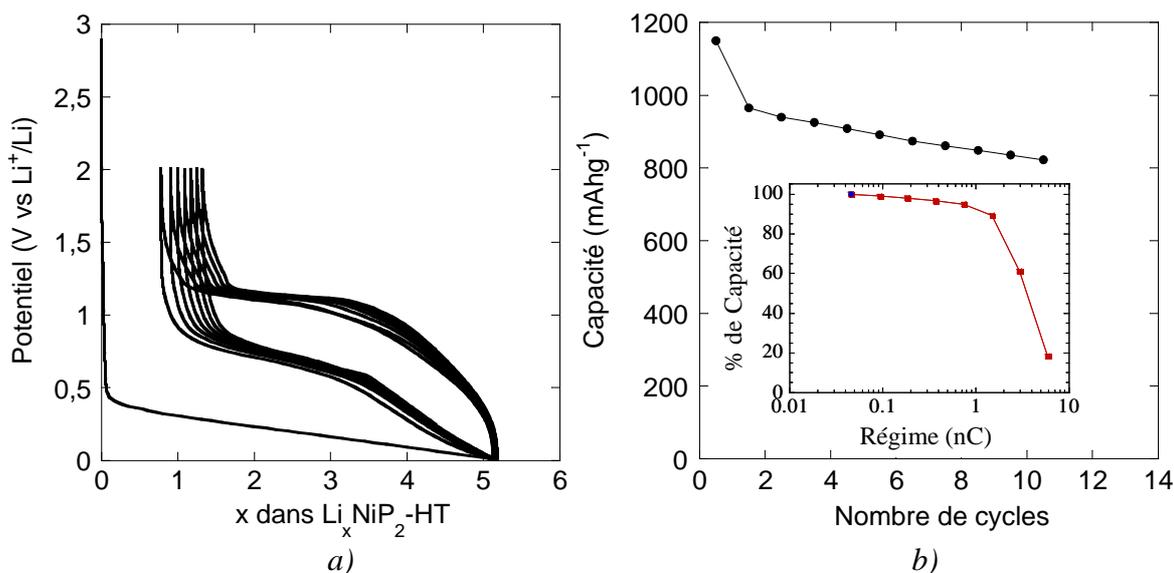


Fig. III.5 : Courbe galvanostatique à un régime de C/10 (a) de  $\text{NiP}_2$  sur mousse de nickel et (b) la rétention de la capacité en fonction de nombre de cycles ; en insert dans (b) l'évolution de la capacité massique en fonction du régime

Après avoir présenté les performances électrochimiques des deux polymorphes de  $\text{NiP}_2$ , la suite de l'étude porte sur le mécanisme à l'origine de ces performances. Cette analyse a pour objectif de répondre à quelques questions importantes : i) quels sont les processus électrochimiques mis en place lors du cyclage de la batterie, ii) quel est le centre redox mis en jeu et iii) pourquoi  $\text{NiP}_2\text{-HT}$  montre de meilleures performances que  $\text{NiP}_2\text{-BM}$ .

### 3) Analyse de mécanisme électrochimique

(Toutes les analyses, montrées ci-dessous, ont été effectuées sur des électrodes en poudre)

#### 3.1) Analyses électrochimiques

##### 3.1.1) Mesures galvanostatiques

Les courbes galvanostatiques de  $\text{NiP}_2\text{-HT}$  et  $\text{NiP}_2\text{-BM}$ , fig. III.6, montrent une réaction de respectivement, 5,9 et 5,0 Li par unité formulaire pendant la première décharge jusqu'à 0V. Durant la charge, 5,0 Li sont extraits de  $\text{NiP}_2\text{-HT}$  et 4,2 Li de  $\text{NiP}_2\text{-BM}$ . Dans les deux cas une perte faradique de 15% est observée lors du premier cycle de la batterie.

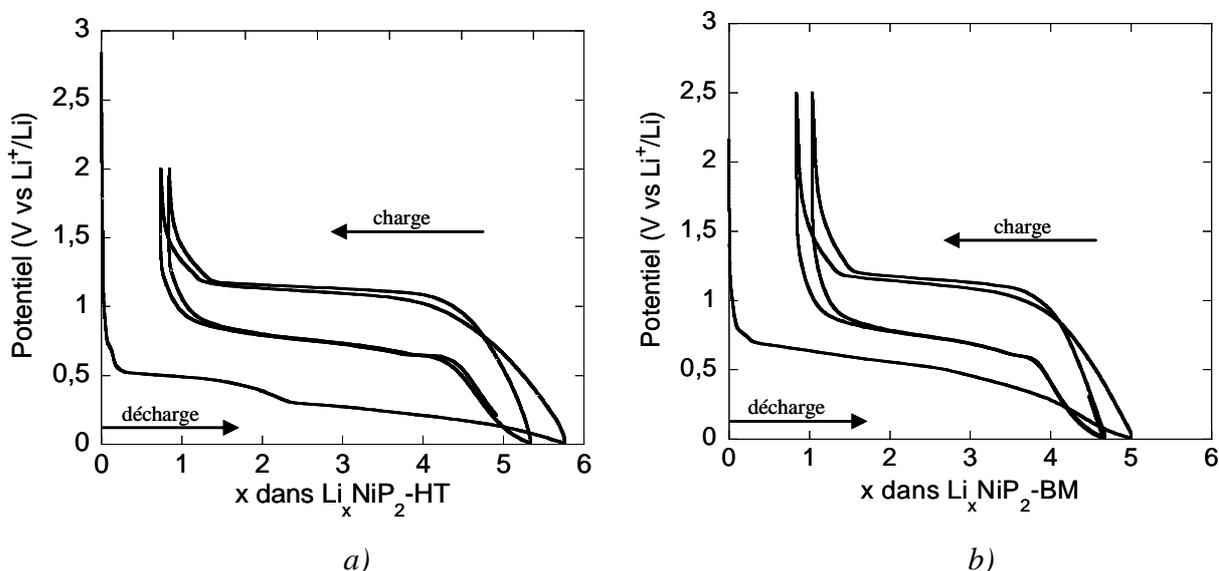


Fig. III.6 : Courbes galvanostatique de (a)  $\text{NiP}_2\text{-HT}$  et (b)  $\text{NiP}_2\text{-BM}$  à un régime de C/10

En comparant le profil de la courbe galvanostatique de la première décharge dans les deux cas (HT et BM) on remarque une différence notable. Après un premier saut de potentiel à 0,75V, correspondant à la réaction de 0,25 Li avec le carbone, le potentiel de la batterie  $\text{NiP}_2\text{-BM}/\text{Li}$  décroît de manière monotone jusqu'à 0V. Un comportement semblable est très

souvent observé avec des matériaux obtenus par mécanosynthèse [45,54]. Le profil de la décharge de la batterie Li/NiP<sub>2</sub>-HT montre, après l'interaction de Li avec le carbone, un pseudo-plateau de potentiel jusqu'à x=2,4 Li, puis une évolution monotone du potentiel est retrouvée jusqu'à 0V.

Pendant la première charge de 0 à 2V, une forte polarisation, par rapport à la première décharge, est observée dans les deux cas. Le profil galvanostatique, en charge, est le même pour NiP<sub>2</sub>-HT et NiP<sub>2</sub>-BM. Un pseudo plateau de potentiel est observé à 1,1V qui correspond à l'extraction de 5 Li de NiP<sub>2</sub>-HT et 4 Li de NiP<sub>2</sub>-BM.

La deuxième décharge de la batterie, de 2 à 0V, montre le même profil pour les deux formes polymorphes. Après une descente monotone de potentiel de 2 à 0,66V un court plateau de potentiel est observé à 0,66V suivi d'une descente rapide à 0V. Le pseudo plateau de potentiel à 0,5V observé en première décharge de NiP<sub>2</sub>-HT n'est plus présent en seconde décharge. La différence de potentiel entre la première et la deuxième décharge est nettement plus importante pour NiP<sub>2</sub>-HT que pour NiP<sub>2</sub>-BM.

### 3.1.2) Mesures potentiodynamiques et chronoampérométriques

Les courbes potentiodynamiques et chronoampérométriques [Annexe A] réalisées sur la poudre de NiP<sub>2</sub>-HT et NiP<sub>2</sub>-BM sont présentées sur les figures III.7, III.8, III.9, III.10, respectivement. Elles confirment un mécanisme électrochimique impliquant plusieurs processus. La première décharge, sur les fig. III.7 et fig. III.9, est présentée en pointillés et les cycles suivants en trait continu.

**NiP<sub>2</sub>-HT** : Le premier pic incrémental (1), fin et intense, observé en décharge, centré à 0,5V, figure III.7, correspondant au pseudo plateau de potentiel observé sur la courbe galvanostatique, caractérise un processus de biphasage.

Un deuxième phénomène (2) intervient à 0,28V, et continue jusqu'à la fin de la décharge. L'allure de ce pic semble indiquer un deuxième processus de biphasage.

La nature biphasée des processus en première décharge a été confirmée par des mesures chronoampérométriques, fig. III.8. La forme de cloche observée, dans le cas de processus 1, fig. III.8a, b, est caractéristique d'une réaction de biphasage [102-105]. Le courant (en valeur absolue) diminue quasi-linéairement en fonction du temps à chaque pas de potentiel imposé. Une telle réponse du courant signifie que la cinétique de la réaction est limitée par la diffusion du lithium dans la nouvelle phase [Annexe A].

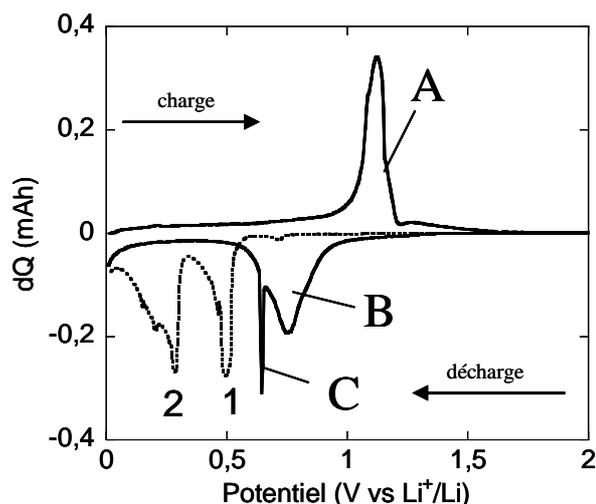


Fig. III.7 : Courbe potentiodynamique de  $\text{NiP}_2\text{-HT}$  avec des pas de potentiel de  $10\text{mV/h}$  et un courant limite de  $1\text{Li}^+/10\text{h}$

Après le processus 1, le courant atteint plus vite la valeur d'équilibre imposée en diminuant toujours quasi-linéairement. Cet aspect de forme de retour à l'équilibre du courant peut être interprété comme un état mixte entre la fin de la réaction de biphasage et une insertion monophasée dans la nouvelle phase. Le processus 2 intervient après la réaction de 2,4 Li par formule unitaire de  $\text{NiP}_2$ . Une forme de cloche, beaucoup moins marquée que dans le cas précédent est observée, suivie d'un retour rapide à l'équilibre du courant jusqu'à la fin de la décharge. Ces observations peuvent être associées à un deuxième biphasage suivi par un état mixte de biphasage et monophasage. La cinétique de la réaction biphasée est limitée par la diffusion dans la nouvelle phase. En comparant les profils des courbes  $I=f(t)$  pour les deux réactions de biphasage, on peut dire que la diffusion de lithium est plus élevée pendant le processus 2. Il est possible que la phase formée pendant le processus 1 présente une structure plus ouverte et/ou que la taille des particules soit différente par rapport au matériau de départ.

La courbe chronoampérométrique en charge, fig. III.8c, d, montre que le courant atteint rapidement la valeur imposée au début de la charge (0-1V) ce qui est caractéristique d'un processus de monophasage. Dans le domaine 1-1,2V le courant diminue quasi-linéairement à chaque pas de potentiel. Une réponse en forme de cloche est observée, associée à une réaction de biphasage avec une cinétique limitée par la diffusion dans la nouvelle phase.

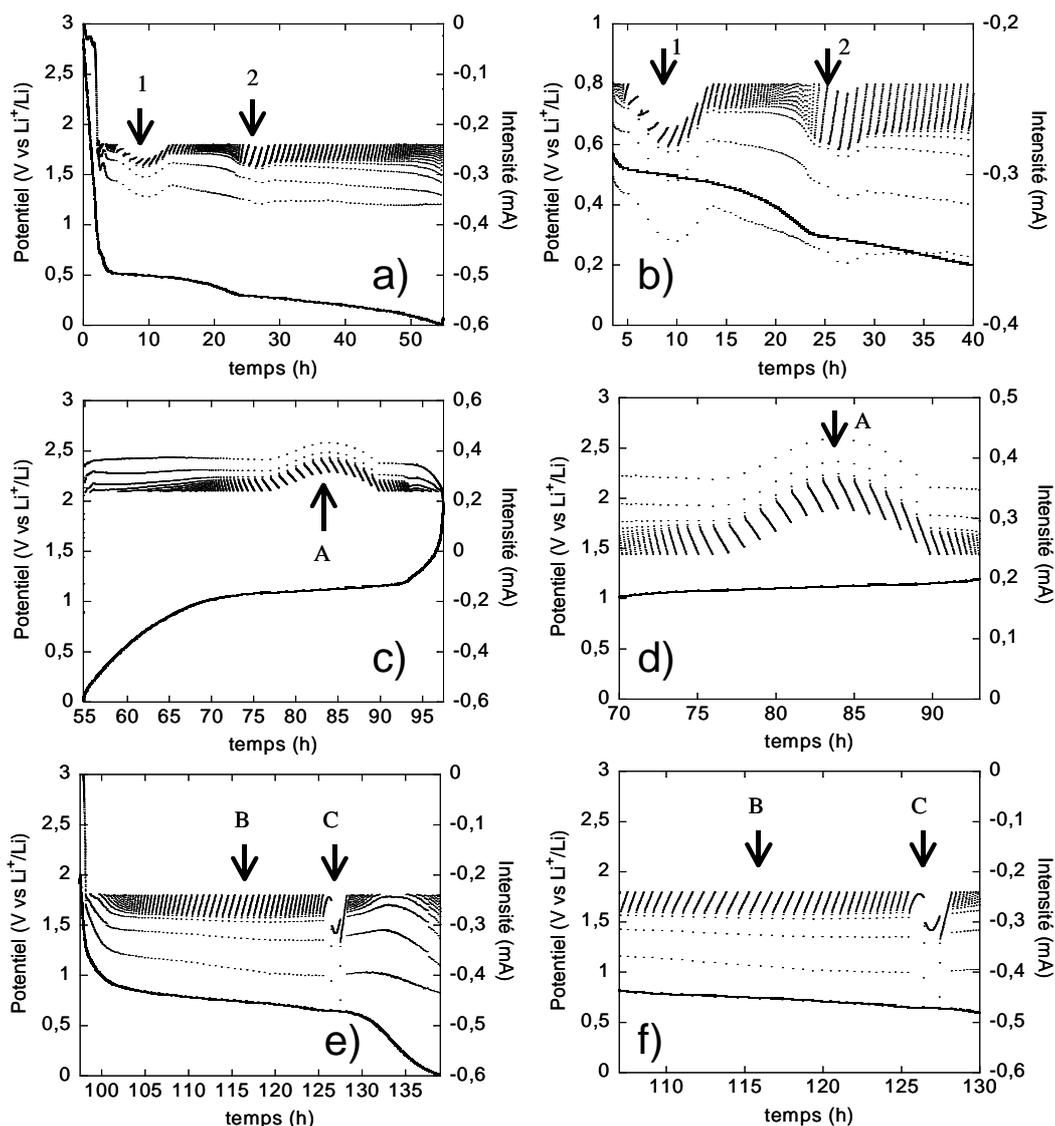


Fig. III.8 : Courbes chronoampérométriques de  $\text{NiP}_2\text{-HT}$  avec des pas de potentiel de  $10\text{mV/h}$  et un courant limite de  $1\text{Li}^+/10\text{h}$  ; a) la première décharge, b) agrandissement de la première décharge (5-40H); c) première charge, d) agrandissement de la première charge (70-95h); e) deuxième décharge, f) agrandissement de la deuxième décharge (105-130h)

La deuxième décharge de la batterie, comme c'était mentionné plus haut, est nettement différente de la première avec deux pics incrémentaux de forme distincte, fig. III.7. Le premier (B), large et symétrique, caractéristique d'un processus de monophasage, est centré à  $0,75\text{V}$ . Il est suivi d'un pic fin et intense à  $0,64\text{V}$  (noté C), signe d'une réaction de biphasage. La réponse du courant en fonction du temps, fig. III.8e, f, montre que pendant le processus B le courant diminue à chaque pas de potentiel et atteint la valeur limite imposée. Néanmoins, la forme du retour du courant en fonction du temps ne suit pas la loi de Fick,  $I=f(\sqrt{t})$  qui l'attribuerait à une réaction monophasée [106]. L'aspect du courant en fonction du temps

montre, par contre, que le processus C est une réaction de biphasage. Une signature électrochimique assez similaire avait été observée dans des études précédentes sur les phases ternaires de type  $\text{Li}_x\text{MP}_4$  [41,42] et associée à une recristallisation du matériau lors de l'insertion du lithium.

**NiP<sub>2</sub>-BM** : La courbe potentiodynamique de NiP<sub>2</sub>-BM est présentée sur la figure III.9. Pendant la première décharge, un ou plusieurs processus sont observés (1), caractérisés par un pic incrémental très large et mal défini. La réaction électrochimique entre le matériau de départ (NiP<sub>2</sub>-BM) et le lithium a lieu entre 0,68V et 0V vs Li<sup>+</sup>/Li.

L'analyse par chronoampérométrie, fig. III.10a, b, de ces processus (1) montre un profil de retour à l'équilibre du courant en fonction du temps plutôt en faveur d'une ou plusieurs réaction de biphasage. Deux courbes en forme de cloche semblent être observées entre les cinq et vingt cinq premières heures.

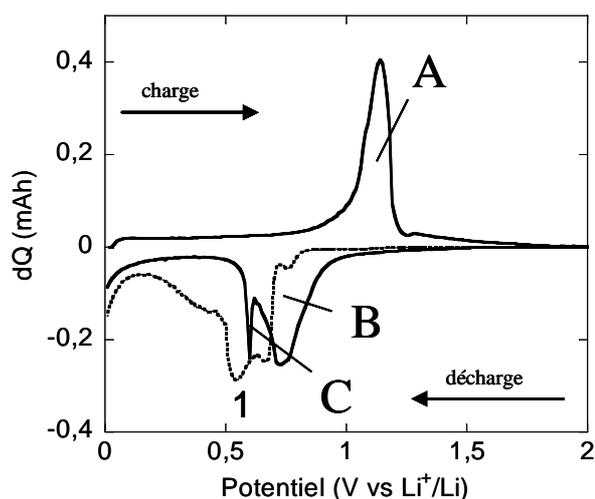


Fig. III.9 : Courbe potentiodynamique de NiP<sub>2</sub>-BM avec des pas de potentiel de 10mV/h et un courant limite de 1Li<sup>+</sup>/10h

Après les processus de biphasage l'intensité diminue d'une manière régulière jusqu'à la fin de la décharge correspondant plutôt à une réaction de monophasage ce qui est en accord avec l'élargissement observé sur la courbe potentiodynamique en dessous de 0,68V.

En charge, un seul pic intense, dissymétrique et relativement fin est observé centré à 1,1V (A), caractéristique d'un processus de biphasage. La courbe chronoampérométrique montre de nouveau une forme de cloche (fig. III.10c, d) de la réponse de l'intensité en fonction du temps très similaire à celle observée dans le cas de NiP<sub>2</sub>-HT.

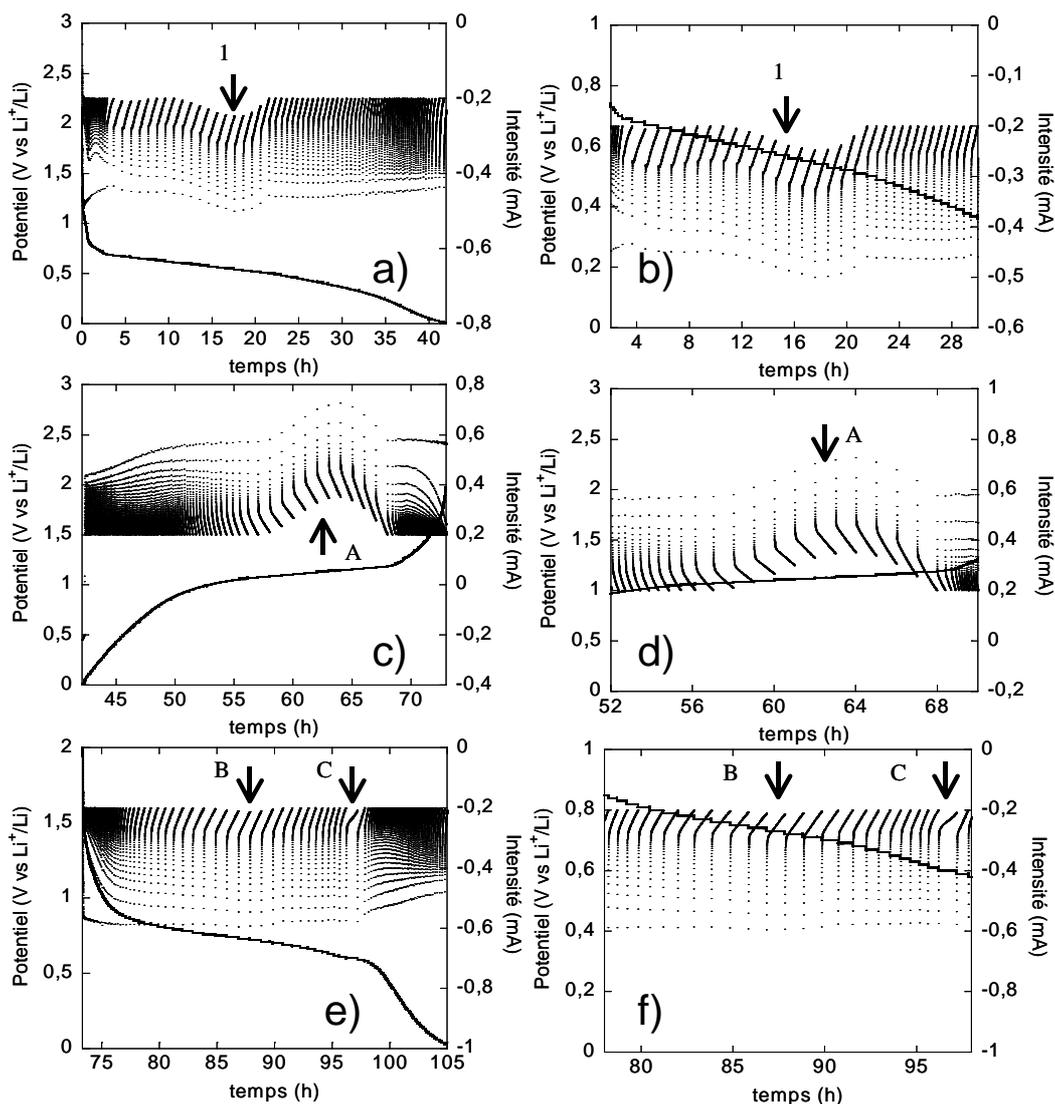


Fig. III.10 : Courbes chronoampérométriques de  $\text{NiP}_2\text{-BM}$  à un régime de  $10\text{mV/h}$  et un courant limite de  $1\text{Li}^+/10\text{h}$  ; a) la première décharge, b) agrandissement de la première décharge (4-28H); c) première charge, d) agrandissement de la première charge (52-60h); e) deuxième décharge, f) agrandissement de la deuxième décharge (80-100h)

Pendant la deuxième décharge de la batterie, deux pics incrémentaux sont observés, fig. III.9. Le premier (B), large et symétrique, correspondrait à un processus de monophasage, centré à  $0,74\text{V}$ , suivi d'un pic fin et intense à  $0,6\text{V}$  (noté C), caractéristique d'une réaction de biphasage. Pourtant la réponse de l'intensité en fonction du temps, fig. III.10e, f, est similaire à celle observée avec  $\text{NiP}_2\text{-HT}$  et plutôt caractéristique de deux processus biphasé.

## 3.1.3) Mesures galvanostatiques avec relaxation

Le comportement des deux matériaux, par rapport au lithium métal, a été également étudié par des mesures GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technic). Cette analyse consiste à imposer des charges successives en appliquant un courant pendant un temps donné puis à laisser le système revenir à l'équilibre thermodynamique.

Les courbes galvanostatiques en mode GITT sont présentées sur la figure III.11. Les mesures ont été effectuées à un régime de C/20 et relaxées tous les 0,2 Li pendant cinq heures.

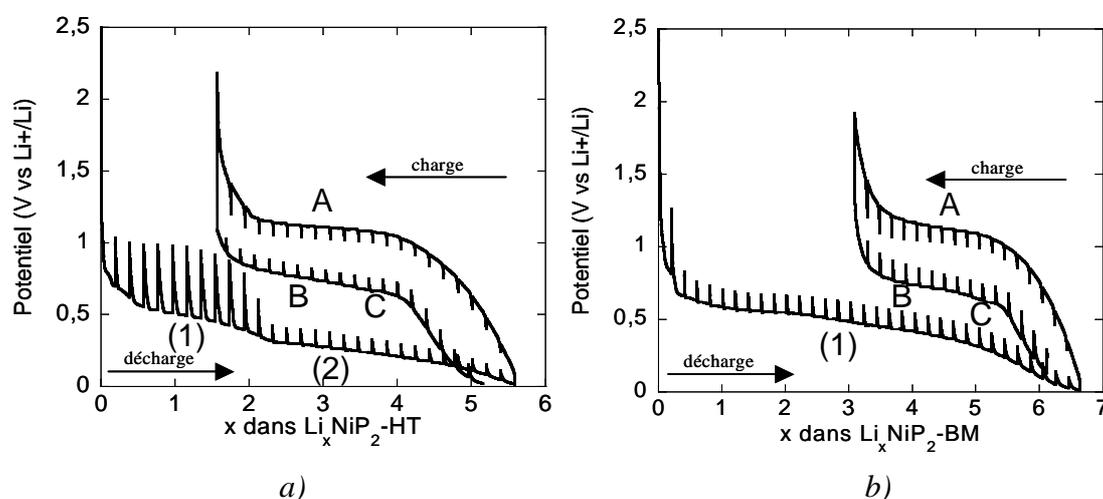


Fig. III.11 : Courbes galvanostatiques en mode GITT : (a) NiP<sub>2</sub>-HT et (b) NiP<sub>2</sub>-BM

Dans le cas de NiP<sub>2</sub>-HT une forte augmentation de potentiel est observée au début de la décharge (1) lors de la relaxation, fig. III.11a. La différence entre le potentiel en OCV (Open Circuit Voltage) et CCV (Current Circuit Voltage) sur le pseudo-plateau de biphasage (1) est de l'ordre de 400mV indiquant une cinétique de réaction très lente. A partir de 2 Li, à l'issue du processus (1), la polarisation de la courbe relaxée diminue fortement à 100mV indiquant ainsi que la cinétique de la diffusion du lithium pendant le deuxième processus (2) est plus élevée et ce résultat est en bon accord avec les mesures chronoampérométriques.

Pendant la première décharge de la batterie NiP<sub>2</sub>-BM/Li, fig. III.11b, la polarisation est de 130mV. Le potentiel de relaxation constant pendant toute la décharge indique que la cinétique de la réaction reste inchangée quel que soit le nombre de lithium insérés dans l'électrode.

Pendant la charge et la décharge suivante, dans les deux cas, HT et BM, une plus faible différence entre les courbes OCV et CCV est observée, ce qui est associé à une meilleure diffusion de lithium dans l'électrode [107].

Cependant, dans le cas de NiP<sub>2</sub>-BM et HT la polarisation entre la première décharge et charge, au même nombre de lithium, est très importante, de l'ordre de 520mV et 660mV respectivement, indiquant que le matériau formé pendant la décharge et la charge est très différent.

A partir des analyses électrochimiques, nous avons montré que le profil de la première décharge, dans les deux cas - NiP<sub>2</sub>-HT et BM de stœchiométrie identique mais de structures différentes, témoigne d'un mécanisme de réaction avec le lithium modifié, étroitement lié à la structure de matériau de départ. Les deux matériaux d'électrode réagissent avec 5 ou 6 Li par formule unitaire. En tenant compte de la configuration électronique (d<sup>8</sup> dans NiP<sub>2</sub>-HT et d<sup>6</sup> dans NiP<sub>2</sub>-BM) il est clair que si le seul centre redox était le nickel, le nombre d'électron ne pourrait pas dépasser 2 ou 4 par atome de nickel, respectivement. Pour que l'interaction avec 6 Li<sup>+</sup> (6e<sup>-</sup>) par formule unitaire puisse être expliquée, l'atome de phosphore doit nécessairement jouer un rôle dans le mécanisme d'oxydoréduction.

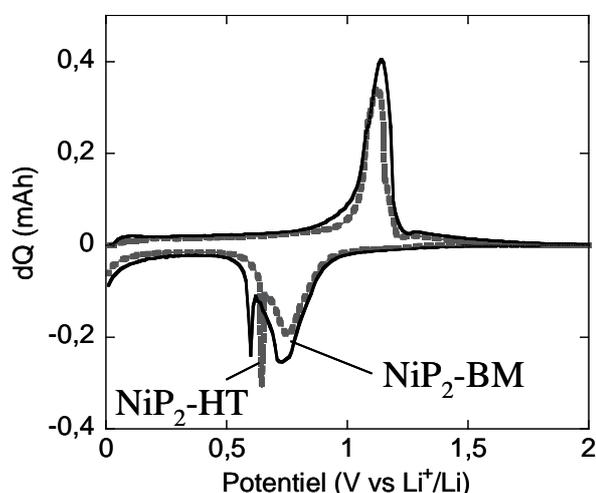


Fig. III.12 : Comparaison des profils potentiodynamiques du 2<sup>nd</sup> cycle de NiP<sub>2</sub>-HT et BM obtenus avec des pas de potentiel de 10mV/h et un courant limite de 1Li<sup>+</sup>/10h

Pendant la charge et la décharge suivante, les deux batteries présentent un profil électrochimique très ressemblant, d'après les mesures potentiodynamiques et chronoampérométriques, fig. III.12, ce qui suggère que le matériau formé en fin de décharge et charge est le même dans les deux cas.

En collaboration avec LRCS (Amiens), des analyses DRX *in-situ* ont été entreprises pour suivre l'évolution structurale lors du cyclage de la batterie et pour essayer d'identifier les différents intermédiaires réactionnels.

### 3.2) Diffraction de rayons X *in-situ*

**NiP<sub>2</sub>-HT :** Au cours de la première décharge de la batterie NiP<sub>2</sub>-HT/Li, une diminution progressive des pics de Bragg de NiP<sub>2</sub>-HT est observée, fig. III.13a ; ces derniers disparaissent complètement à l'issue du processus (1), ce qui correspond à la réaction de 2,4 Li, dont 0,25 Li pour la réaction avec le carbone, au profit de réflexions d'une nouvelle phase de composition proche de « Li<sub>2</sub>NiP<sub>2</sub> ». Aucune phase de stœchiométrie approchée n'est répertoriée dans la littérature [p. 25]. Les diffractogrammes suivants, lors de la décharge, montrent la disparition des pics caractéristiques de cette nouvelle phase au profit de nouveaux pics, larges et mal définis, correspondants à Li<sub>3</sub>P de maille hexagonale.

**NiP<sub>2</sub>-BM :** Durant la première décharge de la batterie NiP<sub>2</sub>-BM/Li, on observe la diminution des pics de Bragg de la phase cubique, fig. III.13b, et l'apparition directe de nouveaux pics larges, caractéristiques de Li<sub>3</sub>P. La formation d'une phase intermédiaire n'est pas notée dans ce cas.

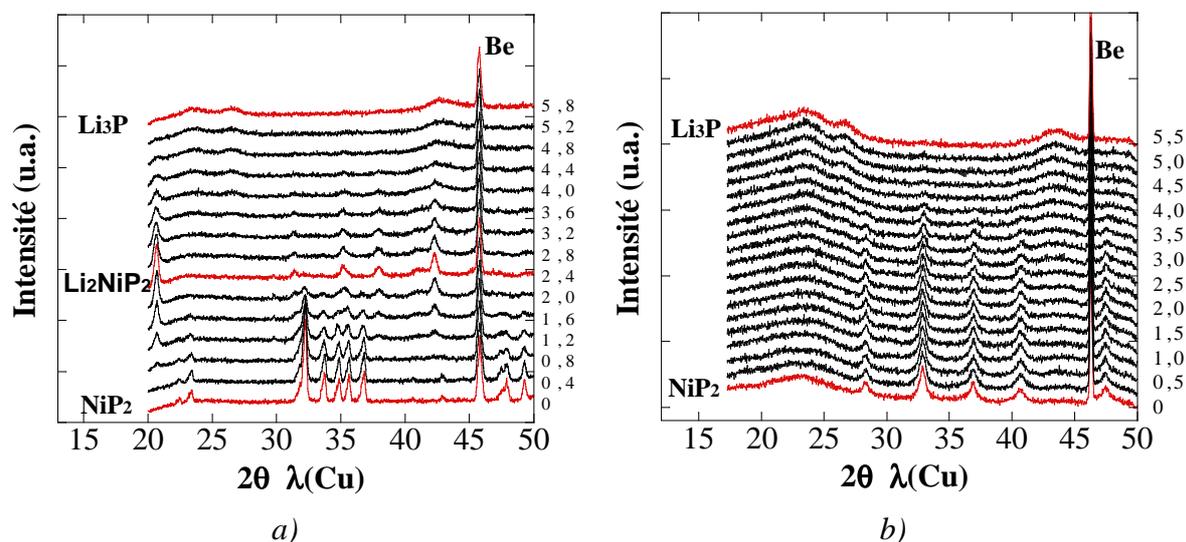


Fig. III.13 : Diffractogrammes RX *in-situ* des phases NiP<sub>2</sub>-HT et BM ; (a) la première décharge de NiP<sub>2</sub>-HT ; (b) la première décharge de NiP<sub>2</sub>-BM ;

Les diffractogrammes enregistrés pendant la charge et la décharge suivantes des deux batteries, HT et BM, sont similaires et sont représentées sur les figures III.14a et III.14b,

respectivement. On voit clairement sur la fig. III.14a la disparition progressive des pics de  $\text{Li}_3\text{P}$  et la formation d'une électrode amorphe aux rayons X. La décharge consécutive, fig. III.14b, montre la re-formation directe de  $\text{Li}_3\text{P}$  à 0V, sans apparition de la phase ternaire.

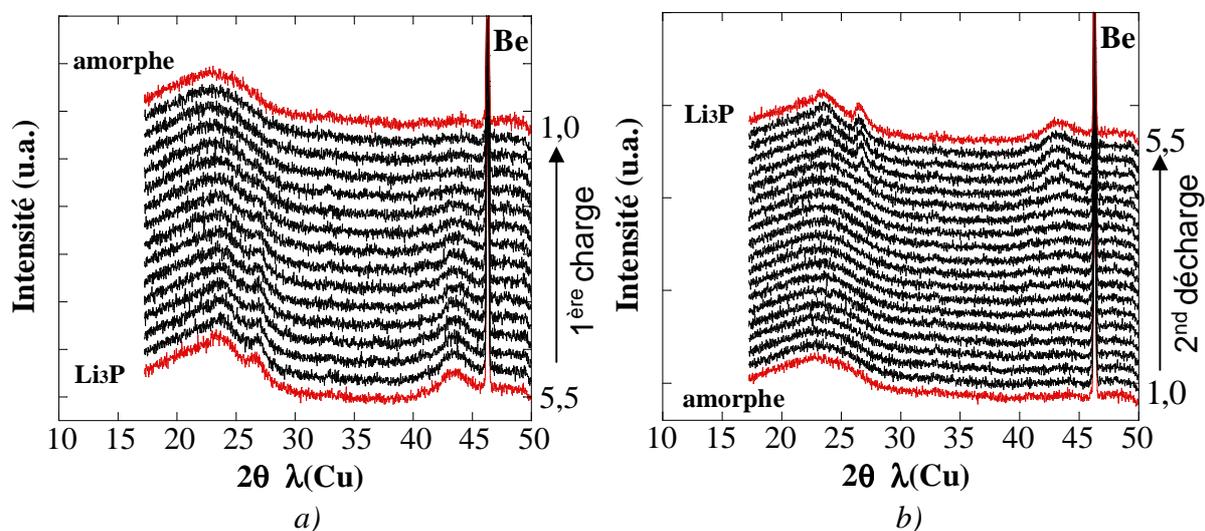


Fig. III.14 : Diffractogrammes RX in-situ de  $\text{NiP}_2\text{-HT}$  et  $\text{BM}$  ; (a) première charge et (b) deuxième décharge dans les deux cas

A partir des analyses par diffraction des rayons X in-situ, en première décharge, nous avons identifié une réaction dite de conversion, réaction plus connue dans le cas des oxydes d'éléments de transition (M) :  $\text{NiP}_2 + 6e^- + 6\text{Li}^+ \rightleftharpoons \text{Ni}^0 + 2 \text{Li}_3\text{P}$  [1]. Cette réaction est directe dans le cas du composé  $\text{NiP}_2\text{-BM}$  tandis qu'une phase intermédiaire est observée dans le cas de  $\text{NiP}_2\text{-HT}$ . Dans ce dernier cas on parlera plutôt d'un mécanisme « insertion-conversion ».

Bien que le mécanisme de première décharge soit différent pour  $\text{NiP}_2\text{-HT}$  et  $\text{BM}$ , l'électrode obtenue en fin de décharge est identique. Les diffractogrammes indiquent ensuite un mécanisme équivalent pour  $\text{NiP}_2\text{-HT}$  et  $\text{BM}$ .

Les diffractogrammes n'ont pas montré de nickel métal, probablement en raison de la taille nanométrique des particules [108]. Les mesures d'aimantation peuvent être très efficaces pour la détection des particules magnétiques. D'autre part, la structure de la phase «  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$  », formée dans le cas de  $\text{NiP}_2\text{-HT}$  en milieu de décharge, reste non déterminée. La qualité du diffractogramme étant insuffisante pour espérer un affinement de la structure cristallographique. Nous avons essayé plusieurs méthodes de synthèse pour obtenir cette phase mais sans succès. Toutes les phases obtenues sont les phases riches en nickel du système Li-Ni-P [p. 25]

Dans la suite de l'étude, nous allons focaliser notre effort sur la phase monoclinique à l'origine de meilleures performances électrochimiques. Les propriétés magnétiques des deux matériaux sont différentes : NiP<sub>2</sub>-HT est diamagnétique, et NiP<sub>2</sub>-BM est paramagnétique.

### 3.3) Mesures magnétiques

La fig. III.15 montre l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué pour une électrode de NiP<sub>2</sub>-HT déchargée à 0V, après une réaction avec 6 Li. Les courbes d'hystérésis sont enregistrées à 2K et 300K. Un faible champ coercitif est observé avec l'échantillon analysé à 2K indiquant le caractère ferromagnétique de l'échantillon. Le champ coercitif est de  $6,5 \cdot 10^{-2}T$ , l'aimantation rémanente est de  $0,65 \text{ Am}^2/\text{kg}_{\text{Ni}}$  et l'aimantation à saturation est de  $2,1 \text{ Am}^2/\text{kg}_{\text{Ni}}$ .

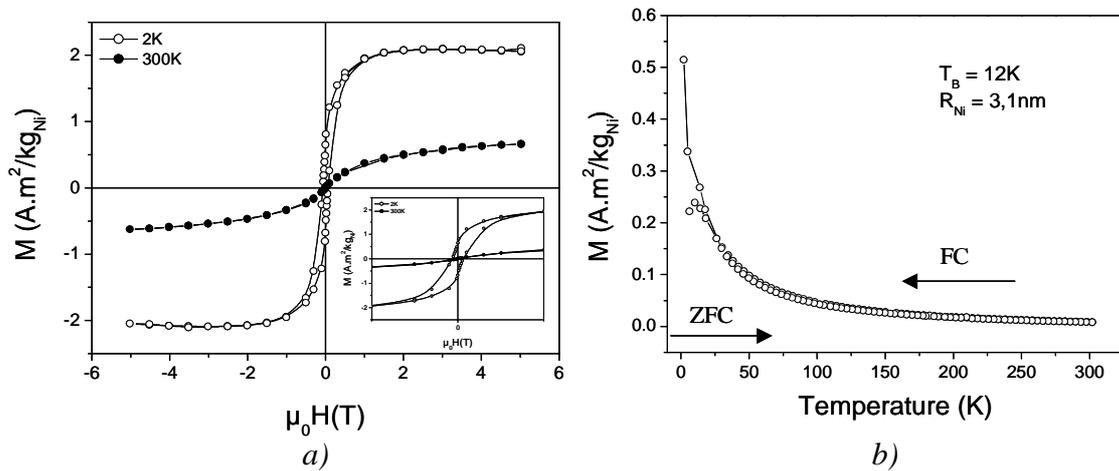


Fig. III.15: Cycles d'hystérésis (a) à 300K et à 2K ; (insert) évolution du champ coercitif avec la température; (b) courbes ZFC/FC pour l'électrode de NiP<sub>2</sub>-HT déchargée à 0 V

A température ambiante, l'aimantation mesurée de l'échantillon en fin de décharge est plus faible d'un facteur trois par rapport à celle mesurée à 2K. Le champ coercitif ( $H_c$ ) et l'aimantation rémanente ( $M_r$ ) sont nuls, fig. III.15a insert. Un tel comportement est propre aux particules superparamagnétiques. Les mesures ZFC-FC, fig. III.15b, montrent clairement deux comportements différents des particules de nickel en fin de la décharge. De 0K à 12K l'aimantation augmente d'une manière continue. A 12K un maxima de la courbe ZFC est observé correspondant à la température de blocage ( $T_b$ ). Au dessus de cette température les moments magnétiques des particules ne suivent plus la direction du champ magnétique imposé et un abaissement de l'aimantation est observé avec l'augmentation de la température, ce qui est caractéristique aux matériaux paramagnétiques. Après un ajustement de la courbe

ZFC, la taille des particules a pu être calculée [Annexe F]. La taille moyenne est de 6nm de diamètre avec existence d'un seul domaine de Weiss (superparamagnétisme). Cette faible taille de particules explique l'absence de pics de diffraction par DRX, relatives au nickel métal.

Les mesures magnétiques et les diffractogrammes de RX ont montré que lors de la décharge de la batterie le matériau d'électrode est converti en nanoparticules de Ni dans une matrice de  $\text{Li}_3\text{P}$ . La faible valeur observée de l'aimantation à saturation par rapport au nickel massif ( $54 \text{ Am}^2/\text{kg}_{\text{Ni}}$ ) peut s'expliquer par la faible taille des particules en interaction avec la matrice de  $\text{Li}_3\text{P}$ , le carbone et la couche de passivation [109-111] ce qui sera expliqué plus en détails dans la partie traitant de la comparaison par absorption des rayons X.

Tandis que la diffraction des rayons X informe sur l'existence d'un ordre à longue distance, les mesures magnétiques nous renseignent sur les propriétés magnétiques par l'examen d'une population de particules. L'utilisation de la microscopie électronique en transmission est un outil complémentaire et très puissant, capable d'indiquer les modifications morphologiques à l'échelle de la particule, et éventuellement d'identifier des phases par une transformée de Fourier à partir de clichés de diffraction électronique.

### **3.4) Etude combinée de microscopie électronique en transmission haute résolution (METHR) et de calculs théoriques**

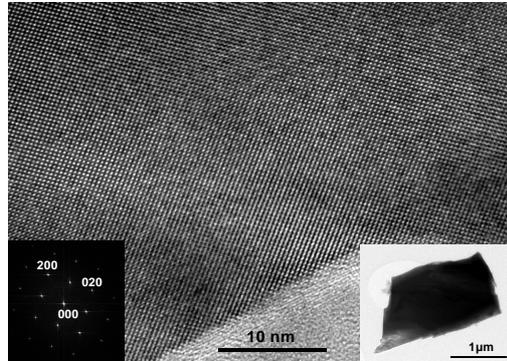
L'étude METHR a été menée en collaboration avec L. Dupont du LRCS, plateforme de microscopie d'ALISTORE. Les calculs théoriques ont été réalisés par le groupe de M.-L. Doublet de ICG- CTMM.

Plusieurs batteries préparées de façon identique et soumises au même régime de cyclage (C/10), ont été stoppées à différents états de décharge et de charge au premier cycle. Les principales observations par METHR de l'électrode à ces différents stades se résument bien par les clichés de la fig. III.16.

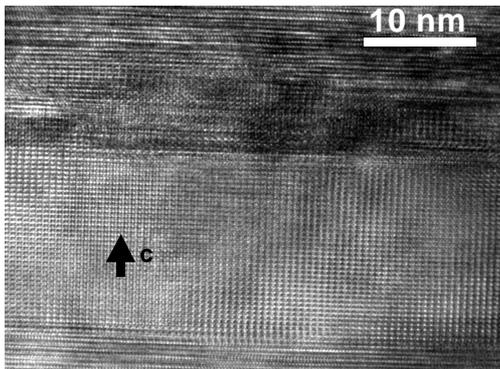
L'image haute résolution de  $\text{NiP}_2$ -HT monoclinique, prise le long de l'axe 001, fig. III.16a, montre que les particules sont d'excellente cristallinité et sans défaut évident.

«  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$  » : La Fig. III.16b, correspondant à l'électrode de composition «  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$  » (obtenue à la fin du pseudo-plateau de biphasage (1)), montre clairement l'existence d'un front de réaction qui délimite distinctement deux domaines d'une particule partiellement transformée pour la réaction (1). Une analyse par diffraction électronique pour l'échantillon de composition «  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$  » a été faite, fig. III.16c. L'espace réciproque correspondant a pu être

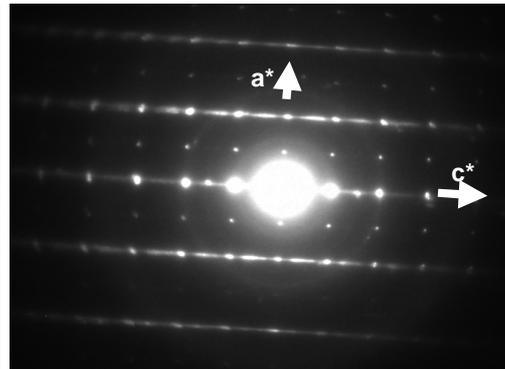
reconstruit, fig. III.16d. La maille élémentaire déduite appartient au système monoclinique avec les paramètres :  $a \sim b = 5,5 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,2 \text{ \AA}$  et  $\beta = 102^\circ$ . La formation de cette maille pourrait s'expliquer à partir de la structure de  $\text{NiP}_2\text{-HT}$  du système monoclinique.



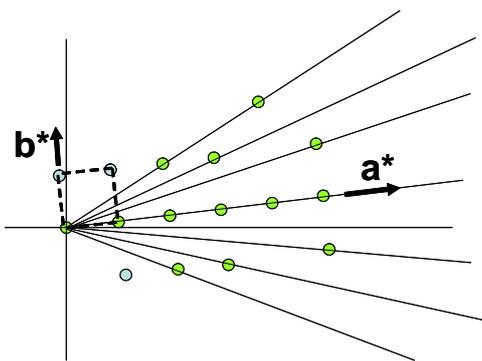
a)



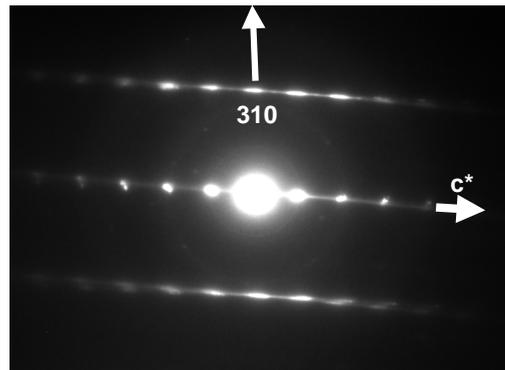
b)



c)



d)



e)

Fig. III.16: L'image haute résolution de (a)  $\text{NiP}_2\text{-HT}$  monoclinique, (b) front de réaction, (c,e) analyse par diffraction des électrons à  $x=2,5\text{Li}^+$ , (d) l'espace réciproque correspondant

Le diagramme de stabilité de phase à 0K calculé par M.-L Doublet et J. Bernardi [112], montre que plusieurs phases de composition  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$  sont susceptibles d'être stabilisées autour de la composition  $1,5 < x < 2,0$  (fig. III.17).

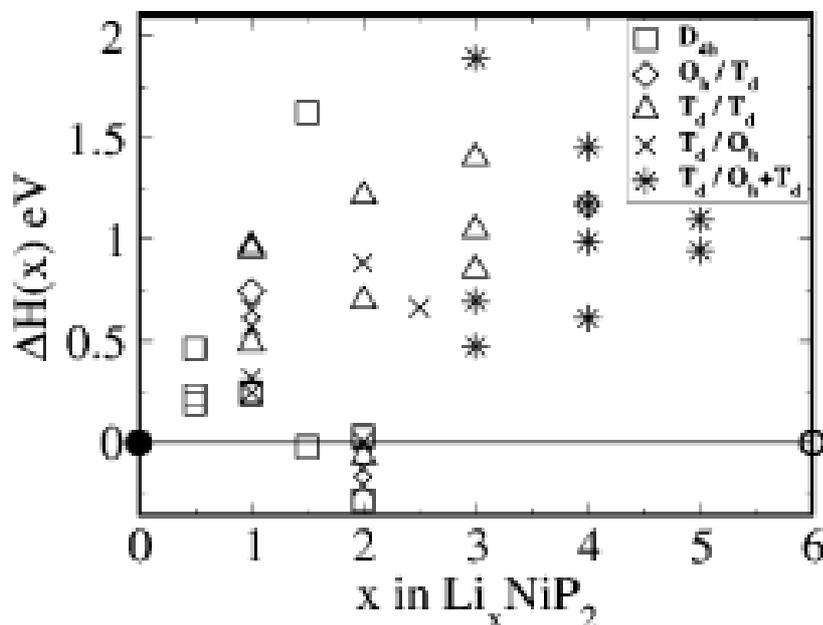


Fig. III.17 : Diagramme de stabilité de phases dans le système Li-Ni-P à 0K ; la ligne continue présente la réaction de conversion  $\text{NiP}_2 + 6 \text{Li} \leftrightarrow 2 \text{Li}_3\text{P} + \text{Ni}^\circ$

Les structures de  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$  proposées, dans ce calcul de différence d'enthalpie, appartiennent soit au système monoclinique soit au système quadratique, fig. III.18. Dans le premier cas l'atome de nickel est dans un environnement plan carré ( $D_{4h}$ ) de phosphore, fig. III.18c, dans le second cas, dans un environnement pseudo-tétraédrique (Td) de phosphore fig. III.18b. L'analyse de la liaison chimique locale suggère que la formation de  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$  de maille monoclinique proviendrait de la rupture des ponts P-P interfeuillet, fig. III.18a, corrélée à la réduction des atomes de phosphore. La formation d'une maille quadratique serait le résultat d'une distorsion de type Jahn-Teller autour du nickel et d'une rupture des liaisons P-P intra- et inter-feuillets. Ce diagramme montre que la structure monoclinique ( $D_{4h}$ ) de  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$ , est la plus stable par rapport à la structure quadratique (Td) de 157meV, par rapport à la ligne de référence correspondant à la réaction de conversion. La formation des entités pseudo-tétraédriques  $\text{NiP}_4$ , sous l'effet de l'insertion de lithium semble cinétiquement moins favorable que la réaction quasi-topotactique qui transforme la phase initiale  $\text{NiP}_2$  en une phase monoclinique  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$ .

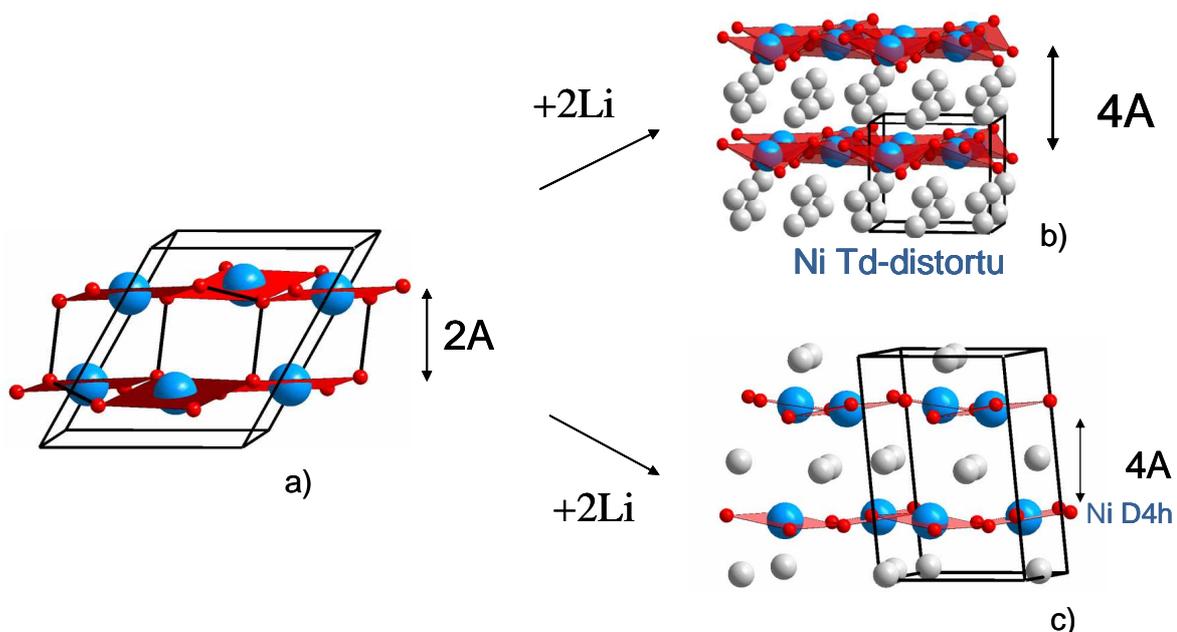


Fig. III.18: Les structures cristallines de (a)  $\text{NiP}_2\text{-HT}$  et les phases ternaires calculées les plus stables (b) avec le nickel dans un environnement pseudo-tétraédrique, système quadratique et (c) le nickel dans un environnement plan carré, système monoclinique ; (Légende : nickel-bleu, phosphore-rouge, lithium-gris)

Nous avons comparé le diffractogramme de RX de l'électrode «  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$  » (première décharge) avec celui calculé à partir du modèle de maille dans le système monoclinique, fig. III.18. La position des principaux pics de diffraction montre un assez bon accord entre le diffractogramme RX calculé et expérimental. Le diffractogramme de la phase quadratique est quant à lui très différent de celui observé expérimentalement.

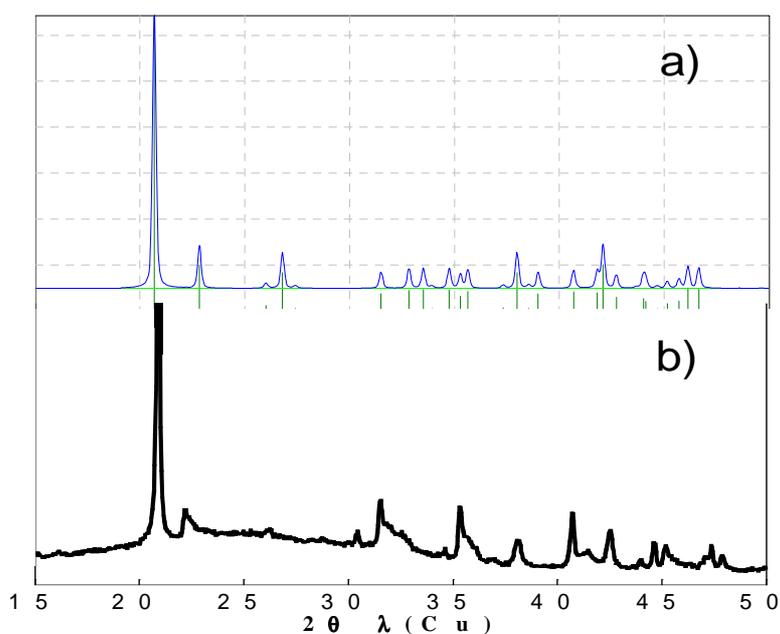


Fig. III.19 : Comparaison des diffractogrammes RX de  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$  a) théorique b) expérimentaux

Les paramètres cristallographiques correspondant à la structure  $D_{4h}$ - $Li_2NiP_2$  « calculée » apparaissent dans le tableau III.2.

$Li_2NiP_2$					
Groupe d'espace	$P 2_1/c$				
Paramètres de maille	$a=8,953 \text{ \AA} ; b=5,676 \text{ \AA} ; c=5,688 \text{ \AA} ; \beta=106,6^\circ$				
Positions atomiques		Wickoff	X	Y	Z
	Ni1	2d	0,5	0	0,5
	Ni2	2a	0	0,5	0,5
	P1	4e	0,532	0,863	0,1508
	P2	4e	0,973	0,363	0,124
	Li1	4e	0,727	0,293	0,744
	Li2	4e	0,775	0,796	0,546

Tableau III.2 : Paramètres cristallographiques calculés de la phase  $Li_2NiP_2$  monoclinique

**Fin de décharge, 0V** : A la fin de la décharge, des particules nanométriques de nickel, de l'ordre de 5nm, ont été observées, fig. III.20 par METHR. Ces particules sont enrobées d'une couche épaisse de polymère, formée pendant la décharge de la batterie probablement par réduction de l'électrolyte à bas potentiel. Contrairement aux analyses DRX, les réflexions correspondant à  $Li_3P$  ne sont pas observées. L'observation montre que la couche disparaît sous le faisceau d'électrons en entraînant une partie de  $Li_3P$ .

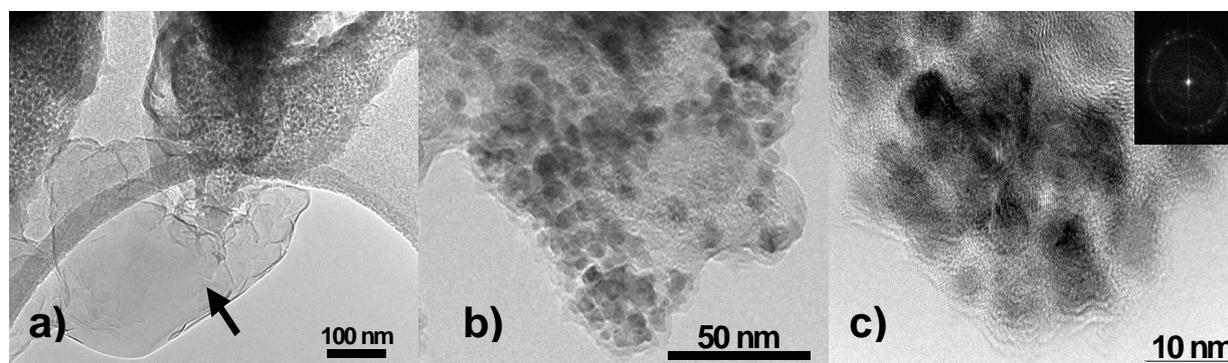


Fig. III.20 : Micrographies d'une électrode de  $NiP_2$ -HT déchargée à 0V : (a) couche de polymère (flèche noire), (b,c) nanoparticules de nickel avec le cliché de diffraction électronique

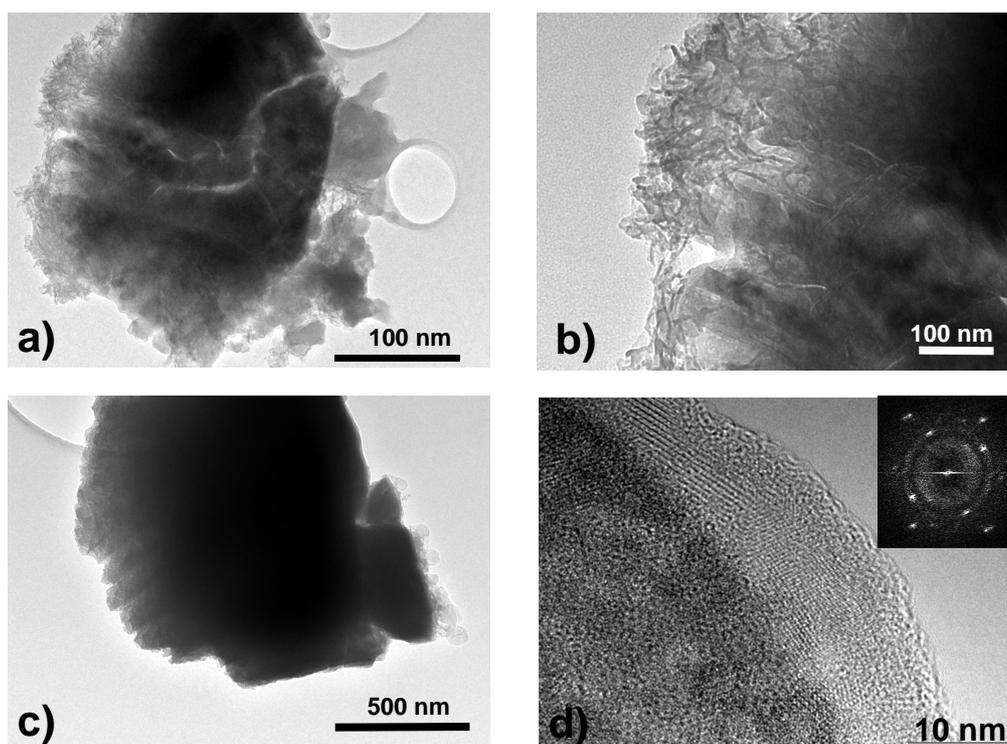


Fig. III.21 : Micrographies d'une électrode de  $\text{NiP}_2\text{-HT}$  chargée à 2V : (a) agglomérats entourés par une couche de polymère, (b) image agrandie, (c) image à faible agrandissement, (d) image haute résolution de  $\text{NiP}_2\text{-HT}$  avec le cliché de diffraction électronique associé

**Fin de charge** : Les images de microscopie à la fin de la charge de la batterie à 2V, fig. III.21, montrent des agglomérats, entourés ou pas d'une couche de polymère, amorphes au cœur et cristallisés sur la partie extérieure, fig. III.21d. La diffraction des électrons sur la partie cristallisée a montré des distances inter-réticulaires en accord avec la maille monoclinique de  $\text{NiP}_2$ .

Les images de METHR collectées sur des électrodes de  $\text{NiP}_2\text{-BM}$  ont montré également la formation de  $\text{Ni}^\circ$  en fin de décharge et une électrode rechargée à 2V constituée d'agglomérats de nanoparticules amorphes.

L'étude combinée METHR - calculs théoriques du mécanisme de  $\text{NiP}_2\text{-HT}$ , a permis d'identifier partiellement la structure cristalline de la phase intermédiaire  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$  et de confirmer la formation de nanoparticules de nickel en fin de la décharge. Au cours de la charge, on observe une électrode amorphe. Malgré la « puissance » de la technique METHR, l'information obtenue reste locale et la nature de l'électrode en fin de charge reste à définir. Etant donné que la réaction vers  $(2\text{Li}_3\text{P} + \text{Ni}^\circ)$  n'est pas totale en première décharge, on peut supposer que les grains identifiés comme  $\text{NiP}_2$  en fin de charge, sont des grains non réagis. Pour avoir plus d'information sur le mécanisme redox de ce système nous avons entrepris une

étude par RMN de  $^{31}\text{P}$  dans le but de mieux identifier le mécanisme, et d'essayer de caractériser l'électrode chargée à 2V.

### 3.5) Etude par résonance magnétique nucléaire de $^{31}\text{P}$ (RMN)

Cette étude a été menée en collaboration avec M. Ménétrier et E. Bekaert de l'IMCB Bordeaux dans le cadre du réseau ALISTORE.

Plusieurs batteries  $\text{NiP}_2\text{-HT/Li}$  ont été préparées, cyclées à un régime de C/10 et arrêtées à une profondeur de charge/décharge souhaitée pour l'analyse de l'électrode. Les batteries expérimentales ont été ensuite envoyées à l'IMCB ce qui signifie que les électrodes analysées sont relaxées. Le matériau d'électrode a été récupéré sur place, dans certain cas lavé à DMC (diméthyle carbonate) pour enlever les traces de sel  $\text{LiPF}_6$ , puis mélangé avec  $\text{SiO}_2$  pour assurer le remplissage complet du porte-échantillon avant l'introduction dans le rotor. Etant donné qu'aucun chevauchement des pics du sel  $\text{LiPF}_6$  et des phases formées en cyclage n'intervenait, ce lavage a ensuite été supprimé. Plus de détails sur l'appareillage, l'enregistrement et l'ajustement des spectres sont donnés dans la partie expérimentale et en Annexe E.

Rappelons qu'une étude préalable d'une dizaine de PET a été menée pour mieux comprendre les déplacements chimiques de ces matériaux en fonction de leurs propriétés magnétiques et structures électroniques. Le paramagnétisme de la forme cubique a pour conséquence de rendre l'échantillon « invisible » par RMN de  $^{31}\text{P}$ , alors que la forme monoclinique (diamagnétique) a une signature RMN parfaitement identifiée [p. 27-28, 50].

Les spectres RMN de  $^{31}\text{P}$  du matériau de départ  $\text{NiP}_2\text{-HT}$  et les échantillons obtenus en différents points caractéristiques du premier cycle électrochimique sont montrés sur la fig.III.23.

**NiP<sub>2</sub>**: Le temps de relaxation, très long, du signal RMN de  $\text{NiP}_2$  ainsi que le déplacement chimique de +185ppm, sont caractéristiques d'un composé diamagnétique [101] et en accord avec l'unique site occupé par l'atome de phosphore dans la structure monoclinique. Un signal à +460ppm est également observé correspondant à une impureté non identifiée, fig. III.23a.

**Li<sub>3</sub>P**: Avant d'étudier les échantillons  $\text{Li}_x\text{NiP}_2$ , nous avons préparé  $\text{Li}_3\text{P}$  par mécanosynthèse et étudié par RMN.  $\text{Li}_3\text{P}$  cristallise dans le système hexagonal, groupe d'espace  $P6/mmm$ , avec les paramètres de maille :  $a = 4,394 \text{ \AA}$  et  $c = 7,581 \text{ \AA}$ , [p. 32]. La structure est constituée de couches alternatives de Li et de  $\text{Li}_2\text{P}$ . Dans cette structure les atomes de phosphore occupent seulement une position cristallographique. Le spectre RMN MAS de  $^{31}\text{P}$ , montré sur

la fig.III.22, est caractérisé par un signal à -278 ppm, en bon accord avec les résultats récemment rapportés dans la littérature [113]. Des signaux d'impuretés dans la gamme de 0 à 100 ppm sont observés correspondant à des phosphates et à d'autres impuretés non identifiées. Un large épaulement à droite du signal de  $\text{Li}_3\text{P}$  est observé ce qui est souvent associé aux composés structurellement désordonnés, ce qui est attendu étant donné la méthode de préparation. Rappelons ici la forte réactivité de  $\text{Li}_3\text{P}$  à l'air pouvait être à l'origine de la présence d'impuretés.

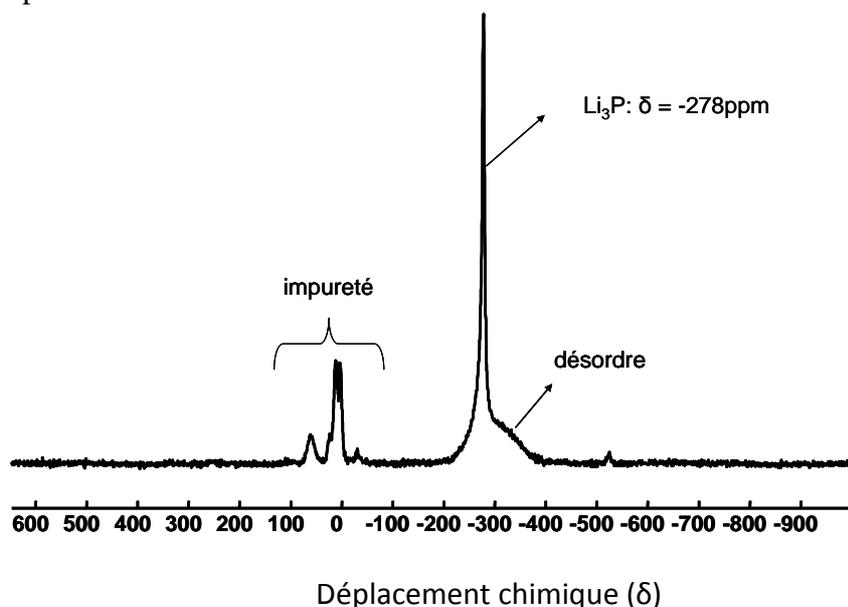


Fig. III.22 : Spectre RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  de  $\text{Li}_3\text{P}$  obtenu par mécanosynthèse

L'étude RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  a été réalisée sur les échantillons obtenus à différentes étapes de la charge et décharge sur la fenêtre de potentiel [0-2V], indiqués sur la figure III.23.  **$\text{Li}_2\text{NiP}_2$**  : Nous avons montré, pendant l'étude par DRX *in-situ*, la formation d'un composé de stoechiométrie  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$  en première décharge. Le signal RMN MAS  $^{31}\text{P}$ , de l'échantillon correspondant, indique clairement, à -185ppm, des traces de  $\text{NiP}_2$  de départ, non réagi, fig. III.23b. En raison de son temps de relaxation très long, la quantité de  $\text{NiP}_2$ , reportée dans le tableau III.3, est légèrement sous-estimée dans cette expérience. Le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  se compose d'un signal complexe, avec une décomposition en différentes composantes, de type Gaussien, qui s'étendent de 100 à 200 ppm montrées sur la figure III.23b'. Les largeurs des raies apparaissent différentes, suggérant différents environnements des atomes de phosphore.

Comme discuté auparavant, [p. 81], la structure cristalline modélisée pour  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$  est monoclinique, dans le groupe d'espace  $P 2_1/c$ . Les calculs de densité d'états au niveau de Fermi (DOS), effectués par M.-L. Doublet, ont montré un comportement de semi-métal avec un gap indirect [112]. La structure cristallographique modélisée montre deux sites de

phosphore donc deux signaux RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  devraient être observés avec des déplacements modérés. Les signaux expérimentaux semblent montrer que le composé formé dans la cellule électrochimique n'est pas exactement celui proposé par le calcul. Notons ici, qu'un simple désordre interfeuillet (suggéré par la forme des pics de Bragg sur le diffractogramme correspondant, fig. III.19) suffirait à rendre plus complexe le signal observé.

**$x=3$**  : Lors de la décharge à  $x=3$ , fig. III.23c, on observe l'apparition d'un signal correspondant à  $\text{Li}_3\text{P}$ . Ce dernier s'ajoute à ceux de  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$  et  $\text{NiP}_2$  de départ. Ceci prouve que la réaction biphasée de transformation de la phase  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$  en  $\text{Li}_3\text{P}$  et Ni métallique est partielle à ce stade.

**$x=5,8$**  : Lors de la décharge à 0V (5,8 Li), fig. III.23d, le signal correspondant à  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$  a disparu, et le seul signal RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  est celui de  $\text{Li}_3\text{P}$ , montrant une conversion complète. On observe également un multiplet de couplage J caractéristique des traces de sel de  $\text{PF}_6^-$  de l'électrolyte.

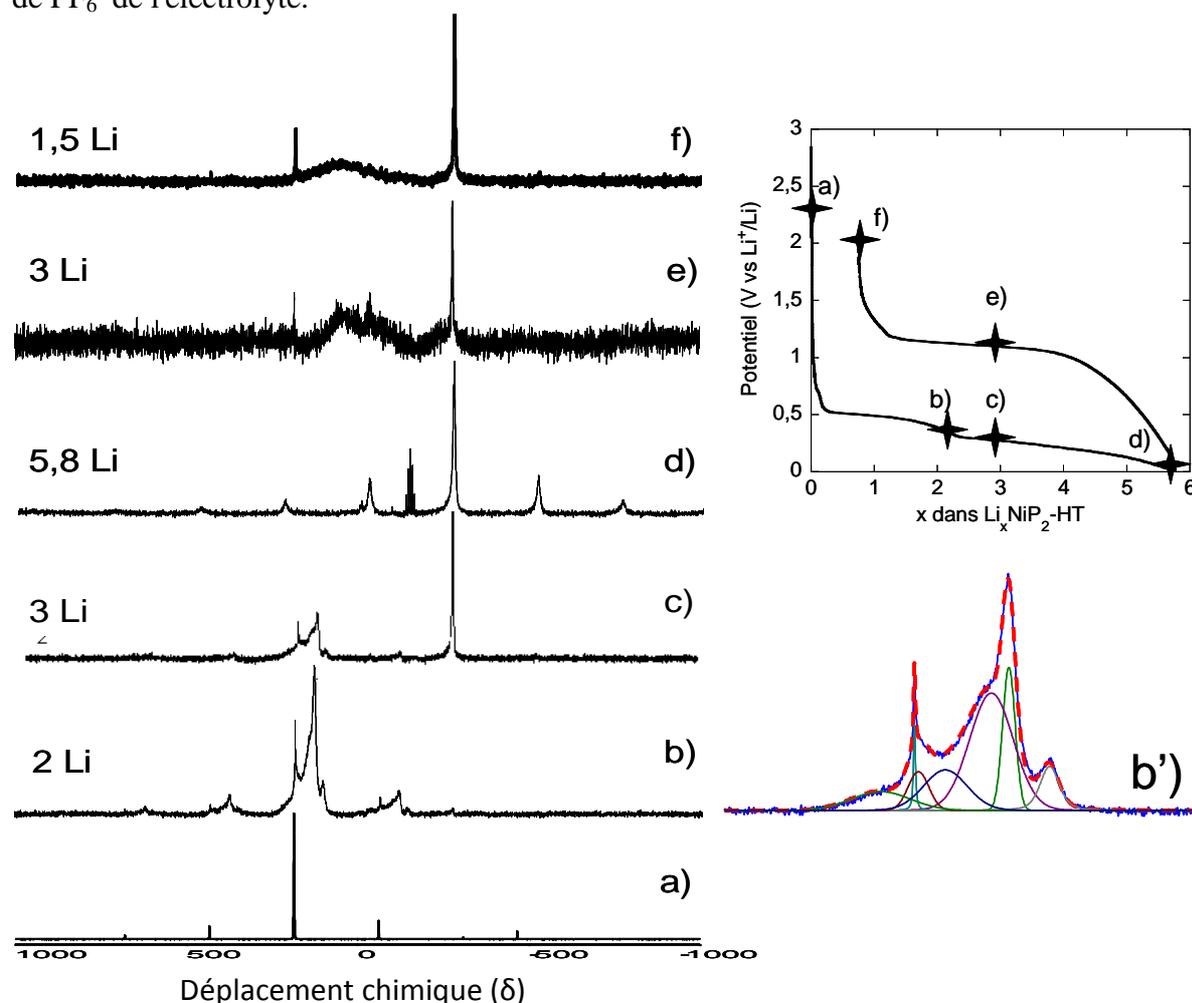


Fig. III.23 : Spectres RMN de  $^{31}\text{P}$  enregistrés ex-situ de : a)  $\text{NiP}_2\text{-HT}$ , b)  $\text{NiP}_2\text{-HT}+2\text{ Li}$ , b') agrandissement de (b), c)  $\text{NiP}_2\text{-HT}+3\text{ Li}$ , d)  $\text{NiP}_2\text{-HT}+5,8\text{ Li}$  (fin de décharge), e)  $\text{NiP}_2\text{-HT}+3\text{ Li}$  (mi-charge) et f)  $\text{NiP}_2\text{-HT}+1,5\text{ Li}$  (fin de charge)

Le signal de  $\text{Li}_3\text{P}$ , très majoritaire dans cet échantillon, montre plus de bandes de rotation que celui de la référence  $\text{Li}_3\text{P}$  obtenu par mécanosynthèse. Ceci est probablement à corrélérer aux interactions dipolaires de  $\text{Li}_3\text{P}$  avec les particules superparamagnétiques de nickel [p. 77]. Le signal de  $\text{Li}_3\text{P}$  dans l'échantillon à  $x=3$  Li est moins élargi par rapport à celui à  $x=5,8$  Li, en accord avec le plus faible rapport  $\text{Li}_3\text{P}/(\text{Ni}, \text{Li}_2\text{NiP}_2)$  du premier échantillon par rapport au second.

**Moitié de charge** : Sur le spectre enregistré à la mi-charge à 1,15V, fig. III.23e, on observe un signal très large et toujours la présence de  $\text{Li}_3\text{P}$ , ainsi qu'une trace de  $\text{NiP}_2$  de départ. (Rappelons que les analyses RMN sont effectuées *ex-situ* sur des batteries différentes)

**Fin de charge** : En fin de charge à 2,0V, fig. III.23f, on observe un spectre assez semblable au précédent, large et légèrement plus haut en déplacement chimique et quelques traces de  $\text{Li}_3\text{P}$  et de  $\text{NiP}_2$  de départ. On en conclut que  $\text{Li}_3\text{P}$  n'a pas complètement réagi en charge. Notons que la forme du signal de  $\text{Li}_3\text{P}$  n'est plus affectée par la présence de particules superparamagnétiques de Ni. Le composé formé en fin de charge est totalement différent de celui de  $\text{NiP}_2$  de départ. Son signal très large est à corrélérer à un désordre cristallographique et/ou aux propriétés magnétiques.

RMN	$\text{Li}_3\text{P}$	$\text{NiP}_2$	$\text{NiP}_2$ +2 Li	$\text{NiP}_2$ +3 Li	$\text{NiP}_2$ +5,8 Li	1,1V mi-charge	2V charge
$^{31}\text{P}$ (ppm)	-278	+185	$\varepsilon\varepsilon\text{Li}_3\text{P}$ +100,+120,+140	$\text{Li}_3\text{P}$ (+100,+120,+140)	-280  +146( $\text{PF}_6^-$ ) $\varepsilon\varepsilon\text{NiP}_2$	$\varepsilon\varepsilon\text{Li}_3\text{P}$ -50  $\varepsilon\varepsilon\text{NiP}_2$	$\varepsilon\varepsilon\text{Li}_3\text{P}$ +50  $\varepsilon\varepsilon\text{NiP}_2$

Tableau III.3 : Déplacements chimiques des différentes composantes des spectres RMN  $^{31}\text{P}$  obtenus à partir des échantillons prélevés au cours du premier cycle électrochimique

La résonance magnétique nucléaire du  $^{31}\text{P}$  nous a permis de montrer que i) dans la structure de la phase intermédiaire  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$  les atomes de phosphore occupent au moins deux sites, ii) que la réaction biphasée (1) est bien  $\text{NiP}_2 + 2 \text{Li} \rightarrow \text{Li}_2\text{NiP}_2$ , que la réaction biphasée (2) est bien une conversion  $\text{Li}_2\text{NiP}_2 \rightarrow \text{Li}_3\text{P} + \text{Ni}$  et que iii) le matériau en fin de charge est différent du matériau de départ.

### 3.6) Etude par absorption des rayons X (XANES)

L'étude des phases formées au cours du cycle électrochimique de  $\text{NiP}_2\text{-HT/Li}$  par XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) sera présentée d'une manière succincte dans ce travail. Les détails d'enregistrement des données et de traitement sont reportés dans la partie expérimentale et Annexe G.

Les échantillons ont été préparés dans les mêmes conditions que ceux pour l'étude par RMN, fig. III.24. Les électrodes ont été récupérées sous atmosphère d'argon et introduites dans des tubes en silice, scellées sous vide et conditionnées pour le transport à Villigen (Suisse) et à Daresbury (Angleterre). Avant l'analyse, les échantillons ont été déposés sur un porte-échantillon hermétiquement fermé sous argon pour l'analyse en fluorescence au seuil K du phosphore, et sous forme de pastilles pour l'analyse en transmission au seuil K du nickel.

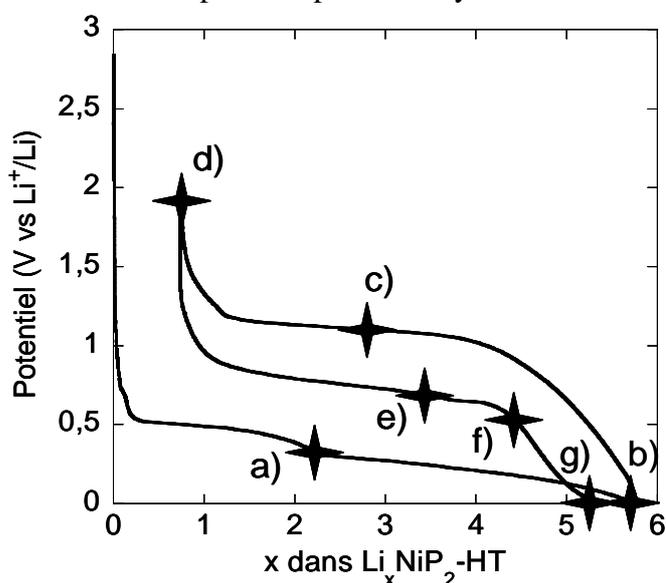


Fig. III.24 : Position des points caractéristiques sur la courbe galvanostatique, analysés par XANES

L'étude XANES au seuil K du phosphore et nickel a été réalisée dans le but de suivre l'évolution du degré d'oxydation de ces éléments en raison des transferts électroniques impliqués lors du cycle électrochimique. Nous avons enregistré également les spectres d'absorption X du matériau de départ, du phosphore rouge, du nickel et du  $\text{Li}_3\text{P}$  préparé par voie « haute température » ( $\text{Li}_3\text{P-HT}$ ), pour s'en servir comme référence dans cette étude.

La fig. III.25 compare les spectres expérimentaux de  $\text{NiP}_2$  au seuil K du phosphore et du nickel aux densités d'état partielles projetées sur les états p de nickel et p de phosphore, calculées par la méthode DFT (Density Functional Theory). Le calcul couvre la bande de

conduction de 0 à 12eV. Ce sont les premiers états vides, accessibles par symétrie lors de la transition d'un électron à partir du niveau 1s au seuil K. L'origine de l'échelle de l'énergie a été choisie au niveau de Fermi. Les spectres expérimentaux ont été ramenés à cette échelle par soustraction de 8333eV pour le spectre au seuil K de Ni et 2149eV pour celui au seuil K de P.

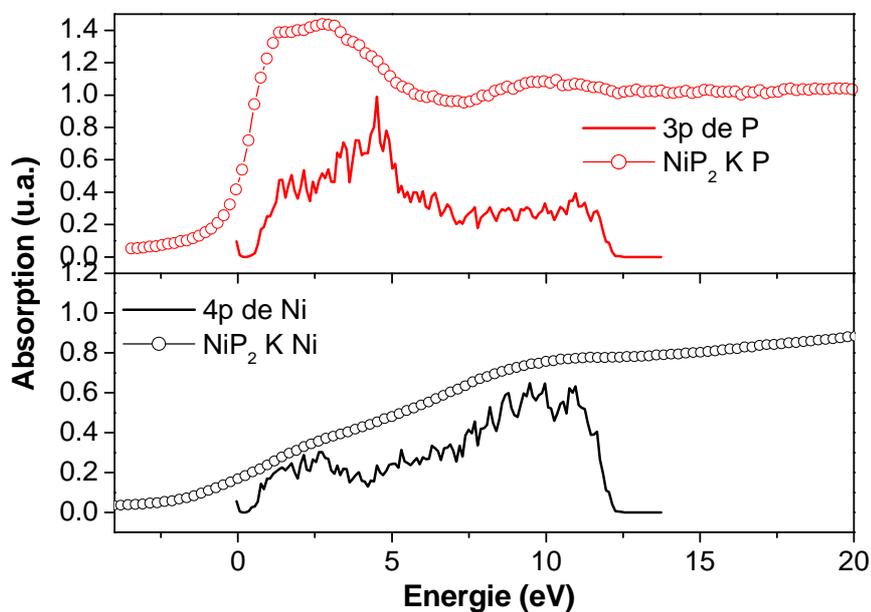


Fig. III.25 : Superposition des spectres XANES de  $\text{NiP}_2$  aux seuils K de P et de Ni avec les densités d'état partielles Ni 4p et P 3p, calculées par la méthode DFT

Le spectre d'absorption au seuil K de Ni présente un épaulement dans la montée du seuil d'absorption à environ 2eV au dessus du niveau de Fermi. Cet épaulement reflète les transitions de l'état 1s vers les premiers états vides du bas de la bande de conduction qui est constitué majoritairement par des orbitales 3d du métal. Cette transition est permise par l'effet de l'hybridation des orbitales d avec des orbitales p du nickel et du phosphore. L'absorption à environ 10eV au dessus du niveau de Fermi, correspond à une transition du niveau 1s vers des états à caractère Ni 4p plus dominant, en accord avec la plus forte densité d'état de la bande 4p de nickel à cette énergie.

Le spectre d'absorption au seuil K du phosphore présente une structure plus complexe. On peut distinguer quatre pics d'absorption (A, B, C, D) vers des bandes avec un caractère 3p du phosphore. Néanmoins, on observe une évolution du caractère des bandes en faisant référence à la densité d'état projetée. Dans le cas du premier pic d'absorption A (1,3eV), les orbitales 3p du phosphore sont hybridées avec les 3d et les 4p du nickel, le pic B (2,7eV) correspond à une transition de la bande 1s vers une bande 3p du phosphore, hybridée avec les 4p du nickel. Le pic C (4,3eV) reflète une transition vers une bande essentiellement P 3p qui

ne semble pas avoir d'équivalent dans la densité d'états du métal. Il pourrait s'agir d'une bande d'états antiliants formée par des liaisons P-P. Le pic d'absorption à plus haute énergie D (9,5eV) concorde avec une transition vers les états hybridés 3p de phosphore et 4p de nickel majoritaires.

Le premier point analysé (a) correspond à la fin de la transformation  $\text{NiP}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{NiP}_2$ . Les spectres au seuil K de phosphore et nickel sont présentés sur la fig. III.26 avec les spectres correspondants du matériau de départ. On observe une forte différence dans l'allure des deux spectres au seuil K de phosphore, fig. III.26a, avec une diminution de l'intensité des pics d'absorption A, B et C, au profit d'une augmentation d'absorption du pic D aux environs de 10eV et l'apparition d'un nouveau pic à 5eV, ce qui peut être relié avec les changements structuraux du matériau de départ. Cette forme du spectre est très particulière à ce point du cycle électrochimique et n'est plus observé dans la suite, ce qui est en accord avec les DRX qui ne montraient la formation de  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$  qu'en première décharge.

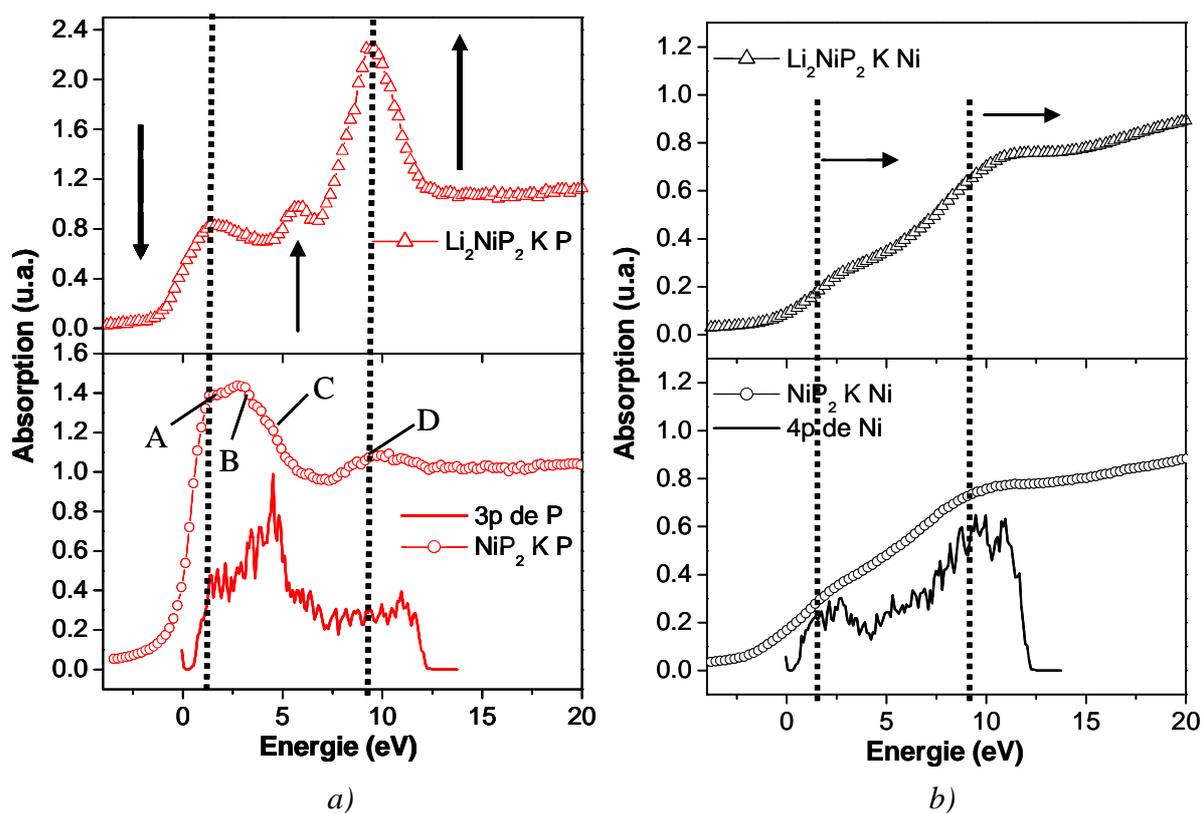


Fig. III.26 : Spectres d'absorption X a) au seuil K du P du  $\text{NiP}_2$  et de la phase  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$  et b) au seuil K du Ni de  $\text{NiP}_2$  et de la phase  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$

Le spectre au seuil K de nickel montre des changements de profil plus faibles, avec un léger déplacement de l'épaule et du seuil d'absorption vers les hautes énergies pour

$\text{Li}_2\text{NiP}_2$ . Cette observation pourrait correspondre à une légère oxydation du métal pour un environnement cristallographique pratiquement inchangé.

Les spectres d'absorption X enregistrés en fin de première et deuxième décharge au seuil K de phosphore et de nickel sont présentés sur la fig. III.27-I. La comparaison avec le spectre de  $\text{Li}_3\text{P-HT}$  au seuil K du phosphore, pris comme référence, sur la fig. III.27-Ia, montre une très forte similarité entre ces trois spectres confirmant la formation de  $\text{Li}_3\text{P}$  en fin de la décharge. Les pics d'absorption caractéristiques sont à 2149,8eV, 2151,6eV et 2152,6eV.

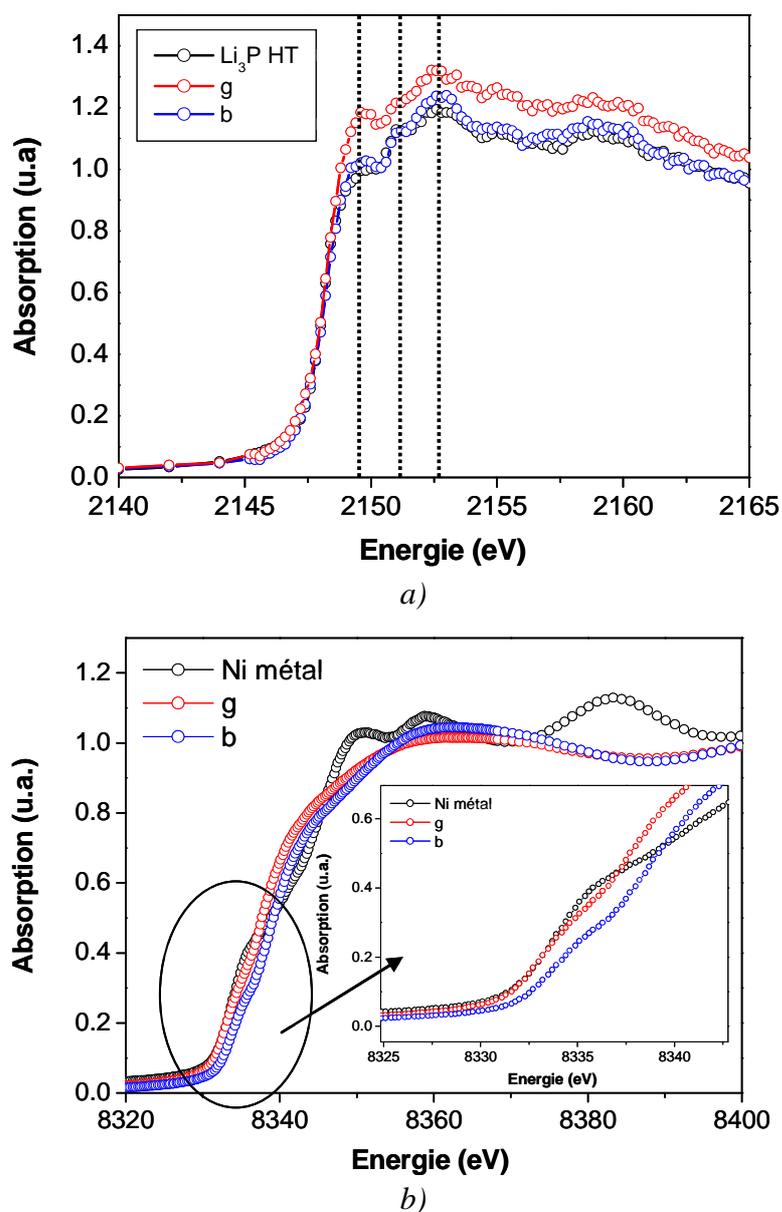


Fig. III.27-I : Spectre d'absorption en fin de première et deuxième décharge a) au seuil K du phosphore et b) au seuil K du nickel ;(voir fig. III.24 pour les points sondés)

Les spectres au seuil K du nickel, présentés sur la fig. III.27-Ib, en fin de première et deuxième décharge, devraient s'approcher de celui de nickel métallique, dans l'hypothèse d'une conversion de  $\text{NiP}_2$  en  $\text{Li}_3\text{P}$  et particules de nickel. Toutefois, ces spectres sont très différents de celui du nickel massif. Une interprétation possible repose sur le fait que les nanoparticules de nickel (identifiées en MET et magnétisme) sont de petits clusters métalliques avec un nombre d'atomes de surface très important en interaction avec la matrice de  $\text{Li}_3\text{P}$ . Des résultats similaires ont été observés dans l'étude de mécanisme électrochimique par absorption X de la batterie  $\text{MnSb/Li}$  [114] et sur des nanoparticules de cobalt [115]. Dans le dernier cas, les auteurs décrivent les spectres d'absorption au seuil K de cobalt pour des particules de taille de 3, 5 et 12nm. L'augmentation de la taille des particules provoque l'apparition plus nette de l'épaule très caractéristique du cobalt. Par contre, ils observent des spectres très différents du spectre du cobalt massif et donnent une explication liée au grand nombre d'atome de surface. Nous avons estimé le pourcentage d'atomes de surface en nous basant sur le modèle proposé par van Hardeveld et F. Hartog [116] et les données expérimentales. Ces auteurs reportent que le polyèdre qui se rapproche de plus d'une particule sphérique tout en préservant un arrangement cubique-face-centré des atomes, ce qui est le cas de nickel métallique, est l'octaèdre tronqué. La taille des particules que nous observons par HRTEM est de 5nm de diamètre. Nous avons associé cette valeur à la hauteur de l'octaèdre tronqué (~20 atomes de nickel) et nous avons ensuite calculé la longueur d'une arête en nombre d'atomes (~6 atomes de nickel). Cette modélisation aboutit à 44% d'atome de nickel en surface. Ce fort pourcentage pourrait expliquer la différence de spectres au seuil K de Ni observée entre le nickel massif et l'échantillon de fin de décharge.

L'intensité et la position de l'épaule se rapprochent de ceux observés pour le nickel massif (8333eV) pour l'échantillon en fin de deuxième décharge ce qui peut être relié avec une augmentation de la taille des particules lors de la deuxième décharge.

Les spectres d'absorption au seuil K de P et les dérivées ( $d\mu/dE$ ) correspondantes sur la fig. III.27-IIa, b, montrent un déplacement du seuil d'absorption (environs 1eV, Tableau III.4) vers des énergies plus faibles lors de la première décharge de la batterie (points a et b). Le déplacement vers les basses énergies correspond à une augmentation de charge négative sur le phosphore et/ou à un changement structural qui peut conduire à une toute nouvelle structure de bande, démontrant ainsi que l'atome de phosphore est impliqué dans la réaction redox lors du cycle électrochimique. Pendant la charge de la batterie, de point b à d fig. III.27-IIa, l'énergie du seuil d'absorption augmente de 0,5eV ce qui correspond à une diminution de la charge négative sur le phosphore. L'énergie du seuil d'absorption du phosphore diminue de

nouveau en énergie pendant la deuxième décharge de la batterie NiP<sub>2</sub>-HT/Li. Ces observations sont cohérentes avec la formation de Li<sub>3</sub>P en fin de première et deuxième décharge.

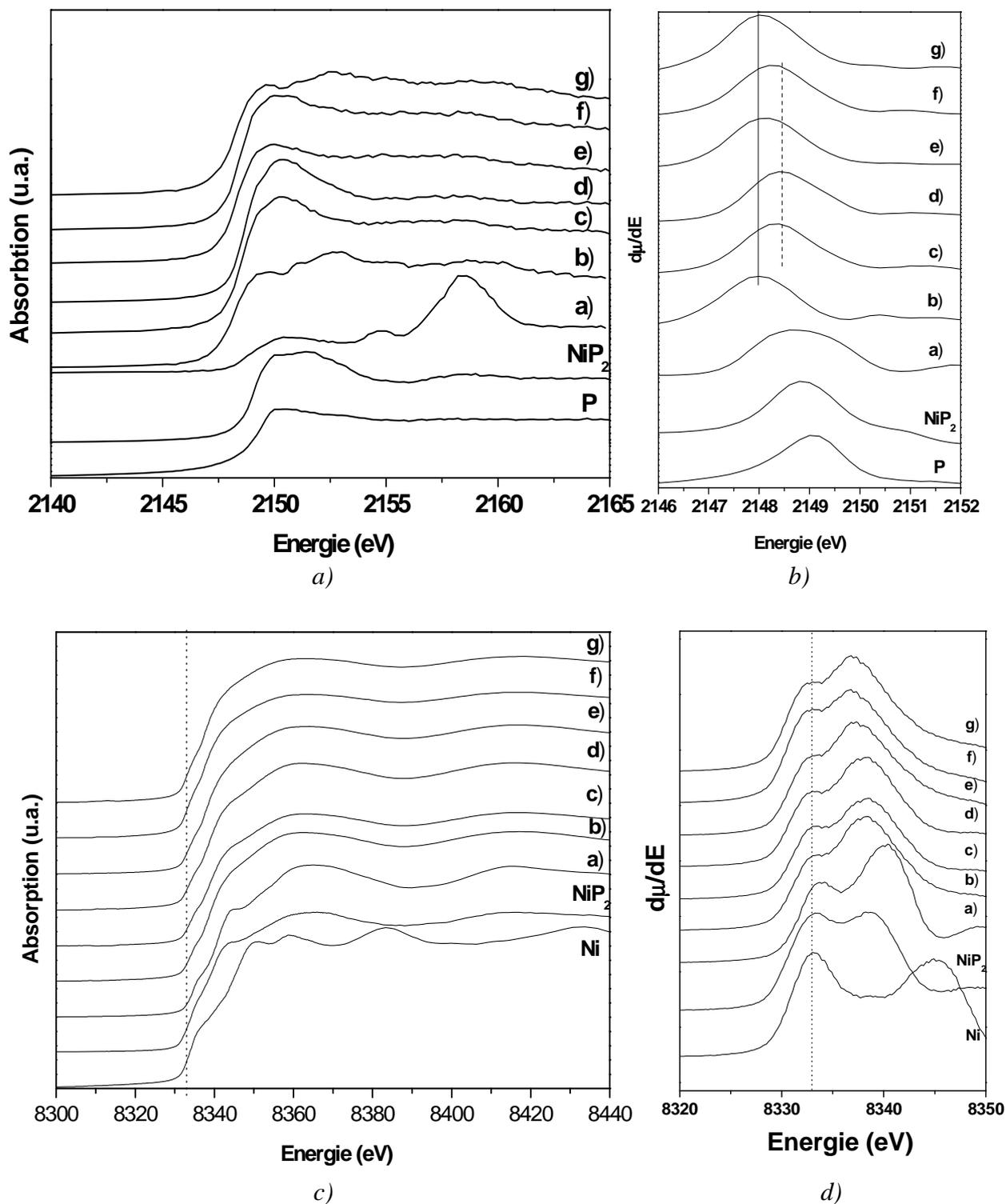


Fig. III.27-II : Spectres XANES et les dérivées ( $d\mu/dE$ ) correspondantes a, b) au seuil K du phosphore et c, d) au seuil K du nickel

Echantillon	Seuil K de P (eV)	Seuil K de Ni (eV)
P	2149	-
Ni	-	8333 / 8345,3
Li <sub>3</sub> P	2148	-
NiP <sub>2</sub>	2148,8	8333,4 / 8338,9
a	2148,7	8333,8 / 8340,2
b	2148	8333 / 8338,2
c	2148,3	8333 / 8338,1
d	2148,4	8333 / 8337,2
e	2148,1	8333 / 8336
f	2148,3	8333 / 8336,7
g	2148	8333 / 8336,8

Tableau III.4 : Position des seuils d'absorption déterminés à partir des dérivées  $d\mu/dE$

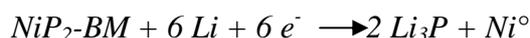
Les spectres d'absorption au seuil K de nickel et les dérivées ( $d\mu/dE$ ) présentées sur la fig. III.27-IIc, d, montrent une faible variation de la position du préseuil, et ce uniquement pendant la première décharge, point b fig. III.27-IIc. Une variation plus importante est observée au niveau du seuil d'absorption.

L'étude par absorption des rayons X nous a permis de confirmer expérimentalement que l'atome de phosphore intervient dans le transfert électronique. Le déplacement du seuil d'absorption confirme la réduction et l'oxydation du phosphore lors de la décharge et charge de la batterie. Le spectre d'absorption propre à la phase ternaire n'est plus observé lors de la décharge suivante, confirmant ainsi que la formation de Li<sub>2</sub>NiP<sub>2</sub> n'a lieu qu'en première décharge à partir du NiP<sub>2</sub> de maille monoclinique.

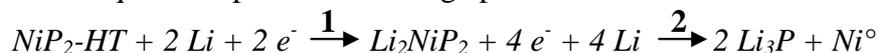
### Conclusion sur le mécanisme de NiP<sub>2</sub>-HT et NiP<sub>2</sub>-BM

L'insertion électrochimique du lithium dans les phases NiP<sub>2</sub>-HT et NiP<sub>2</sub>-BM conduit à une capacité réversible au premier cycle comprise entre 950 et 1100 mAh/g pour des électrodes sous forme de poudres sans mise en forme particulière. Le conditionnement des électrodes d'après la technologie Bellcore® et sur mousse de nickel a permis d'obtenir une meilleure cyclabilité de la batterie à des régimes élevés dans le cas de NiP<sub>2</sub>-HT.

Les deux matériaux, NiP<sub>2</sub>-HT et NiP<sub>2</sub>-BM, de même stœchiométrie et de structure différente, présentent un mécanisme vis-à-vis du lithium différent. Dans les deux cas, la réaction avec le lithium conduit à la formation de Li<sub>3</sub>P et de nanoparticules de Ni en fin de décharge. Cette réaction biphasée de conversion, généralement observée dans le cas des oxydes de métaux de transitions, est directe pour NiP<sub>2</sub>-BM. La réaction électrochimique de la première décharge peut être écrite de la manière suivante :



Avec la variété monoclinique, NiP<sub>2</sub>-HT, nous avons observé la formation d'une phase intermédiaire (non répertoriée dans la littérature) de stœchiométrie Li<sub>2</sub>NiP<sub>2</sub> pendant la première partie de décharge et sa conversion en (2 Li<sub>3</sub>P + Ni) dans la seconde partie. La réaction électrochimique de la première décharge peut être écrite de la manière suivante :



Toutes les tentatives de synthèse pour obtenir cette phase, par voie céramique ou par mécanosynthèse, ont abouti à la formation d'un mélange de phases ternaires, riches en nickel, et Li<sub>3</sub>P, ce qui laisse penser que Li<sub>2</sub>NiP<sub>2</sub> est une phase métastable et accessible uniquement par une réduction électrochimique de NiP<sub>2</sub>-HT par le lithium. A partir des calculs et de la METHR nous avons proposé un arrangement structural pour cette phase ternaire, déduit de la structure de NiP<sub>2</sub> de départ.

En fin de décharge, les mesures magnétiques, de RMN du <sup>31</sup>P, de METHR et de DRX ont confirmé clairement la formation de Li<sub>3</sub>P et Ni<sup>0</sup> à partir de NiP<sub>2</sub>-HT et NiP<sub>2</sub>-BM. En faisant abstraction de l'étape intermédiaire observée pour NiP<sub>2</sub>-HT, l'électrode à 0V présente la même composition dans les deux cas. Cependant, la cyclabilité de la phase cubique s'avère moins bonne que celle de NiP<sub>2</sub>-HT. Une explication possible à ce résultat est la formation d'une couche de passivation plus importante, dans le cas de NiP<sub>2</sub>-BM, liée avec la taille des particules de matériau de départ. La surface BET de NiP<sub>2</sub>-BM est supérieure d'un facteur quatre par rapport à celle de NiP<sub>2</sub>-HT.

Les analyses par DRX et HRTEM en fin de charge des batteries NiP<sub>2</sub>-HT/Li et NiP<sub>2</sub>-BM/Li ont montré une électrode amorphe. Par contre, l'analyse par RMN de <sup>31</sup>P a montré que le spectre du matériau en fin de charge est très différent, en déplacement chimique comme en forme de pic, du matériau de départ et de tous les autres points caractérisés au cours du cycle électrochimique. Une reconstitution du matériau de départ n'est pas observée comme c'est le cas des oxydes d'éléments de transition présentant un mécanisme de conversion.

L'analyse du cycle électrochimique de NiP<sub>2</sub>-HT par XANES au seuil K de P a montré que l'atome de phosphore participe au transfert électronique lors de la réaction avec Li. Le déplacement du seuil d'absorption (K du P) pendant la charge et la décharge de la batterie est caractéristique de l'oxydation et réduction de l'atome de phosphore.

Dans la suite de l'étude sur NiP<sub>2</sub>-HT, on s'intéressera plus en détails aux performances électrochimiques pour des cyclages en fenêtre de potentiel limité, notamment sur la plage de potentiel mettant en jeu la phase Li<sub>2</sub>NiP<sub>2</sub>.

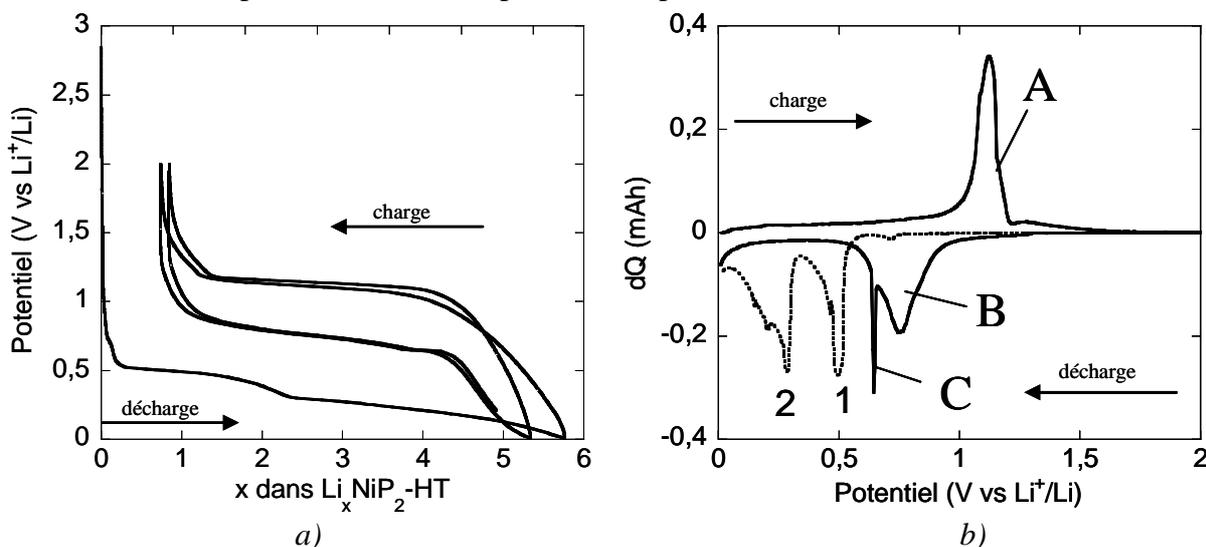
#### 4) Analyse du mécanisme électrochimique à potentiel limité

##### 4.1) Analyses électrochimiques

##### 4.1.1) Mesures galvanostatiques et potentiodynamiques

Avec comme objectif de déterminer les phénomènes limitants intervenant dans le mécanisme électrochimique de la batterie  $\text{NiP}_2\text{-HT/Li}$  de 0 à 2V, des mesures électrochimiques sur une fenêtre de potentiel limitée ont été réalisées. Deux coupures en potentiel, pendant la première décharge, ont été effectuées en faisant ainsi varier la composition de l'électrode en fin de décharge. La figure III.28a rappelle la courbe galvanostatique de la batterie  $\text{NiP}_2\text{-HT/Li}$  sur toute la fenêtre de potentiel (0-2V). Nous avons montré que l'électrode à 0V est constituée de nanoparticules de nickel dans une matrice de  $\text{Li}_3\text{P}$ . En limitant à différents potentiels la première décharge, la charge suivante est réalisée à partir d'une électrode différente.

Il est intéressant d'étudier l'évolution de la courbe en charge et décharge suivantes pour ces différentes mesures galvanostatiques étant donné les processus biphasés de conversion identifiés entre [0,5-0,31V] (1) et entre [0,31-0V] (2). Lorsque la première décharge est limitée à un potentiel supérieur à 0V, on impose que la charge suivante se fasse à partir d'une électrode composée du mélange  $\text{Li}_2\text{NiP}_2/\text{NiP}_2$  pour une coupure entre [0,5-0,31V] et  $\text{Li}_2\text{NiP}_2/\text{Li}_3\text{P}+\text{Ni}^\circ$  pour une coupure entre [0,31-0V]. On observe, pour la coupure entre [0,31-0V], l'apparition d'un deuxième plateau de potentiel en charge (fig. III.28c, e) qui traduit la mise en place d'un nouveau processus biphasé.



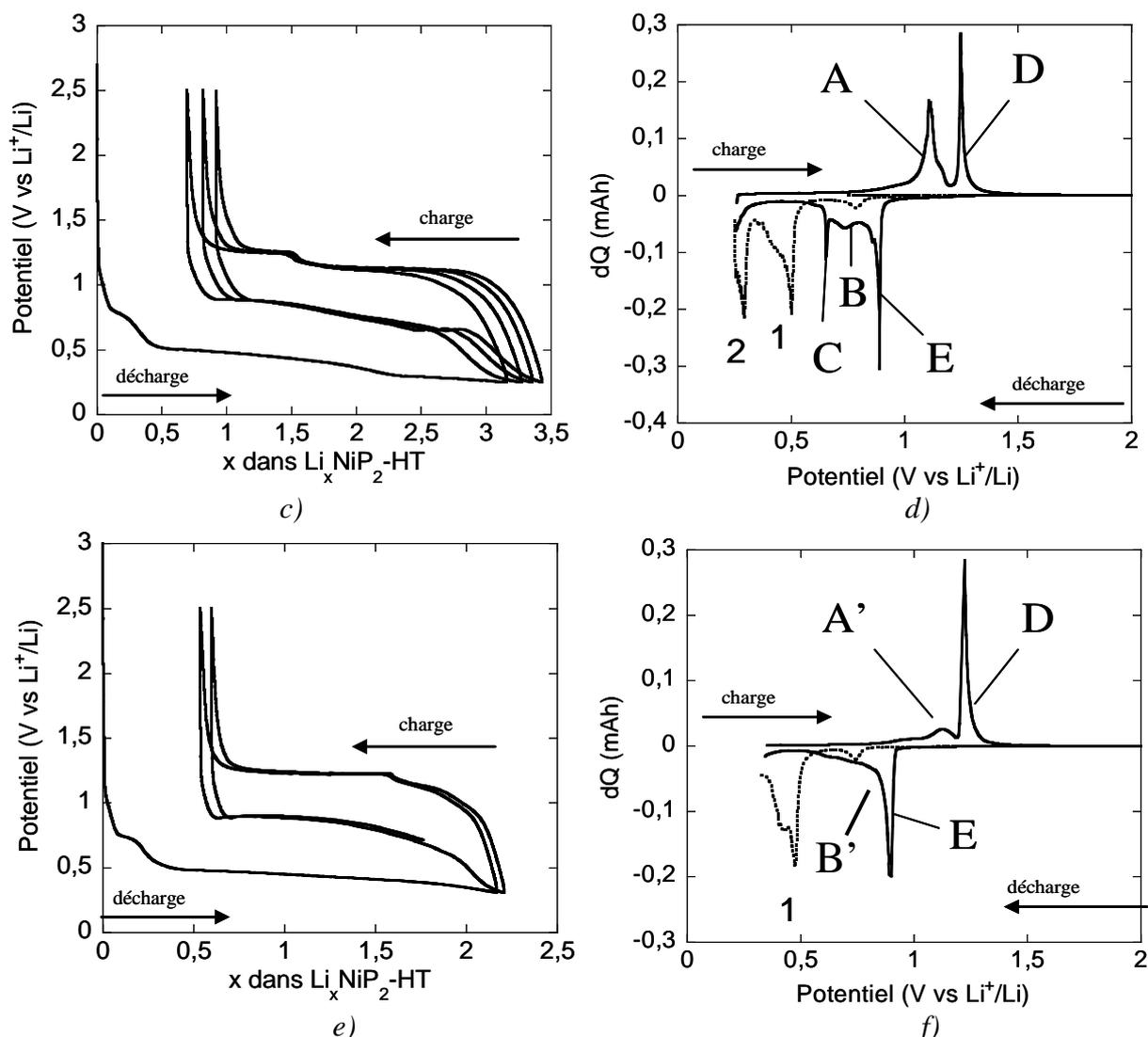


Fig. III.28 : Courbes galvanostatiques et potentiodynamiques avec une fenêtre de potentiel limitée : (a, b) 0-2V ; (c, d) 0,25-2V ; (e, f) 0,31-2V ;

Ce processus est réversible puisqu'un nouveau plateau de potentiel apparaît également en seconde décharge. Les courbes sur la fig. III.28c, e montrent l'excellente réversibilité de ce nouveau processus réactionnel.

Les courbes potentiodynamiques, fig. III.28d et f, permettent de bien visualiser ce nouveau mécanisme biphasé, par l'apparition de pics fins et intenses à 1,2V (D) en charge et à 0,85V (E) en décharge caractéristiques d'un processus biphasé impliquant nécessairement la phase ternaire  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$ . Les pics incrémentaux A (en oxydation) et B et C (en réduction) associés à la transformation réversible ( $2 \text{Li}_3\text{P} + \text{Ni} \Leftrightarrow$  phase amorphe) disparaissent complètement sur la fenêtre [0,31-2V], pour ne laisser apparaître que le couple de pics D/E, et minoritairement le couple de pics A'/B', fig. III.28d, f. Les pics D et E sont donc attribués à une réaction de biphasage ( $\text{Li}_2\text{NiP}_2 \pm \text{Li} \Leftrightarrow \text{Li}_y\text{NiP}_2$ ), tandis que le pic A' et B', larges et

faibles en intensité, de type solution solide restent à caractériser, notamment par des mesures chronoampérométriques.

#### 4.1.2) Mesures chronoampérométriques

La figure III.29a montre la courbe chronoampérométrique de la première décharge de la batterie NiP<sub>2</sub>-HT/Li limitée à 0,25V.

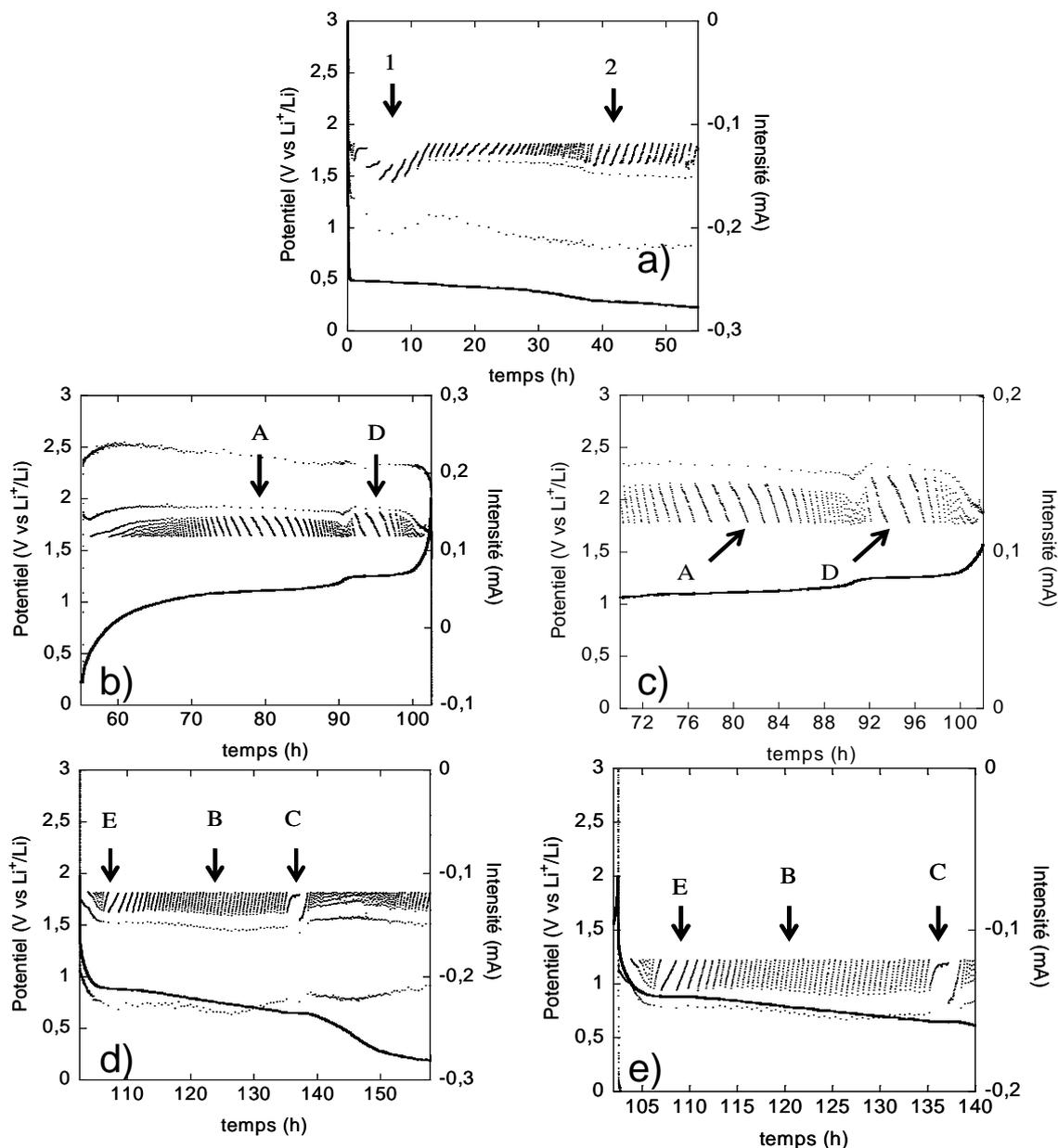


Fig. III.29 : Courbes chronoampérométriques de NiP<sub>2</sub>-HT, limitées en potentiel à 0,25V, à un régime de 10mV/h et un courant limite de 1Li<sup>+</sup>/10h ; a) la première décharge, b) première charge, c) agrandissement de la première charge (70-102h); d) deuxième décharge, e) agrandissement de la deuxième décharge (102-140h)

Dans ce cas, la variation du courant en fonction de temps, pendant la première décharge, est identique avec celle observée sur toute la fenêtre de potentiel [0-2V]. On observe les processus de biphasage (1) et (2).

Pendant la charge de la batterie, fig. III.29b, c, dans le domaine 1-1,2V le courant diminue quasi-linéairement en fonction du temps à chaque pas de potentiel (A). Une réponse en forme de cloche est observée dans cette région de potentiel associée à une réaction de biphasage avec une cinétique limitée par la diffusion dans la nouvelle phase. Dans la région 1,2-2V, la forme du retour à l'équilibre du courant en fonction du temps, pendant le processus D, associe ce dernier à un biphasage avec une cinétique limitée par la diffusion dans la nouvelle phase. La deuxième décharge de la batterie se traduit par un retour à l'équilibre du courant en fonction du temps caractéristique d'une réaction de biphasage (E). Les deux nouveaux processus observés (D, E) sont de nature biphasés et la transformation de phase est limitée par la cinétique de diffusion du lithium. Les processus suivants (B, C) ont déjà été observés dans le cas de l'analyse chronoampérométrique sur toute la fenêtre [0-2V] de potentiel et associés à une réaction plutôt de type solution solide (B) suivie d'une réaction de biphasage (C), qui correspond globalement à la transformation de l'électrode chargée amorphe vers  $2 \text{Li}_3\text{P} + \text{Ni}^\circ$ .

Dans la suite, nous allons concentrer notre étude sur le mécanisme électrochimique impliquant la phase  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$ . La figure III.30 présente les courbes chronoampérométriques de la batterie  $\text{NiP}_2\text{-HT/Li}$  limitée à 0,31V en décharge à la fin du premier processus de biphasage (1). Pendant la charge de la batterie, fig. III.30b, c, on observe que le courant atteint la valeur d'équilibre fixée dans le domaine de potentiel 0,31-1,2V. Nous avons associé ce premier phénomène à un processus de monophasage en accord avec la forme du pic A' de la courbe potentiodynamique. La forme en cloche du courant en fonction du temps, fig. III.30b, c, pour ce processus D, l'associe clairement à une réaction de biphasage dont la cinétique est limitée par la diffusion dans la nouvelle phase et ce de manière beaucoup plus claire que la mesure faite sur [0,25-2V].

Au début de la deuxième décharge, on observe sur la fig. III.30d, e, une augmentation du courant à chaque palier du potentiel traduisant la réaction de biphasage (E) qui peut être corrélée à une augmentation de la surface réactionnelle d'interphase. Le mécanisme électrochimique est de type biphasé avec phénomène de nucléation-croissance de la nouvelle phase [105]. Lors du processus (B'), on observe une stabilisation du courant à chaque pas de

potentiel et une forme du courant en fonction du temps rappelant la loi de Cothrel [Annexe A] indiquant un processus monophasé type solution solide dans la phase formée pendant le processus de biphasage précédent.

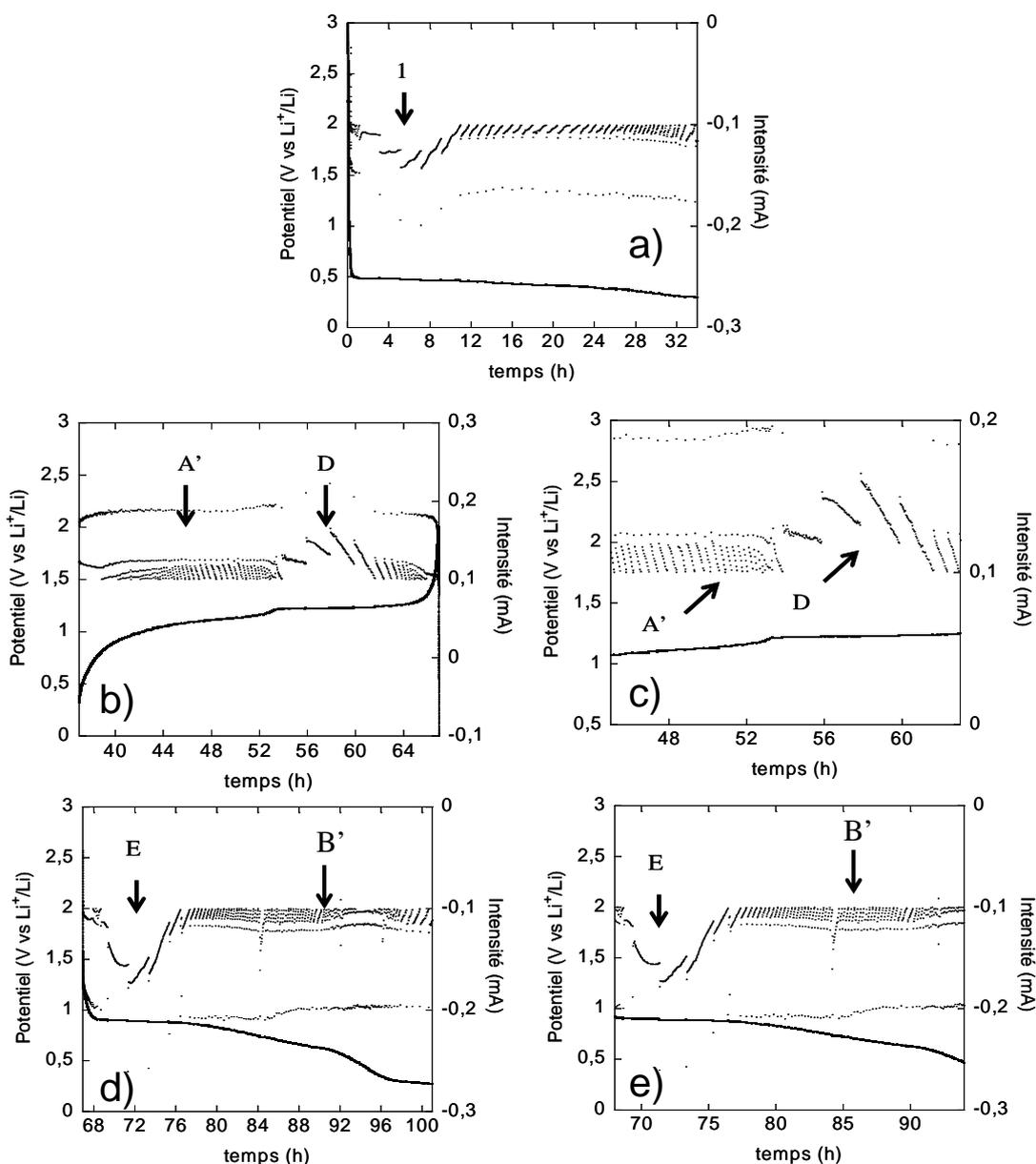


Fig. III.30 : Courbes chronoampérométriques de  $NiP_2-HT$ , limité en potentiel à  $0,31V$ , à un régime de  $10mV/h$  et un courant limite de  $1Li^+/10h$  ; a) la première décharge, b) première charge, c) agrandissement de la première charge (46-62h); d) deuxième décharge, e) agrandissement de la deuxième décharge (68-93h)

Notons que l'interprétation des mesures chronoampérométrique est toujours délicate et en effet le processus E apparaît clairement être de type biphasé avec nucléation-croissance d'une nouvelle phase sur  $[0,31-0V]$  alors qu'il apparaît plutôt biphasé et limité par la cinétique de diffusion du lithium sur  $[0,25-0V]$ .

A partir des analyses électrochimiques à potentiel imposé, nous avons montré qu'en limitant l'avancement de la réaction de conversion (2) correspondant à  $\text{Li}_2\text{NiP}_2 \rightarrow \text{Li}_3\text{P}/\text{Ni}$ , une bonne tenue de la capacité, en fonction du nombre de cycles, est obtenue (fig. III.2a). L'amélioration de la cyclabilité observée est étroitement liée à la grande réversibilité de la réaction  $\text{Li}_2\text{NiP}_2 \Leftrightarrow \text{Li}_y\text{NiP}_2$ , comparée à celle de la réaction  $2 \text{Li}_3\text{P} + \text{Ni}^\circ$ . Nous avons approfondi l'analyse électrochimique de la phase  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$  en effectuant des mesures GITT.

#### 4.1.3) Mesures galvanostatiques avec relaxation

La courbe galvanostatique en mode GITT est présentée sur la figure III.31. Les mesures ont été effectuées à un régime de  $C/20$  avec relaxation tous les 0,2 Li pendant cinq heures. Nous avons déjà observé précédemment, fig. III.11a, que dans le cas de  $\text{NiP}_2\text{-HT}$  une forte augmentation du potentiel relaxé est mesurée au début de la décharge. La différence entre le potentiel en OCV et CCV diminue lorsque le nombre de lithium insérés augmente dans l'électrode indiquant ainsi que la cinétique de la diffusion du lithium croît.

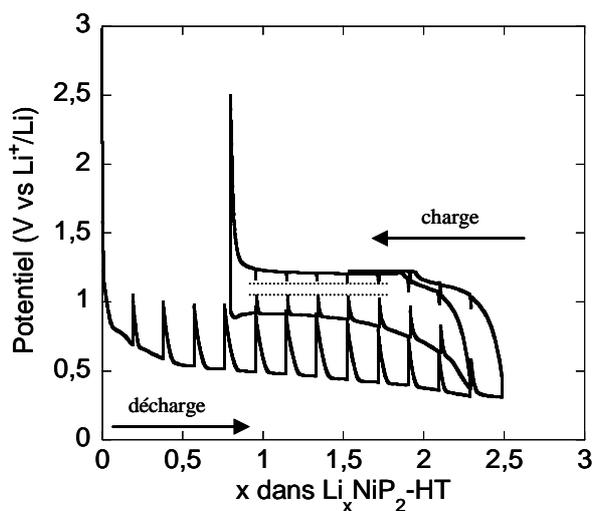


Fig. III.31 : Courbe galvanostatique en mode GITT de  $\text{NiP}_2\text{-HT}$  dans la fenêtre de potentiel 0,31-2V

Toutefois, pendant les charge et décharge suivantes de la batterie, pour un taux de lithium équivalent dans l'électrode, la différence CCV-OCV est beaucoup plus faible. Cette faible polarisation montre que les phases impliquées dans le processus biphasé, en première charge et seconde décharge, sont thermodynamiquement proches [103,117]. La différence entre les courbes OCV-OCV et CCV-CCV entre la deuxième décharge et la première charge est de 110 et 300mV, respectivement, ce qui signifie que le système atteint un état

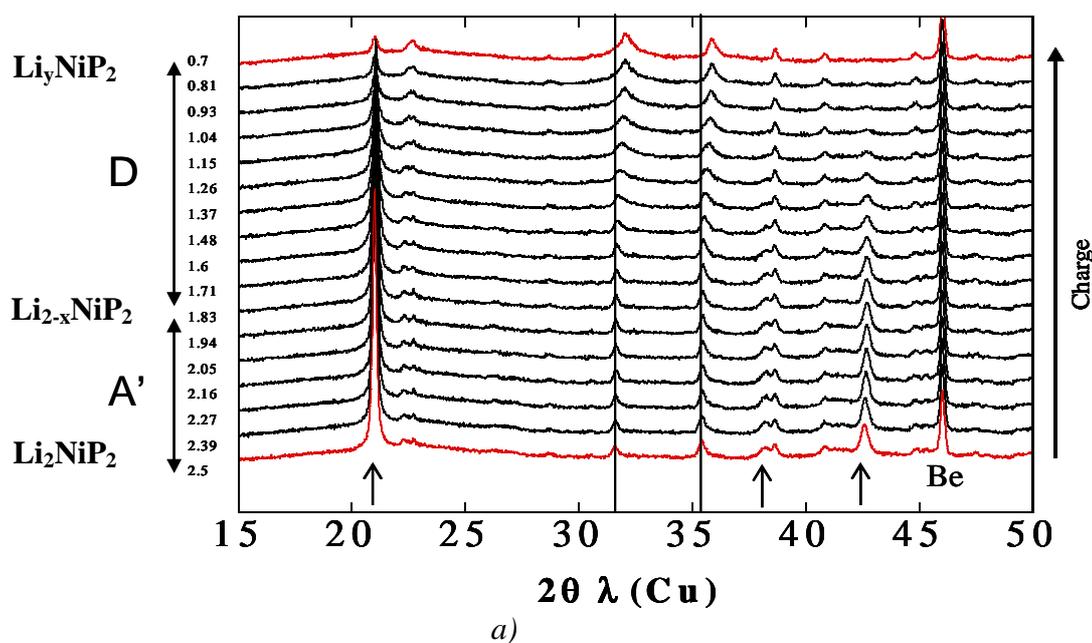
thermodynamique voisin pendant le cycle électrochimique et que l'augmentation de la polarisation en CCV est due à un effet cinétique.

Toutes ces analyses électrochimiques ont permis de mettre en évidence une nouvelle réaction biphasée, transformant de manière réversible  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$  en charge en une phase inconnue  $\text{Li}_y\text{NiP}_2$ .

Des analyses XRD in-situ ont été entreprises pour suivre l'évolution structurale de la phase ternaire  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$  lors du cyclage de la batterie sur la fenêtre de potentiel limité [0,31-2V] et pour identifier les intermédiaires réactionnels.

#### 4.2) Diffraction de rayons X in-situ sur la fenêtre de potentiel [0,31-2V]

Une série de diffractogrammes a été enregistrée, fig. III.32a, lors de la charge de la batterie après une première décharge limitée à 0,31V. Le diffractogramme de départ,  $x=2,5\text{Li}$ , correspond à celui de la phase ternaire  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$  obtenue après le processus 1. Pour une composition de l'électrode en charge de 2,5 à 1,8 Li, processus A', aucune apparition ou disparition de pics n'est observée. A partir des agrandissements sur la fig. III.32b on note un déplacement des pics de la phase  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$  vers les grands angles, notamment le pic à  $21^\circ 2\theta$  ce qui correspond à une variation des paramètres de maille de la phase  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$  lors du processus monophasé A', de type solution solide.



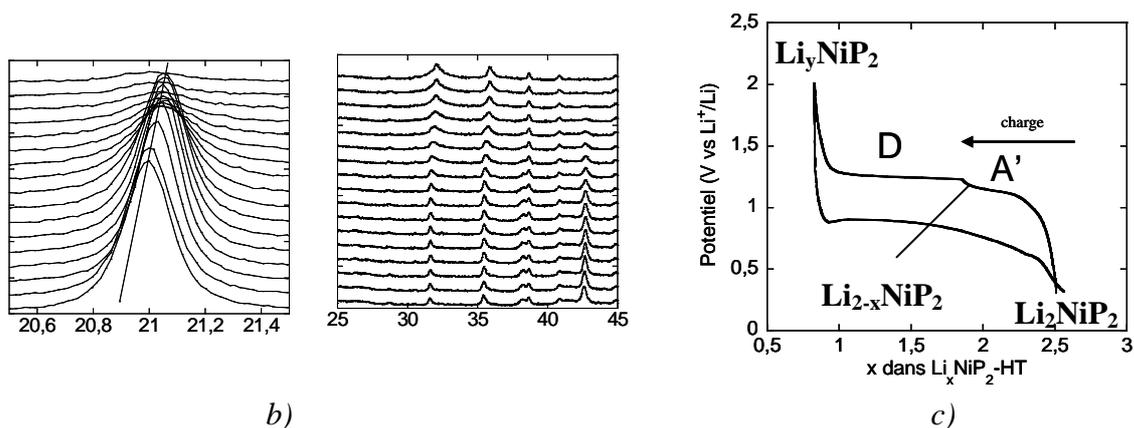
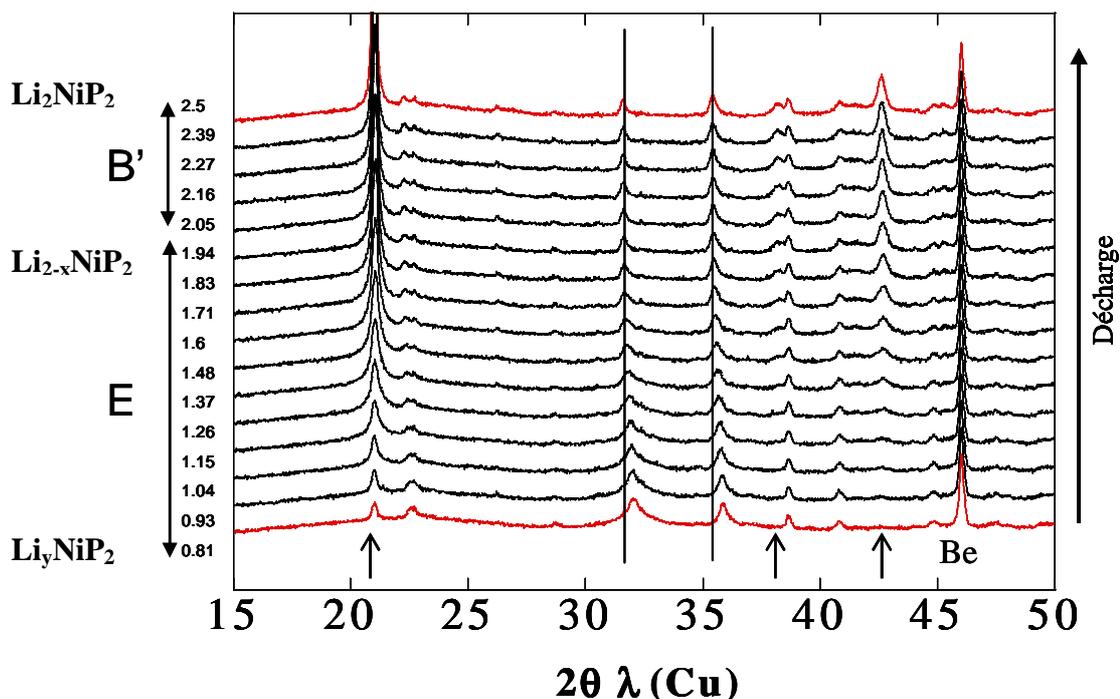


Fig. III.32 : Diffractogrammes RX in-situ en charge : (a) sur la fenêtre de potentiel [0.31-2V] ; (b) agrandissement entre  $20^\circ$ - $22^\circ$   $2\theta$  et  $25^\circ$ - $45^\circ$   $2\theta$  ; (c) la courbe galvanostatique correspondant

Les diffractogrammes correspondant à  $1,8 > x > 0,7$ , montrent une diminution progressive du pic le plus intense de la phase ternaire, à  $21^\circ$   $2\theta$ , la disparition des pics à  $42^\circ$  et  $38^\circ$   $2\theta$  et un déplacement des pics à  $31,5^\circ$  et  $35,5^\circ$   $2\theta$ . Ces observations attestent qu'une transformation structurale s'opère dans la région 1,2-2V de  $\text{Li}_{2-x}\text{NiP}_2$  ( $x \sim 0,6$ ) durant le processus biphasé D. Le diffractogramme obtenu en fin de charge montre toujours le pic à  $21^\circ$   $2\theta$ , mais très faible en intensité. Ce pic peut être l'illustration que i) la réaction D est incomplète ou ii) que ce pic faible en intensité appartient à la phase formée  $\text{Li}_y\text{NiP}_2$ . Globalement, les pics de diffraction des deux phases mises en jeu dans ce biphasage D sont assez peu modifiés, laissant penser que ces phases sont structurellement proches.



a)

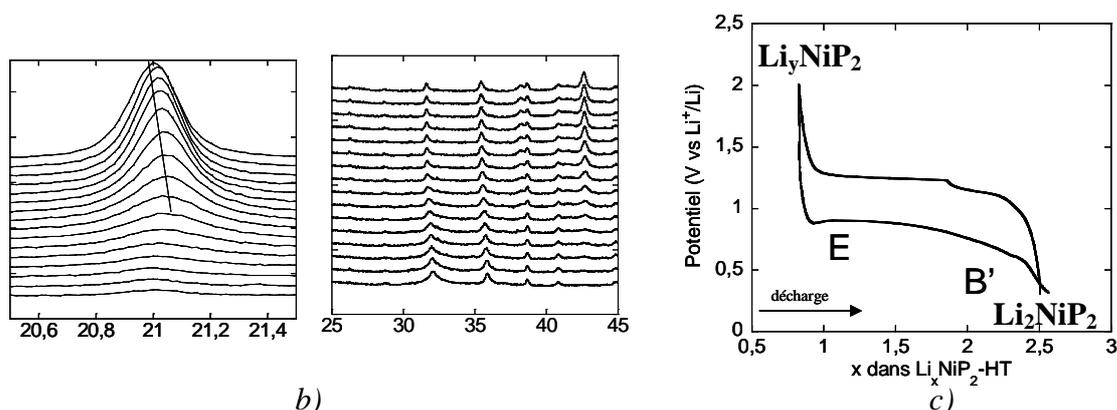


Fig. III.33 : Diffractogrammes RX in-situ en décharge : (a) sur la fenêtre de potentiel [0.31-2V] ; (b) agrandissement entre  $20^{\circ}$ - $22^{\circ}$   $2\theta$  et  $25^{\circ}$ - $45^{\circ}$   $2\theta$  ; (c) la courbe galvanostatique correspondant

Les diffractogrammes enregistrés pendant la décharge suivante de la batterie, fig. III.33a, b, montrent la réversibilité des processus A' et D observés en charge. Lors du processus E,  $0,8 < x < 1,9$ , on observe l'augmentation en intensité du pic à  $21,2^{\circ}$   $2\theta$  et le déplacement des pics à  $31,5^{\circ}$  et à  $35,5^{\circ}$   $2\theta$  vers les faibles valeurs de  $\theta$ . L'apparition des pics à  $38^{\circ}$  et  $42^{\circ}$   $2\theta$  a lieu dans la seconde partie de la décharge,  $1,9 < x < 2,5$ , corrélativement au déplacement vers les bas angles du pic à  $21^{\circ}$   $2\theta$ . A 0,31V, fin de la décharge, on observe la reconstitution complète de la phase  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$  à partir du matériau d'électrode chargé  $\text{Li}_y\text{NiP}_2$ .

Le tableau III.5 montre les paramètres de maille affinés du matériau de départ ainsi que ceux des phases formées après le processus 1, A' et B' comparés au matériau de départ et la structure théorique de  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$ .

Phase	Après le processus	Paramètres de maille (Å)				Volume (Å <sup>3</sup> )
		a	b	c	$\beta$	
$\text{NiP}_2$	départ	6,367(1)	5,619(1)	6,075(1)	126,2	175,15
$\text{Li}_2\text{NiP}_2$	théorique	8,9530	5,6760	5,6850	106,6	276,85
$\text{Li}_2\text{NiP}_2$	(I)	8,881(3)	5,689(2)	5,684(3)	105,5	276,85
$\text{Li}_{2-x}\text{NiP}_2$	(A')	8,768(1)	5,672(1)	5,668(1)	105,5	271,68
$\text{Li}_2\text{NiP}_2$	(B')	8,884(1)	5,692(1)	5,685(1)	105,5	277,02

Tableau III.5 : Paramètres de maille affinés et théorique des différentes phases Li/Ni/P formées sur la fenêtre [0,31-2V]

Les valeurs présentées dans le tableau III.5 montrent que les paramètres de maille de  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$  ne sont pas exactement ceux proposés par le calcul, mais s'en approchent. Lors de la

désinsertion de lithium de cette phase, processus A', une diminution du volume de maille de  $5,17 \text{ \AA}^3$  est observée. La phase  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$  après le processus B' en seconde décharge, présente des paramètres cristallographiques affinés proches de ceux de  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$  formé en première décharge, processus 1. L'expansion volumique est de 58%.

L'analyse par diffraction des rayons X in-situ présentée, confirme qu'une transformation de la phase  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$  se met en place en charge, via un processus monophasé avec modification des paramètres de maille (A'), puis un processus biphasé (D) transformant la phase  $\text{Li}_{2-x}\text{NiP}_2$  en une phase structurellement modifiée  $\text{Li}_y\text{NiP}_2$ . La réversibilité de ces processus électrochimiques est confirmée. Même dans le cas d'une réaction électrochimique limitée en première décharge, à la formation de la phase ternaire  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$ , le système électrochimique ne revient pas en fin de charge vers le matériau de départ  $\text{NiP}_2\text{-HT}$ . Néanmoins nous avons établi une filiation structurale entre  $\text{NiP}_2$  (pseudo-lamellaire) et  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$ . Pour essayer de mieux connaître la nature de l'électrode chargée et les phénomènes d'oxydation à partir de  $\text{Li}_3\text{P}$  et nickel, nous avons effectué une étude par RMN de  $^{31}\text{P}$  sur la fenêtre de potentiel 0,25-2V.

#### 4.3) Etude par résonance magnétique nucléaire de $^{31}\text{P}$ (RMN)

Les spectres RMN de  $^{31}\text{P}$  du matériau de départ  $\text{NiP}_2\text{-HT}$  et des électrodes prélevées à différentes profondeurs de décharge et charge, selon le protocole décrit précédemment dans la partie expérimentale sont présentées sur la fig. III.34 et les valeurs des déplacements chimiques mesurées apparaissent dans le tableau III.6.

Le spectre RMN de  $^{31}\text{P}$  correspondant à l'électrode pour  $x=2,2$  et  $x=3$  Li, décrits dans la partie précédente [p. 84], sont rappelés pour faciliter la comparaison.

Après les processus A et A', au point d, le signal de  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$  est toujours observé, contrairement à celui de  $\text{Li}_3\text{P}$ . Ceci confirme que le processus A correspond à l'oxydation du mélange  $\text{Li}_3\text{P}$  et le nickel. Pourtant la composante large et faible en intensité, observée après le même processus A sur la fenêtre de potentiel [0-2V], n'est pas clairement identifiée. Dans tous les cas il est important de noter que la signature RMN de  $^{31}\text{P}$  de  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$  est présente à ce point et à ce potentiel la phase  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$  est modifiée via le processus de solution solide A' pour devenir  $\text{Li}_{2-x}\text{NiP}_2$ . A la fin de la charge, au point e, on observe un spectre modifié par rapport au point précédent. Un signal large est centré aux alentours de +200ppm. La largeur de ce signal, tableau III.6, témoigne de plusieurs sites de phosphore dans la structure de la phase formée en fin de charge ou d'un mélange de phases. Ce signal est déplacé vers de plus

grands déplacement chimique par rapport à celui observé en fin de charge sur la fenêtre de potentiel totale [0-2V].

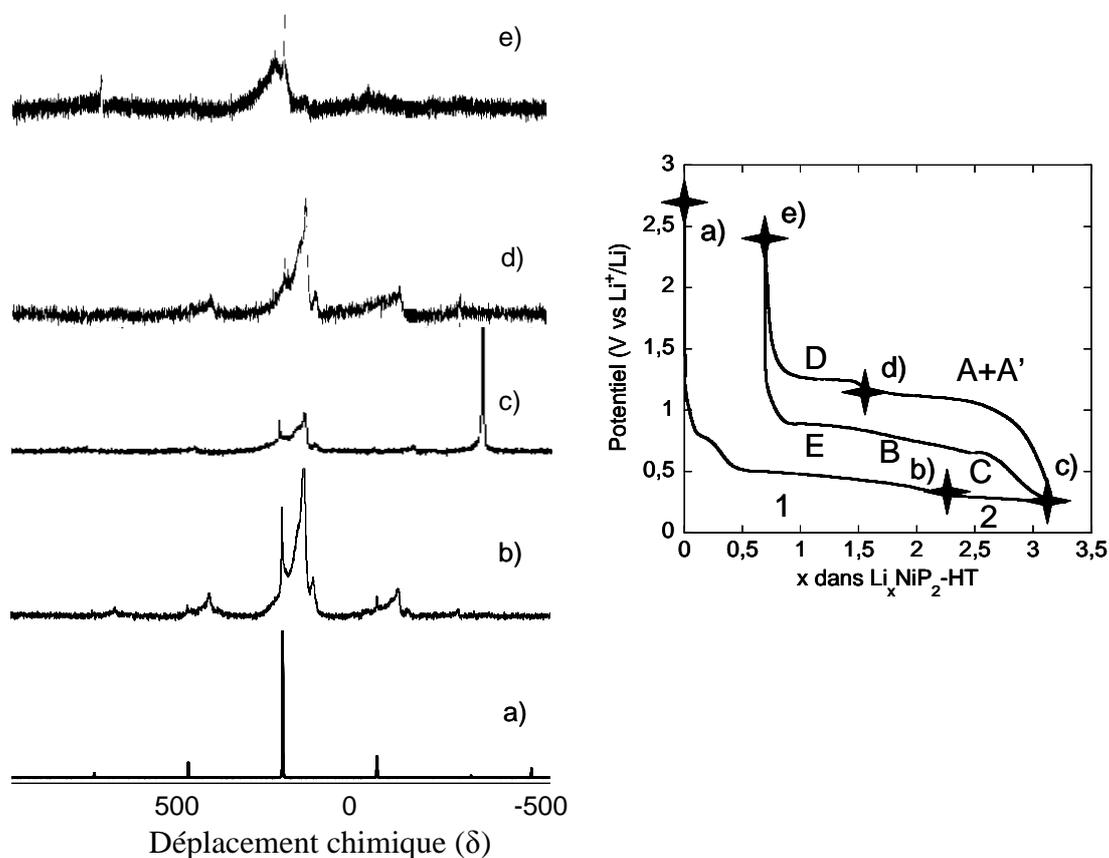


Fig. III.34 : Spectres RMN MAS de  $^{31}\text{P}$  ex-situ de la batterie  $\text{NiP}_2\text{-HT/Li}$  sur la fenêtre de potentiel 0,25-2V : a)  $\text{NiP}_2\text{-HT}$ , b)  $\text{NiP}_2\text{-HT}+2,2 \text{ Li}$ , b)  $\text{NiP}_2\text{-HT}+3 \text{ Li}$ , c) début de charge, d) fin de charge

RMN	$\text{Li}_3\text{P}$	$\text{NiP}_2$	$\text{NiP}_2$ +2,2 Li	$\text{NiP}_2$ +3 Li	1,1V mi-charge	2V charge
$^{31}\text{P}$ (ppm)	-278		$\varepsilon\varepsilon \text{Li}_3\text{P}$	$\text{Li}_3\text{P}$		
			+100	+100	+100	+129
			+120	+120	+120	+177 (large)
			+140	+140	+140	+182
						+210
		+185	$\varepsilon\varepsilon\text{NiP}_2$	$\varepsilon\varepsilon\text{NiP}_2$	$\varepsilon\varepsilon\text{NiP}_2$	$\varepsilon\varepsilon\text{NiP}_2$

Tableau III.6 : Déplacements chimiques des différentes composantes des spectres RMN  $^{31}\text{P}$

L'analyse RMN  $^{31}\text{P}$  a confirmé que i) la phase chargée est différente de  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$ , différente du matériau de départ –  $\text{NiP}_2\text{-HT}$ , et différente de celle obtenue en charge sur la fenêtre de potentiel [0-2V] et que ii) les structures des phases  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$  et  $\text{Li}_{2-x}\text{NiP}_2$  (après A et

A') ne présentent pas de grandes modifications de leur réseau de phosphore même si les DRX ont montré un changement volumique de la maille cristallographique.

### Conclusion sur le mécanisme à potentiel limité :

La cyclabilité de la batterie NiP<sub>2</sub>-HT/Li est nettement améliorée en utilisant une fenêtre de potentiel qui limite la réaction de conversion (Li<sub>2</sub>NiP<sub>2</sub> -> Li<sub>3</sub>P + Ni<sup>0</sup>) lors de la première décharge. Bien que la conversion de la phase ternaire en Li<sub>3</sub>P+Ni<sup>0</sup>, en première décharge, ait un effet favorable sur la capacité du système, elle constitue le facteur limitant de la cyclabilité. La capacité obtenue après dix cycles sur la fenêtre de potentiel [0,25-2V] et [0,31-2V] à un régime de C/10 est de 550 et 350 mAh/g, respectivement. Les premiers tests d'après la technologie plastique PliON (Bellcore<sup>®</sup>) permettent d'obtenir des capacités de 520 et 400 mAh/g à des régimes de C/5 et C/2 respectivement, sur la fenêtre de potentiel [0,31-2V]. Les tests en batterie complète NiP<sub>2</sub>-HT/ LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>, cyclée sur la fenêtre [0,31-2V], ont montré que la durée de vie (80% de la capacité initiale) est de 60 cycles.

Les analyses par DRX in-situ, RMN <sup>31</sup>P couplées à des mesures galvanostatiques, potentiodynamiques et GITT ont permis de déterminer le mécanisme qui intervient lors de la réaction électrochimique du lithium avec NiP<sub>2</sub>-HT dans la fenêtre de potentiel 0,31-2V. Les différentes phases ternaires impliquées dans ce mécanisme Li<sub>2</sub>NiP<sub>2</sub>, Li<sub>2-x</sub>NiP<sub>2</sub> et Li<sub>y</sub>NiP<sub>2</sub> sont structurellement proches ce qui permet la forte réversibilité des processus mis en jeu, et se traduit par une faible polarisation. Lors de la charge à partir de la phase Li<sub>2</sub>NiP<sub>2</sub>, une réaction topotactique intervient, suivie d'un biphasage. Le matériau formé en fin de charge, Li<sub>y</sub>NiP<sub>2</sub>, n'est pas amorphe aux RX alors que c'était le cas pour l'électrode chargée sur la fenêtre de potentiel totale [0-2V]. Il apparaît donc qu'un ordre à longue distance soit maintenu lors de la réaction Li<sub>2</sub>NiP<sub>2</sub> ⇔ Li<sub>2-x</sub>NiP<sub>2</sub> ⇔ Li<sub>y</sub>NiP<sub>2</sub>, sur la fenêtre de potentiel [0,31-2V]. A l'inverse, à partir de l'électrode composite Li<sub>3</sub>P + Ni, aucun ordre à long distance n'est recouvert lors de la charge. Dans ce cas, l'électrode chargée « Li<sub>y</sub>NiP<sub>2</sub> » est amorphisée. Les analyses par DRX et la RMN de <sup>31</sup>P montrent clairement que le matériau de départ n'est jamais reformé, même en limitant la profondeur de la première décharge. Au cours de la deuxième décharge, nous avons observé la restructuration de la phase ternaire Li<sub>2</sub>NiP<sub>2</sub> si et seulement si le domaine de potentiel est limité. La faible différence de potentiel entre CCV et OCV, en mode GITT, montre que les phases intermédiaires formées en charge et en décharge sont structurellement proches ce qui explique la forte réversibilité du système redox à potentiel limité.

## 5) Conclusion générale sur NiP<sub>2</sub>

Dans cette première partie sur le système Li-Ni-P, nous avons montré que les deux formes polymorphes de NiP<sub>2</sub> (cubique et monoclinique) sont électrochimiquement actives vis-à-vis du lithium. La forme monoclinique montre une meilleure capacité et cyclabilité sur les dix premiers cycles que la forme cubique. La première décharge des batteries NiP<sub>2</sub>-HT/Li et NiP<sub>2</sub>-BM/Li a montré des chemins de réaction différents aboutissant, dans les deux cas, à la formation de Li<sub>3</sub>P et nanoparticules de nickel. Dans le cas de NiP<sub>2</sub>-HT, nous avons observé la formation d'une phase ternaire de stœchiométrie Li<sub>2</sub>NiP<sub>2</sub>, non répertoriée dans la littérature. L'analyse couplée HRTEM-DRX-calculs théoriques a permis de proposer le groupe d'espace  $P2_1/c$  du système monoclinique pour cette phase. Dans la seconde partie de décharge, la conversion s'opère vers Li<sub>3</sub>P et nickel. Dans le cas de NiP<sub>2</sub>-BM, la formation de phase intermédiaire n'est pas observée par DRX, même lorsque les mesures ont été faites après une relaxation en mode GITT, la réaction de conversion est directe vers une électrode composite. Cette différence de mécanisme électrochimique est directement liée aux structures cristallographiques et électroniques, différentes dans les deux polymorphes. NiP<sub>2</sub> (monoclinique) présente une structure pseudo-lamellaire, plus ouverte que celle de NiP<sub>2</sub> (cubique). L'insertion du lithium entre les feuillets de la phase monoclinique conduit à la formation de la phase Li<sub>2</sub>NiP<sub>2</sub> en maintenant un arrangement structural proche (même système cristallin), ce qui ne peut pas se mettre en place dans le cas de la structure tridimensionnelle cubique. Dans ce cas on observe une conversion directe.

Pendant les cycles électrochimiques, nous observons le même comportement des batteries NiP<sub>2</sub>-HT/Li et NiP<sub>2</sub>-BM/Li en mode d'analyse galvanostatique, potentiodynamique ou chronoampérométrie, ce qui suggère que le mécanisme de réaction avec le lithium est le même dans les deux cas, une fois la première décharge accomplie. Dès lors, on devrait s'attendre à la même réversibilité des processus électrochimiques, ce qui n'est pas observé. La batterie NiP<sub>2</sub>-BM/Li montre une perte faradique plus élevée au cours des cycles, ce que nous avons associé à la plus grande surface spécifique mesurée par BET de la poudre issue de la mécanosynthèse. La formation d'une couche organique très importante, visualisée par METHR dans les deux cas, est attendue plus importante pour NiP<sub>2</sub>-BM ce qui pourrait être le facteur limitant de la capacité réversible.

La préparation d'une électrode de composition NiP<sub>2</sub> sur mousse de nickel a permis d'obtenir une rétention de la capacité de plus de 80% de la capacité initiale à des régimes allant de C/20 à C.

Les mesures électrochimiques à potentiel limité [0,31-2V], correspondant à la transformation  $\text{Li}_2\text{NiP}_2 \Leftrightarrow \text{Li}_x\text{NiP}_2$ , ont montré une très grande réversibilité des processus mis en jeu. La structuration de l'électrode d'après la technologie Bellcore<sup>®</sup> a permis d'obtenir des capacités comprises entre 450 et 520 mAh/g à des régimes de C/2 et C/5, respectivement.

Les analyses par DRX in-situ, associées aux calculs, nous ont montré que les phases  $\text{NiP}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$  et  $\text{Li}_{2-x}\text{NiP}_2$  sont structurellement proches ce qui explique la très bonne réversibilité du système électrochimique.

L'analyse par RMN  $^{31}\text{P}$  sur le cycle électrochimique sur toute la fenêtre de potentiel (0-2V) et la fenêtre réduite (0,31-2V) a montré que le matériau de départ n'est jamais reformé en fin de charge.

Dans l'ensemble des résultats sur le mécanisme électrochimique des phases  $\text{NiP}_2$ -HT et  $\text{NiP}_2$ -BM vis-à-vis du lithium, l'analyse par absorption des rayons X (XANES) au seuil K de P prouve que le phosphore joue un rôle de centre redox lors des cycles électrochimiques.

## B. Phosphure de nickel à un taux de phosphore élevé (NiP<sub>3</sub>)

Nous avons vu jusqu'à présent les performances et le mécanisme électrochimique de NiP<sub>2</sub> (HT et BM). La forte capacité en première décharge est étroitement liée à la réaction de conversion :  $\text{NiP}_2 + 6 \text{Li} + 6 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Li}_3\text{P} + \text{Ni}^0$ . En se basant sur cette équation, on comprend bien que dans la recherche de forte capacité, des composés présentant un ratio Ni/P plus faible soient attractifs. C'est dans cet état d'esprit que nous avons continué l'exploration du système binaire Ni-P dans la recherche d'un matériau de grande capacité massique et volumique et bonne cyclabilité. Le composé binaire le plus riche en phosphore est le NiP<sub>3</sub>.

### 1) Synthèse et caractérisation

Le composé NiP<sub>3</sub> fait partie de la famille des skutterudite binaires (type MX<sub>3</sub> : M= Co, Rh, Ir ; X= P, As, Sb) [118], cristallisant dans le système cubique, dans le groupe d'espace *Im-3*, avec une maille cristalline élémentaire contenant huit groupements formulaires. D'après le diagramme binaire, ce composé est métastable à la température ambiante ce qui explique le type de synthèse utilisé, trempe à partir de 700°C [p. 33].

Du point de vue structural, NiP<sub>3</sub> présente une structure ouverte, avec des canaux [p. 27] qui permettent d'envisager un remplissage avec des éléments alcalins ou alcalino-terreux, à condition de fortes distorsions de la maille. Dans cette structure, le nickel est dans un environnement octaédrique de phosphore et en configuration électronique d<sup>6</sup>, et présente un caractère métallique et un paramagnétisme de Pauli [119,120].

De nombreuses synthèses ont été réalisées, en modifiant les traitements thermiques. Finalement, l'analyse par DRX a montré la pureté de la phase obtenue [p. 43] en bon accord avec les données cristallographiques rapportées dans la littérature [118]. NiP<sub>2</sub> et Ni<sub>5</sub>P<sub>4</sub> sont les principales impuretés identifiées, dans certains cas, lors des préparations. Ces phases, même minoritaires dans le mélange, sont susceptibles de perturber le mécanisme électrochimique.

La microscopie électronique à balayage montre des agglomérats de taille comprise entre 20-70 µm, constitués de particules de plus faible dimension (5-10 µm) [p. 43].

## 2) Performances électrochimiques de NiP<sub>3</sub>

Les mesures électrochimiques effectuées sur les électrodes à base de NiP<sub>3</sub> sont faites sans utilisation de liant [p. 40]. Un simple mélange de 15% massique de noir de carbone et 85% de matériau actif a été employé.

La capacité et la cyclabilité de NiP<sub>3</sub>, obtenues à des régimes allant de C/20 à C/10 [Annexe A], sont montrées sur la fig. III.35. La capacité massique obtenue au premier cycle de charge/décharge est de 1200 à 1300 mAh/g en fonction du régime utilisé. En utilisant toute la fenêtre de potentiel, de 0 à 2V, une forte décroissance de la capacité est observée. Elle est beaucoup plus marquée à des régimes élevés. Après dix cycles électrochimiques, le matériau d'électrode a perdu la totalité de la capacité initiale à un régime de C/20 et C/10. A un régime de C/5 une chute rapide de la capacité est observée.

Les courbes galvanostatiques et potentiodynamiques de NiP<sub>3</sub>-HT sont présentées sur la fig. III.35. Dans un premier temps on ne s'attachera qu'à l'aspect performance et les processus électrochimiques seront discutés ultérieurement.

Des coupures en potentiel ont été réalisées dans la gamme 0,45-2V pour évaluer l'influence d'éventuelles réactions à faible potentiel.

Plusieurs coupures en potentiel ont été effectuées : i) coupure à 0,48V en première décharge et ii) limitations en potentiel à 0,55V et 0,65V en deuxième décharge après une coupure à 0,48V en première décharge.

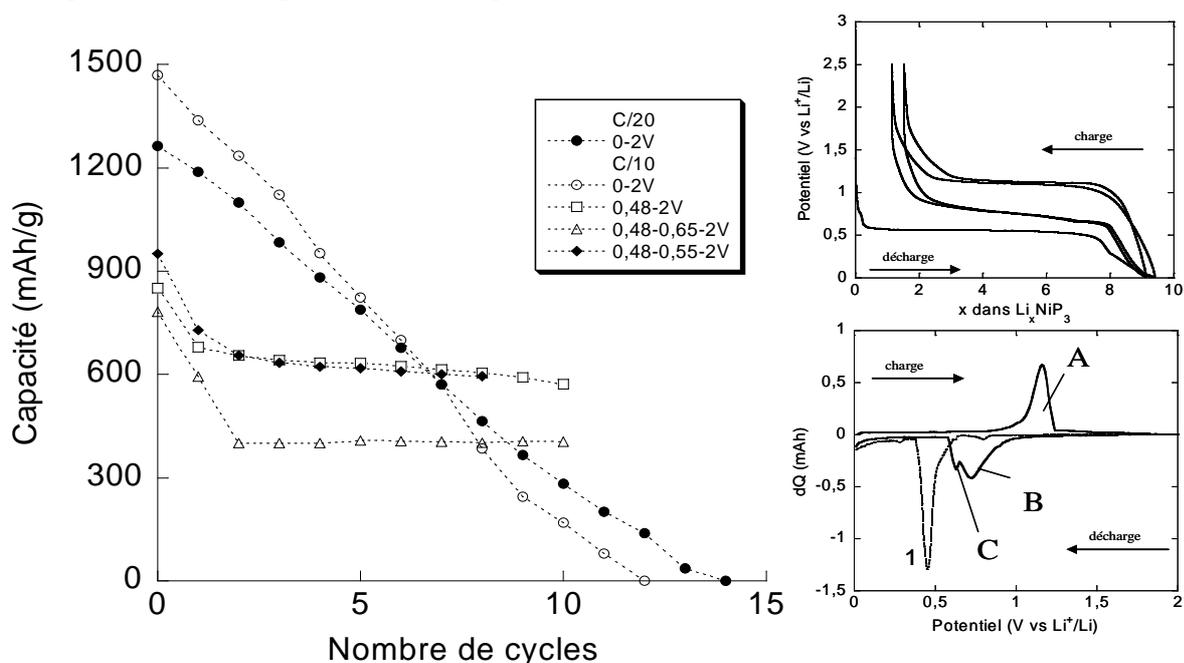


Fig. III.35 : Capacité massique en fonction du nombre de cycles dans le cas de NiP<sub>3</sub>

Une meilleure cyclabilité est obtenue pour les mesures réalisées sur des fenêtres de potentiel limité, fig. III.35. Les coupures 0,48-2V et 0,48-0,55-2V montrent le meilleur compromis performances/cyclabilité, avec une capacité de 600mAh/g après 10 cycles.

Le tableau III.7 récapitule la tenue en capacité et les fenêtres de potentiel utilisées dans le cas de NiP<sub>3</sub>.

		Processus dans la fenêtre de potentiel [0-2V]			Capacité (mAh/g)/(Ah/l)						
		Pic	Réduction (1)	Oxydation	Réduction (2)	1 <sup>er</sup> cycle		Perte au 1 <sup>er</sup> cycle (%)		Capacité au 10 <sup>ème</sup> cycle	
<b>NiP<sub>3</sub></b>	1		0,5V	-	-	C/10	C/20	C/10	C/20	C/10	C/20
	A		-	1,1	-	1340 /	1190/	6	6	164/	283/
	B		-	-	0,72V	5640	5000			690	1190
	C		-	-	0,62V						
		Processus dans la fenêtre de potentiel [0,48-2V]			Capacité (mAh/g)/(Ah/l)						
		Pic	Réduction (1)	Oxydation	Réduction (2)	1 <sup>er</sup> cycle		Perte au 1 <sup>er</sup> cycle (%)		Capacité au 10 <sup>ème</sup> cycle	
<b>NiP<sub>3</sub></b>	1		0,5V	-	-	C/10					
	A		-	1,1	-	676/2850		11		570/2400	
	B		-	-	0,72V						
	C		-	-	0,62V						
		Processus dans la fenêtre de potentiel [0,48-0,65-2V]			Capacité (mAh/g)/(Ah/l)						
		Pic	Réduction (1)	Oxydation	Réduction (2)	1 <sup>er</sup> cycle		Perte au 1 <sup>er</sup> cycle (%)		Capacité au 10 <sup>ème</sup> cycle	
<b>NiP<sub>3</sub></b>	1		0,5V	-	-	594/2500		14		400/1680	
	A		-	1,1	-						
	B		-	-	0,72V						
	C		-	-	0,62V						
		Processus dans la fenêtre de potentiel [0,48-0,55-2V]			Capacité (mAh/g)/(Ah/l)						
		Pic	Réduction (1)	Oxydation	Réduction (2)	1 <sup>er</sup> cycle		Perte au 1 <sup>er</sup> cycle (%)		Capacité au 10 <sup>ème</sup> cycle	
<b>NiP<sub>3</sub></b>	1		0,5V	-	-	730/3070		13		600/2500	
	A		-	1,1	-						
	B		-	-	0,72V						

Tableau III.7 : Capacité spécifique après dix cycles de la phase NiP<sub>3</sub> en fonction du régime et la fenêtre de potentiel utilisée

### 3) Analyse du mécanisme électrochimique

#### 3.1) Analyses électrochimiques

##### 3.1.1) Mesures galvanostatiques et potentiodynamiques

Les courbes galvanostatiques et potentiodynamiques obtenues à partir de la poudre de  $\text{NiP}_3$  sont présentées sur la fig. III.36. Elles montrent un mécanisme électrochimique impliquant plusieurs processus. Le pic incrémental de la première décharge, sur la fig. III.36b, est représenté en pointillés et les cycles suivants en trait continu.

La courbe galvanostatique montre une interaction avec 9,1 Li par unité formulaire de  $\text{NiP}_3$  pendant la première décharge jusqu'à 0V, fig. III.36a. Durant la charge, 8,0 Li sont extraits de l'électrode ce qui correspond à des capacités de 1400mAh/g (5800mAh/cm<sup>3</sup>). Une perte faradique de 12% est observée lors du premier cycle de la batterie. Sur la fenêtre de potentiel totale [0-2V], la perte de capacité croît rapidement, fig. III.35.

Après une insertion de 0,25 Li dans le carbone à un potentiel de 0,75V, fig. III.36a, un plateau de potentiel est observé à 0,5V, ce qui correspond à un processus biphasé, caractérisé par un pic fin et intense sur la courbe potentiodynamique, fig. III.36b (noté 1). Un comportement semblable est observé dans l'étude électrochimique de  $\text{CoP}_3$  de même structure cristallographique [48,54].

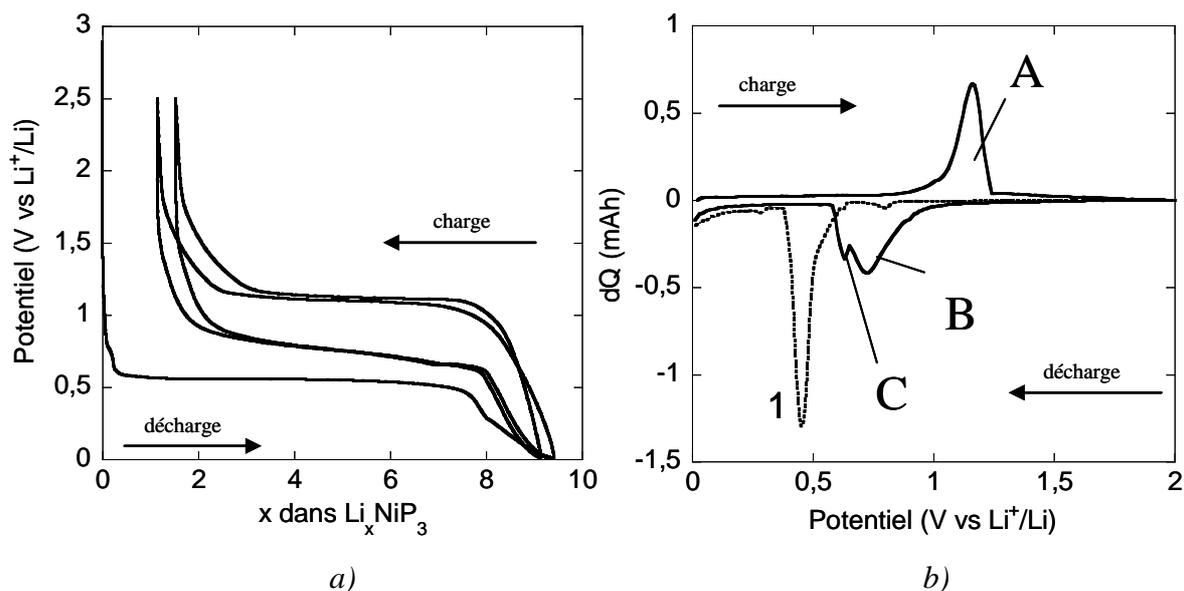


Fig. III.36 : Courbes (a) galvanostatique à un régime de C/10 et (b) potentiodynamique de  $\text{NiP}_3$  avec un pas de potentiel de 10mV/h et courant limite de C/10

Une forte polarisation est observée, pendant la charge de 0 à 2V, par rapport à la première décharge, phénomène déjà observé dans le cas de NiP<sub>2</sub>-HT et NiP<sub>2</sub>-BM. Un plateau de potentiel à 1,1V est observé, correspondant à un pic intense et dissymétrique sur la courbe potentiodynamique, noté A sur la fig. III.36.

La deuxième décharge de la batterie est nettement différente de la première. La courbe galvanostatique montre une descente monotone de potentiel de 2 à 0,65V, suivie d'un court plateau de potentiel à 0,55V, puis d'une descente rapide en potentiel jusqu'à 0V. Ces processus de réduction sont identifiés sur la courbe potentiodynamique par deux pics de forme distincte : le premier (B), large et symétrique centré à 0,72V, serait caractéristique d'un processus de monophasage, le second à 0,62V (C) est fin et intense et plutôt caractéristique d'une réaction de biphasage. Le processus C intervient avant la fin du processus B.

Pour mieux caractériser la nature de chaque processus intervenant lors du cycle électrochimique nous avons suivi l'évolution du courant en fonction du temps.

### 3.1.2) Mesures chronoampérométriques

Les différents processus intervenant pendant la première décharge de la batterie NiP<sub>3</sub>/Li, ont été également étudiés par chronoampérométrie, fig. III.37. Au cours de la première décharge, la forme de cloche observée, dans le cas de processus 1, fig. III.37a, b, confirme une réaction de biphasage. L'intensité du courant augmente (en valeur absolue) en fonction du temps à chaque pas de potentiel imposé, à partir de 0,5V jusqu'à 0,4V. Une telle réponse du courant peut être interprétée par une augmentation de la surface réactionnelle d'interphase dans le cas d'un mécanisme biphasé avec nucléation-croissance [105]. Après le processus 1, le courant atteint plus rapidement la valeur d'équilibre imposée en diminuant quasi-linéairement, caractérisant un état mixte entre la fin de la réaction de biphasage et une insertion topotactique dans la nouvelle phase.

La courbe chronoampérométrique de la première charge, fig. III.37c, d, montre que dans le domaine 1-1,2V le courant diminue quasi-linéairement à chaque pas de potentiel et une réponse en forme de cloche est observée associée à une réaction de biphasage avec une cinétique limitée par la diffusion dans la nouvelle phase.

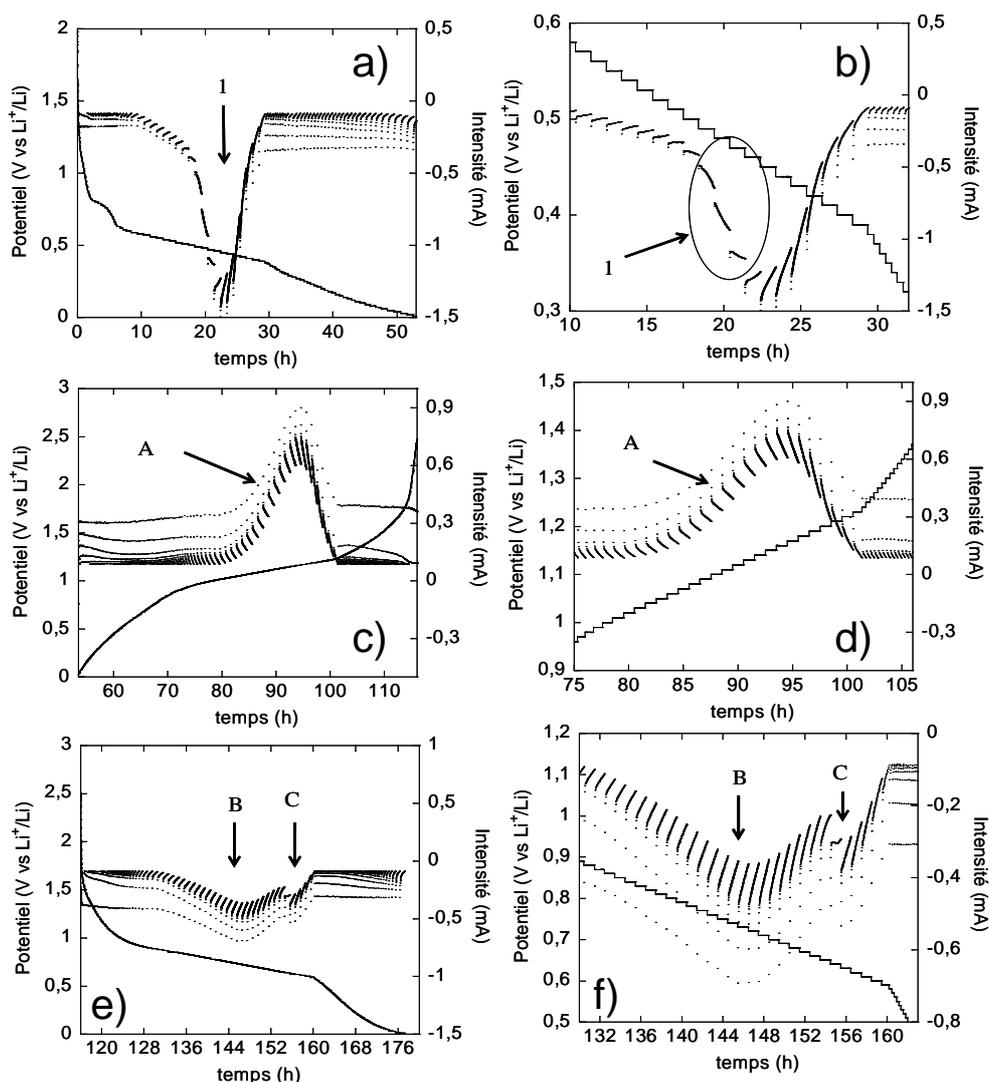


Fig. III.37 : Courbes chronoampérométriques de  $\text{NiP}_3$  à un régime de  $10\text{mV/h}$  et un courant limite de  $1\text{Li}/10\text{h}$  ; a) la première décharge, b) agrandissement de la première décharge (10-35h); c) première charge, d) agrandissement de la première charge (75-105h); e) deuxième décharge, f) agrandissement de la deuxième décharge (130-160h)

Pendant la deuxième décharge, fig. III.37e, f, la variation du courant en fonction du temps témoigne de deux processus successifs de biphasage (B et C). Pendant le processus B le courant diminue quasi-linéairement à chaque pas de potentiel. Il est suivi par un autre processus C, pendant lequel le courant est constant pendant le plateau de potentiel imposé, fig. III.37f. On a donc successivement un phénomène biphasé limité par la diffusion dans la nouvelle phase puis une réaction de biphasage dont le phénomène limitant est la vitesse de déplacement du front du biphasage.

A ce stade de l'étude, il apparait intéressant de comparer les courbes potentiodynamiques, fig. III.38, et chronoampérométriques, fig. III.38, de  $\text{NiP}_3$  et  $\text{NiP}_2$  (HT et BM). Les courbes potentiodynamiques montrent une similarité importante après la première décharge.

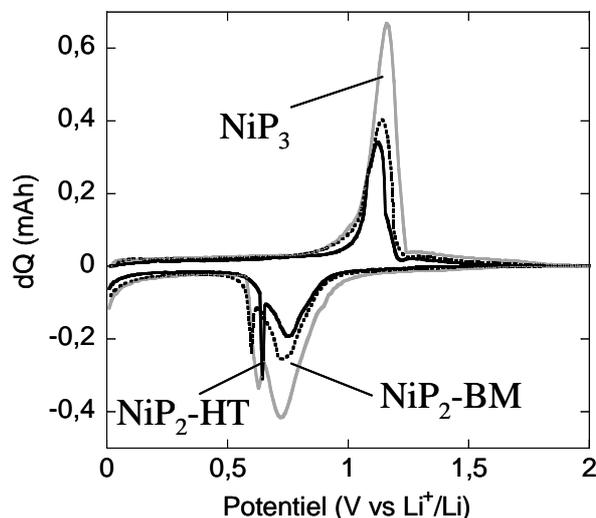


Fig. III.38 : Comparaison des profils potentiodynamiques du 2<sup>nd</sup> cycle de  $\text{NiP}_2$  (HT et BM) et  $\text{NiP}_3$

Les courbes chronoampérométriques, fig. III.39, sont également comparables. Dans les trois cas, après la première décharge, on observe en charge un processus de biphasage et deux processus en décharge intervenant à des potentiels très proches, suggérant que les états intermédiaires et notamment la nature de l'électrode déchargée peuvent être très proches.

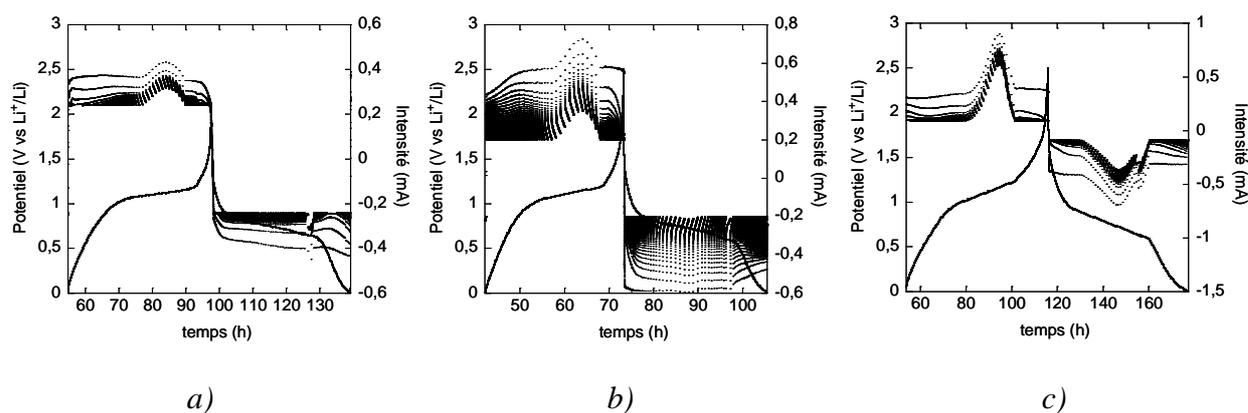


Fig. III.39 : Comparaison des profils chronoampérométriques du 2<sup>nd</sup> cycle de a)  $\text{NiP}_2$ -HT, b)  $\text{NiP}_2$ -BM et c)  $\text{NiP}_3$

Nous avons effectué des coupures de potentiel dans le cas de  $\text{NiP}_3$ , afin de déterminer les phénomènes limitants intervenant dans le mécanisme électrochimique de la batterie  $\text{NiP}_3/\text{Li}$ .

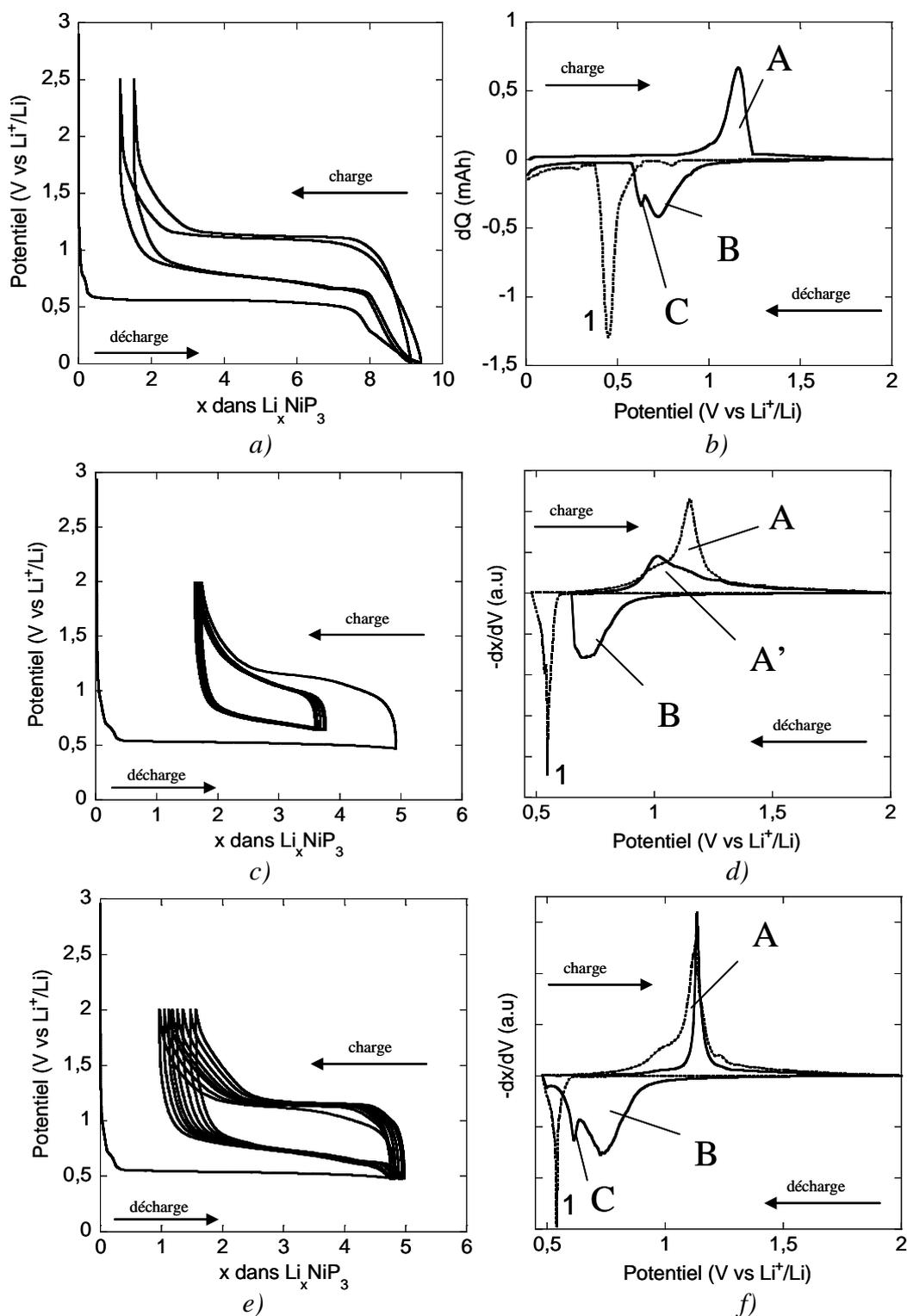


Fig.III.40 : Courbes galvanostatique à un régime de C/10 et dérivée de la courbe galvanostatique de  $\text{NiP}_3$  sur la fenêtre de potentiel 0-2V (a, b), 0,48-2-0,65V (c, d), 0,48-2V (e, f)

La fig. III.40c, d montre la courbe galvanostatique et la dérivée correspondante ( $-dx/dV$ ) pour un potentiel limité à 0,48V en première décharge, après le plateau de biphasage, et à 0,65V en deuxième décharge après la charge de la batterie à 2V. La courbe galvanostatique et la dérivée correspondante ( $-dx/dV$ ) sur la fenêtre de potentiel 0,48-2V sont présentées sur la fig. III.40e, f et les courbes galvanostatique et potentiodynamique sur la fenêtre de potentiel totale [0-2V] sont rappelées à titre indicatif, fig. III.40a, b, avec tous les processus intervenants en charge, A et en décharge B et C.

**[0,48-0,65-2V]** : La coupure en potentiel à 0,65V supprime le deuxième processus de biphasage (C), en seconde décharge, fig. III.40d, en préservant le processus B. La suppression du processus (C) en deuxième décharge entraîne celle du processus (A) lors de la charge suivante. Le plateau de potentiel (A) n'est plus observé pendant la charge, un pic très large (A') apparaît. Le profil du pic (A') et la forme de la courbe galvanostatique laissent supposer que ce processus est probablement de type solution solide [121]. On observe une très bonne rétention de la capacité sur plusieurs cycles, fig. III.35.

**[0,48-2V]** : Sur la fenêtre de potentiel [0,48-2V], fig. III.40e, f, en préservant les processus B et C en deuxième décharge, on observe des courbes galvanostatiques très similaires à celles obtenues sur toute la fenêtre de potentiel [0-2V]. Par contre, en évitant la zone de bas potentiel la cyclabilité est nettement améliorée en gardant une capacité élevée, fig. III.35.

### 3.1.3) Mesures galvanostatiques avec relaxation sur la fenêtre (0-2V)

Le comportement du NiP<sub>3</sub> vis-à-vis du lithium a également été étudié par des mesures GITT, présentées sur la fig. III.41. Les mesures ont été effectuées à un régime de C/20 et relaxées tous les 0,2 Li pendant cinq heures pour le cycle complet et à un régime de C/100 et relaxées tous les 0,1 Li tant que  $dV/dt > 2$  mV/h.

La différence de potentiel entre les courbes OCV et CCV sur le plateau de potentiel (0-7 Li) est de l'ordre de 80mV (régime de C/20 avec relaxation tous les 0,2 Li pendant cinq heures). La forme de la courbe après chaque relaxation montre que l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint. Les mesures effectuées à un régime de C/100 et relaxées tous les 0,1 Li pendant que  $dV/dt > 2$  mV/h, insert fig. III.41, montrent une polarisation plus importante, de l'ordre de 450 mV, au début du plateau de potentiel. Un tel phénomène a été déjà observé dans le cas de NiP<sub>2</sub>-HT pendant le processus (1) de formation de la phase Li<sub>2</sub>NiP<sub>2</sub>. La polarisation diminue progressivement lorsque le nombre de lithium augmente

dans l'électrode pour n'être plus que de 80 mV à partir de 4 Li par formule unitaire ce qui correspond à une augmentation de la cinétique de diffusion de lithium.

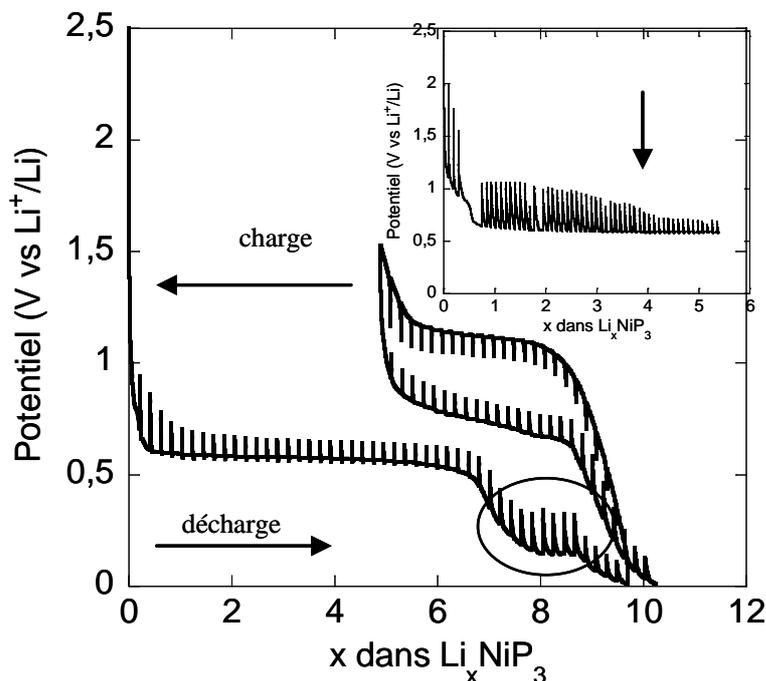


Fig. III.41 : Courbe galvanostatique en mode GITT ( $C/20$ ,  $5h$ ,  $0,2 Li$ ) de  $NiP_3$ ; insert GITT ( $C/100$ ,  $dV/dt < 2 mV/h$ ,  $0,1 Li$ ) de  $NiP_3$

A partir de 7 Li, fig. III.41, le potentiel de la courbe CCV diminue et se stabilise à 0,14V et on observe l'apparition d'un plateau de potentiel qui n'était pas observé pendant les mesures galvanostatiques sans relaxation. Ce plateau correspond à la réaction de 1 Li avec une polarisation de 180 mV. Nous avons associé ce processus à une réduction irréversible de l'électrolyte à bas potentiel [122-126], à l'origine de la perte de 50% de capacité, et favorisée par le régime très lent d'insertion du lithium dans l'électrode due à la relaxation.

### 3.2) Diffraction de rayons X in-situ

Des analyses XRD in-situ ont été réalisées pour suivre l'évolution structurale du matériau d'électrode, notamment lors de la décharge, pendant le processus de biphasage à 0,5V.

Au cours de la première réduction de la batterie  $NiP_3/Li$ , on note une diminution progressive de l'intensité des pics de Bragg de la phase  $NiP_3$ , fig. III.42a. A partir de 1,5 Li inséré dans l'électrode (début du plateau de potentiel) on observe l'émergence d'une nouvelle

réflexion à  $21^\circ 2\theta$ , correspondant au pic le plus intense de la phase «  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$  » déjà observée dans le cas de  $\text{NiP}_2\text{-HT}$ . L'intensité maximale de cette raie est mesurée à  $x = 4$  Li, fig. III.42b. La courbe chronoampérométrique, fig. III.37, montre que le courant atteint les valeurs maximales de  $|I|$ , pour  $3 < x < 4$ , ce qui correspond à une région de forte nucléation-croissance de la nouvelle phase. Les autres pics de la phase ternaire ne sont pas détectés. Dans le domaine  $4 < x < 5$  Li, la coexistence de la phase ternaire, de  $\text{Li}_3\text{P}$  et de  $\text{NiP}_3$  est observée sur les diffractogrammes ce qui suggère que la réaction de conversion et le biphasage sont en compétition, et probablement lié à la vitesse de décharge imposée. Les mesures GITT, fig. III.41, montrent l'impact de la cinétique sur le mécanisme, c.à.d. sur la formation des phases intermédiaires.

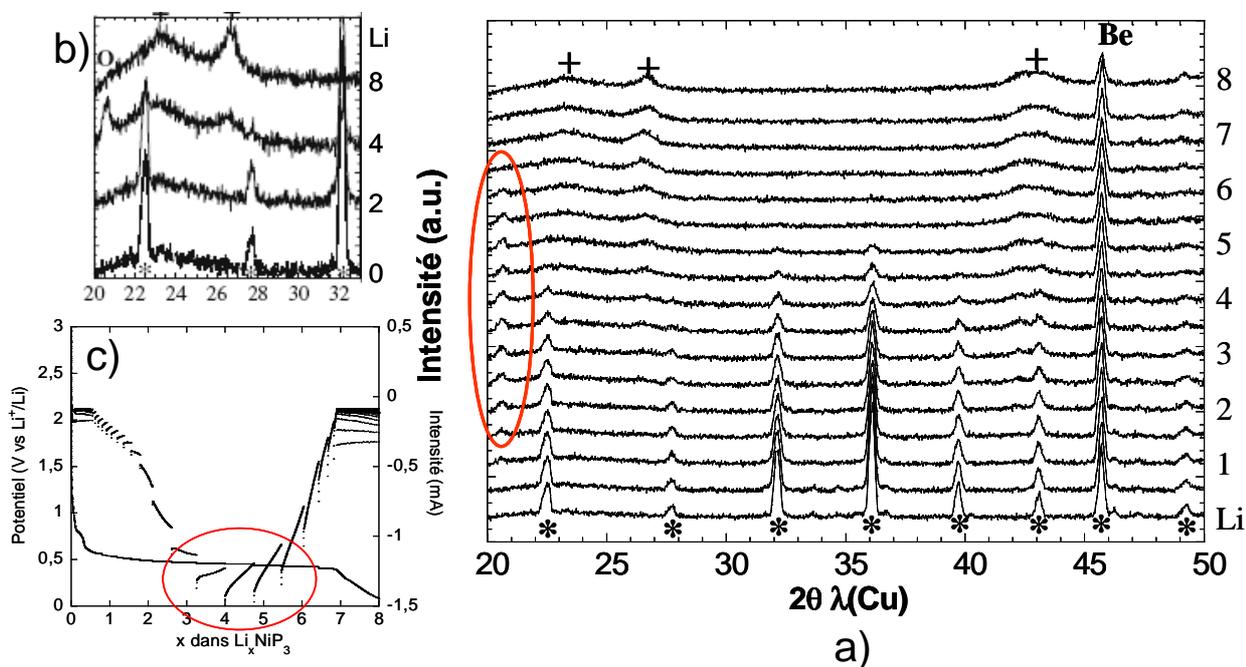


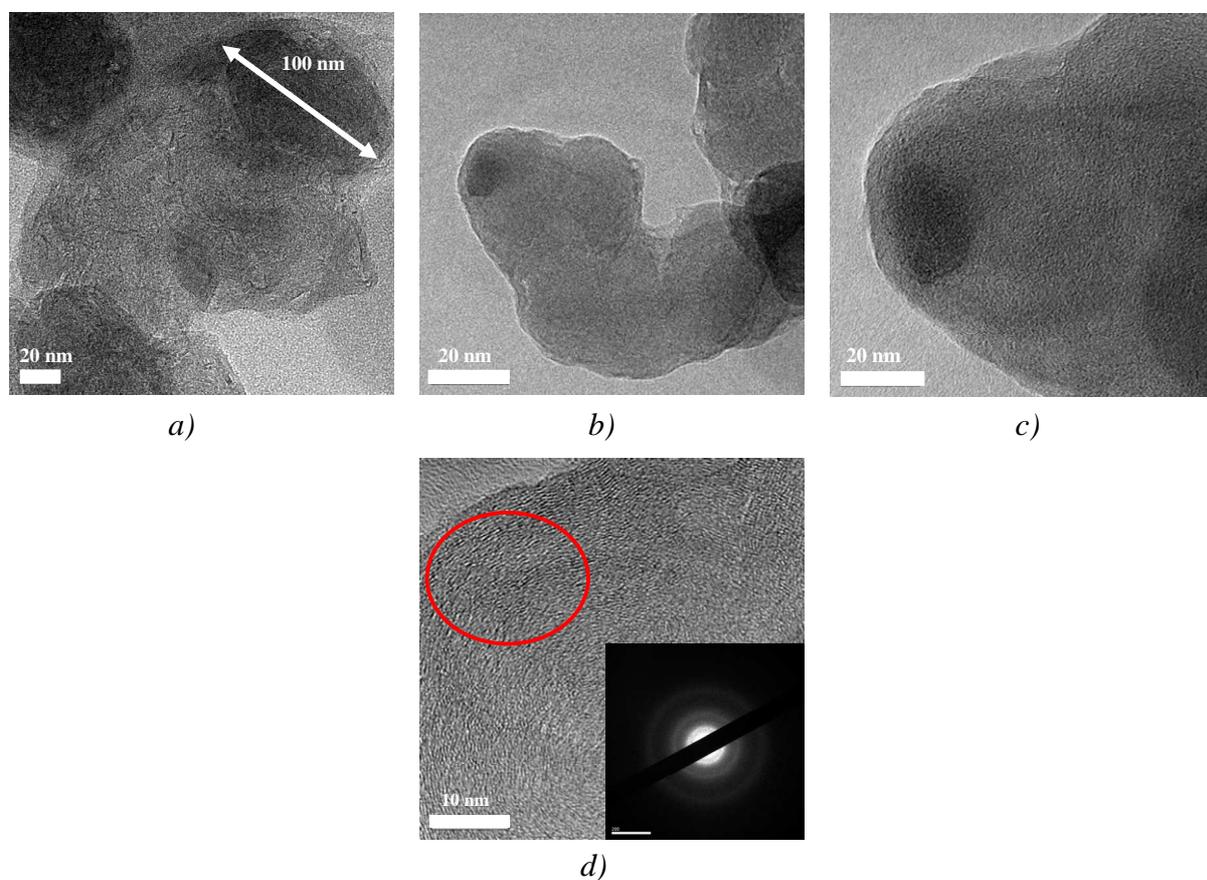
Fig. III.42 : Diffractogrammes RX in-situ de  $\text{NiP}_3$  a) pendant la première décharge ; b) agrandissement pendant la première décharge ; c) chronoampérogramme de la première décharge

Lorsque la lithiation est plus avancée, pour  $5 < x < 8$  Li, le pic caractéristique de cette nouvelle phase disparaît complètement au profit des pics larges et mal définis, correspondant à  $\text{Li}_3\text{P}$  de maille hexagonale. Les résultats de DRX in-situ montrent un mécanisme de conversion ou plutôt conversion-insertion pendant la première décharge :  $\text{NiP}_3 + 9\text{Li}^+ + 9\text{e}^- \rightarrow \text{« Li}_x\text{NiP}_y \text{»} \rightarrow 3 \text{Li}_3\text{P} + \text{Ni}$ . Pendant la charge de la batterie, on observe la disparition des pics de  $\text{Li}_3\text{P}$  et de nouveau une amorphisation de l'électrode à 2V.

Afin de compléter l'identification de l'électrode en fin de décharge, nous avons réalisé des analyses par METHR, notamment pour confirmer l'hypothèse de la présence de nickel métallique en fin de décharge et identifier la phase ternaire.

### 3.3) Etude par microscopie électronique en transmission haute résolution (METHR)

Nous avons poursuivi l'exploration de mécanisme de  $\text{NiP}_3/\text{Li}$  par METHR en collaboration avec P. Lavela de UCO (Programme PICASSO).



*Fig. III.43 : Micrographies d'une électrode de  $\text{NiP}_3$  arrêtée à  $x = 4 \text{ Li}$  en première décharge : (a) agglomérats entourés par une couche de polymère, (b, c) image agrandie, (d) image de «  $\text{Li}_4\text{NiP}_3$  » avec le cliché de diffraction*

Trois points caractéristiques sont analysés: i) après une insertion de 4 Li dans l'électrode en première décharge, ii) en fin de décharge et iii) en fin de charge.

La fig. III.43 montre les micrographies d'une électrode de  $\text{NiP}_3$  arrêtée à 4 Li. On observe des agglomérats de particules dans une couche organique, fig. III.43a.

Les agglomérats atteignent dans certains cas un diamètre de 100 nm. Les plans cristallographiques correspondants sont fortement déformés. Sur le cliché de diffraction électronique, fig. III.43d insert, on observe des anneaux de diffusion qui correspondent à une structure très désordonnée.

A la fin de la décharge, on observe des particules de plus petite taille, de l'ordre de 2 à 10 nm, fig. III.44a. Elles se trouvent entourées d'une matrice cristalline, très probablement  $\text{Li}_3\text{P}$ , avec des plans cristallographiques très distordus. Ici, il faut noter la diminution drastique de taille des particules pendant la deuxième partie de la décharge. Le dosage chimique par EDX effectué sur une grande surface ( $100 \text{ nm}^2$ ) de l'électrode déchargée, fig. III.44b, montre une composition chimique de phosphore et de nickel. Dans le cas de dosage chimique sur une particule ( $4 \text{ nm}^2$ ), fig. III.44c, on observe une importante augmentation du taux de nickel ce qui nous permet de conclure qu'il y a bien formation de nanoparticules de nickel à la fin de la décharge. L'électrode est constituée de nanoparticules de nickel dans une matrice de  $\text{Li}_3\text{P}$ .

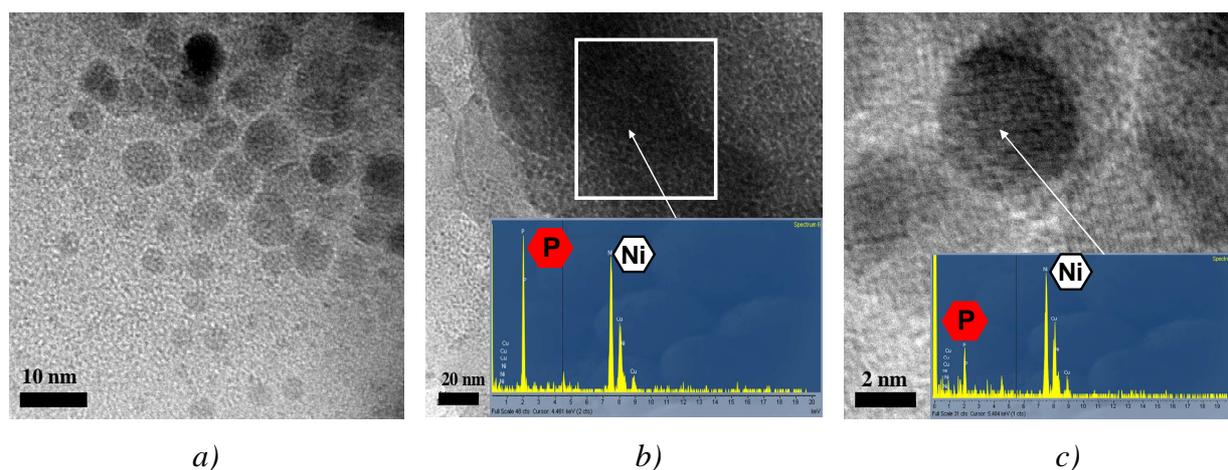
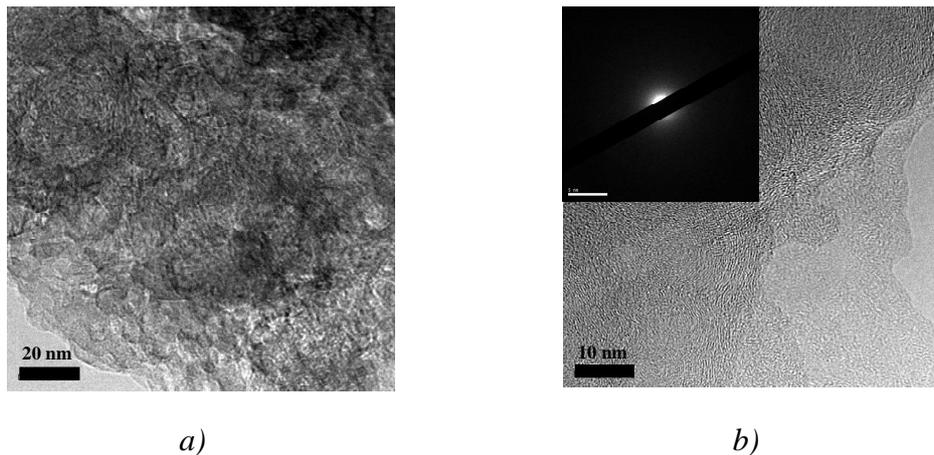


Fig. III.44 : Micrographies d'une électrode de  $\text{NiP}_3$  déchargée à 0V : (a) nanoparticules (2-10 nm) dans une matrice de  $\text{Li}_3\text{P}$ , (b) dosage chimique sur une surface de  $100 \text{ nm}^2$ , (c) dosage chimique sur une particule

En fin de charge, fig. III.45a, on observe une couche organique dense qui disparaît progressivement sous le faisceau d'électrons, comme cela avait été observé lors de l'analyse de l'électrode de  $\text{NiP}_2$  [100]. Le cliché de diffraction sur la fig. III.45b montre que le matériau d'électrode en fin de charge est complètement amorphe.



*Fig. III.45 : Micrographies d'une électrode de  $\text{NiP}_3$  chargée à 2V : (a) agglomérats entourés par une couche de polymère, (b) image agrandie avec le cliché de diffraction*

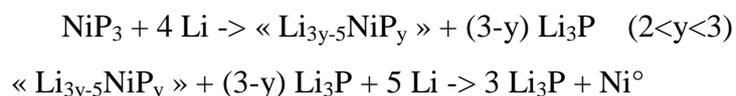
La microscopie ETHR permet de confirmer qu'une partie de l'électrode est transformée en une phase très désordonnée lors de la première partie de la décharge,  $0 < x < 4$ , et en une électrode composée de  $\text{Li}_3\text{P}$  et nanoparticules de nickel en fin de décharge. Par contre, aucune information n'est obtenue sur la phase formée en fin de charge, totalement amorphe en diffraction électronique.

### Conclusion sur NiP<sub>3</sub> :

Les mesures électrochimiques effectuées sur la batterie NiP<sub>3</sub>/Li ont montré que l'augmentation du rapport P/Ni permet d'accroître la capacité du premier cycle électrochimique (1400 mAh/g) par rapport à NiP<sub>2</sub>-HT et BM (950-1100 mAh/g). Néanmoins, la cyclabilité de la batterie est sévèrement diminuée (moins de 10 cycles) sur la fenêtre de potentiel [0-2V]. En évitant la zone à bas potentiel de la batterie NiP<sub>3</sub>/Li, nous avons trouvé un compromis entre une bonne cyclabilité une capacité limitée à 600mAh/g.

L'analyse par DRX in-situ couplée à l'analyse par METHR a montré la mise en place d'une réaction de conversion : NiP<sub>3</sub> + 9 Li -> 3 Li<sub>3</sub>P + Ni°. La formation d'une phase ternaire, qui pourrait être celle observée lors de la réaction de NiP<sub>2</sub> (monoclinique) avec le lithium, rentre en compétition avec la conversion directe. Les mesures GITT et chronoampérométriques montrent que dans le domaine 0<x<4 Li la cinétique de réaction du lithium est lente et nous observons un seul mécanisme de nucléation-croissance d'une nouvelle phase.

En fin de la décharge, nous observons par DRX et METHR la formation des nanoparticules de nickel dans une matrice de Li<sub>3</sub>P. La réaction électrochimique de la première décharge peut être décrite avec les équations :



En fin de charge, une électrode amorphe aux rayons X est observée. Les micrographies METHR montrent la formation d'une couche organique en fin de charge et de décharge. Cette couche n'est pas formée pendant le plateau de biphasage à 0,5V. Les études menées sur la formation d'une couche organique dans le cas des matériaux de conversion [122] ont montré qu'elle est composée d'oligomères d'éthylène oxyde dues à la réduction de DMC (diméthyle carbonate) utilisé comme solvant. Dans le cas de NiP<sub>3</sub>, la meilleure cyclabilité obtenue à potentiel limité [0,48-2V] peut s'expliquer par l'absence de la couche organique qui semble inhiber fortement la réversibilité de la batterie NiP<sub>3</sub>/Li sur la fenêtre de potentiel 0-2V.

### C. Les phosphures de nickel riches en élément de transition

Afin d'étendre notre réflexion sur le rôle de la proportion Ni/P sur le mécanisme redox et donc sur les performances (capacité et cyclabilité), nous avons sondé les phosphures riches en nickel. Les premières analyses électrochimiques ont montré un changement drastique des propriétés électrochimiques pour les composés  $Ni_xP_y$  avec un ratio  $x/y \gg 1$ . Parmi l'ensemble des phases que nous avons testé, les seules phases dans le domaine de composition de 0 à 50% de phosphore qui présentent des affinités vis-à-vis du lithium sont NiP et  $Ni_5P_4$  ( $Ni_{1,25}P$ ). Tous les autres composés, très riches en nickel ( $Ni_3P$ ,  $Ni_2P$ ,  $Ni_{12}P_5$ ) ne réagissent pas avec le lithium.

Dans cette dernière partie de ce chapitre, nous présentons les performances électrochimiques de  $Ni_5P_4$  ( $Ni_{1,25}P$ ) et NiP.

#### 1) Synthèse et caractérisation

Les phosphures de nickel  $Ni_5P_4$  ( $Ni_{1,25}P$ ) et NiP ont été obtenus par une synthèse haute température [p. 33].

NiP cristallise dans le système orthorhombique, dans le groupe d'espace  $Pbca$ , dont la maille cristalline élémentaire contient huit groupements formulaires. La structure peut être décrite comme un empilement de prismes distordus de nickel coordonnés par des atomes de phosphore [p. 29].

$Ni_5P_4$  cristallise dans le système hexagonal, dans le groupe d'espace  $P6_3mc$ , dont la maille unitaire contient quatre groupements formulaires par maille. L'atome de nickel et de phosphore se trouvent dans quatre sites cristallographiques distincts. L'atome de nickel est dans un environnement tétraédrique ou pyramidal de phosphore.

L'analyse par DRX montre la pureté des phases obtenues [p. 43] en bon accord avec les données cristallographiques rapportées dans la littérature [58]. Dans le cas de la synthèse de NiP, nous avons observé  $Ni_5P_4$  comme impureté minoritaire.

La microscopie électronique à balayage montre des particules monolithique de taille comprise entre 20-70  $\mu m$  dans le cas de NiP et des particules de plus faible dimension (2-5  $\mu m$ ) dans le cas de  $Ni_5P_4$  [p. 43].

## 2) Performances électrochimiques de NiP et Ni<sub>1,25</sub>P (Ni<sub>5</sub>P<sub>4</sub>)

Les mesures électrochimiques effectuées sur les électrodes à base de NiP et Ni<sub>1,25</sub>P (Ni<sub>5</sub>P<sub>4</sub>) sont faites sans utilisation de liant [p. 40]. Un simple mélange de 15% massique de noir de carbone et 85% de matériau actif a été employé.

Les résultats obtenus de capacité et de cyclabilité pour ces matériaux à des régimes allant de C/10 à 2C [Annexe A] sont montrés sur la fig. III.46. La capacité massique obtenue au premier cycle de charge/décharge est de l'ordre de 200-700 mAh/g en fonction du régime utilisé dans tous les cas. La capacité diminue progressivement au fur et à mesure des cycles électrochimiques. En utilisant des régimes rapides, C/5 ou 2C, notamment dans le cas de NiP, on observe que la capacité irréversible du premier cycle diminue sensiblement. Après dix cycles électrochimiques, la capacité est comprise entre 150 et 400 mAh/g.

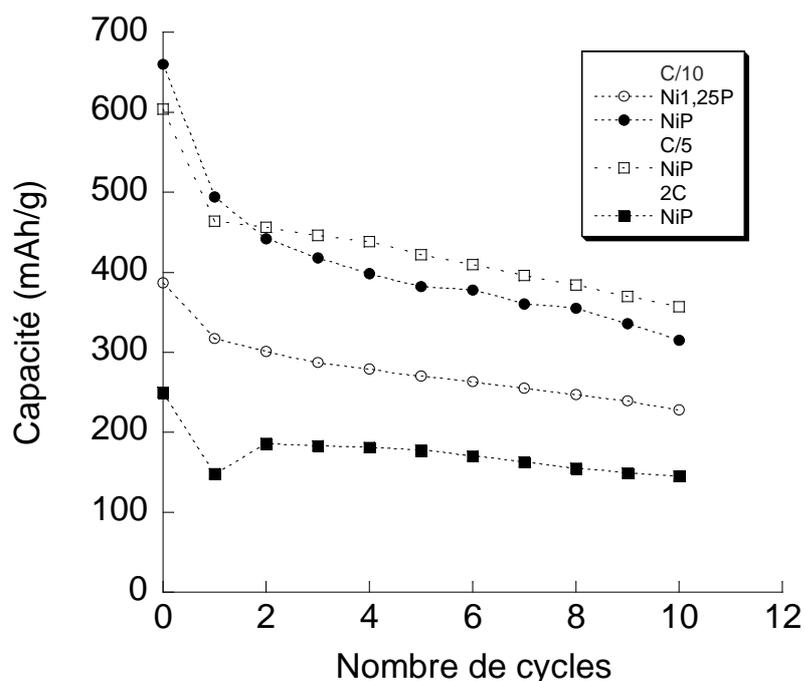


Fig. III.46 : Capacité massique en fonction de nombre de cycles dans le cas de NiP et Ni<sub>1,25</sub>P (Ni<sub>5</sub>P<sub>4</sub>)

Le tableau III.8 récapitule la tenue en capacité des phases NiP et Ni<sub>1,25</sub>P ainsi que les potentiels des processus observés pendant le cycle électrochimique.

		Processus dans la fenêtre de potentiel [0-2V]			Capacité (mAh/g)/(Ah/l)						
Pic		Réduction (1)	Oxydation	Réduction (2)	1 <sup>er</sup> cycle			Perte au 1 <sup>er</sup> cycle (%)	Capacité au 10 <sup>ème</sup> cycle		
					C/10	C/5	2C	C/10	C/10	C/5	2C
<b>NiP</b>	1	0,48V	-	-	492 / 2878	463 / 2700	147 / 860	15	315 / 1840	463 / 2708	147 / 860
	A	-	1,1V	-							
	B	-	-	0,65V							
	C	-	-	0,6V							
		Processus dans la fenêtre de potentiel [0-0,64-2V]			Capacité (mAh/g)/(Ah/l)						
Pic		Réduction (1)	Oxydation	Réduction (2)	1 <sup>er</sup> cycle		Perte au 1 <sup>er</sup> cycle (%)	Capacité au 10 <sup>ème</sup> cycle			
<b>Ni<sub>1,25</sub>P</b>	1	0,25-0V	-	-	C/10			19	228/1440		
	A	-	1,1V	-	315/1990						
	B	-	-	0,65V							
	C	-	-	0,5V							

 Tableau III.8 : Capacité spécifique après dix cycles des phases NiP et Ni<sub>1,25</sub>P

### 3) Analyses électrochimiques

#### 3.1) Mesures galvanostatiques et potentiodynamiques

Les courbes galvanostatiques et les dérivées (-dx/dV) obtenues sur la poudre de NiP et Ni<sub>1,25</sub>P sont présentées sur la fig. III.47. Elles confirment un mécanisme électrochimique impliquant plusieurs processus. La première décharge est représentée en pointillés et les cycles suivants en traits continus sur la courbe de dérivée.

**NiP** : La courbe galvanostatique de NiP montre une interaction avec 2,2 Li par unité formulaire pendant la première décharge à 0V, fig. III.46a. Durant la charge, 1,6 Li sont extraits de l'électrode ce qui correspond à des capacités de 490mAh/g (2878 mAh/cm<sup>3</sup>). Une perte faradique de 15% est observée lors du premier cycle de la batterie. Au dixième cycle la capacité est réduite à 315 mAh/g (1840 mAh/cm<sup>3</sup>).

Pour NiP, après un amorçage à 0,75V, correspondant à l'interaction du Li avec le carbone, fig. III.47a, un plateau de potentiel est observé à 0,5V, pendant lequel 1 Li est inséré dans l'électrode. Ce plateau correspond à un processus biphasé se traduisant par un pic fin et intense sur la courbe potentiodynamique, fig. III.47b (noté 1).

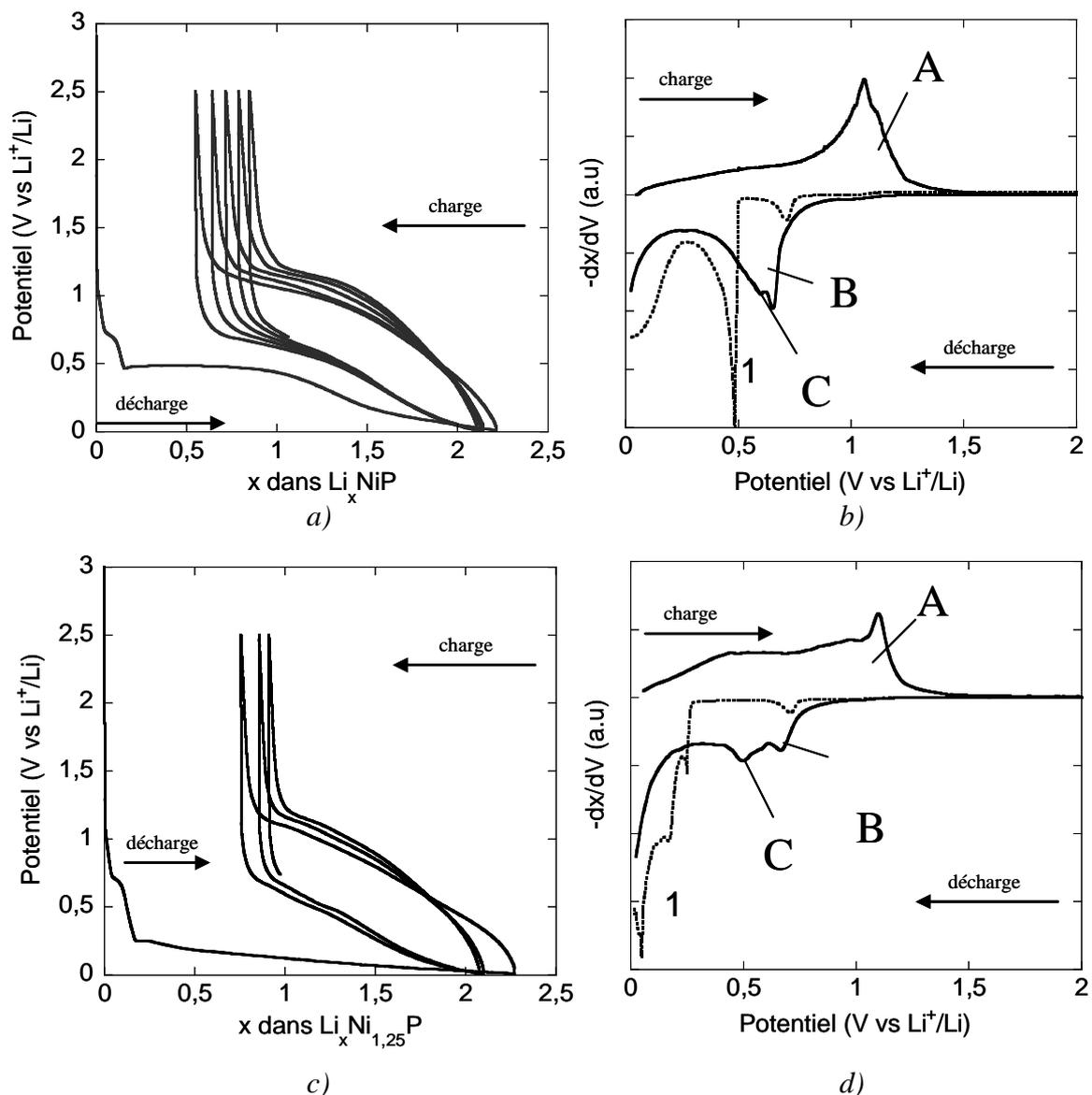


Fig. III.47 : Courbes a) galvanostatique et b) dérivée de la courbe galvanostatique de NiP et c) galvanostatique et d) dérivée de la courbe galvanostatique de Ni<sub>1,25</sub>P enregistrées à un régime de C/10

**Ni<sub>1,25</sub>P** : Dans le cas de Ni<sub>1,25</sub>P, on observe une réaction de 2,2 Li pendant la première décharge et une extraction de 1,45 Li en charge, fig. III.47c, ce qui correspond à une capacité réversible au premier cycle de 315 mAh/g (1990 mAh/cm<sup>3</sup>). La perte faradique est de 19% et la capacité au dixième cycle est de 228 mAh/g (1440 mAh/cm<sup>3</sup>). Sur la courbe de dérivée, fig. 47d, on observe un pic large et mal défini entre 0,25 et 0V (noté 1) pendant la première décharge.

Pendant la charge de 0 à 2V, une forte polarisation, par rapport à la première décharge, est observée dans les deux cas. Le profil galvanostatique n'est pas très différent pour NiP et

Ni<sub>1,25</sub>P. Dans les deux cas, un pic incrémental (A), très large, est observé, centré à 1,1V dans le cas de NiP, fig.III.47b, d. Dans le cas de Ni<sub>1,25</sub>P le pic A s'étend sur tout le domaine 0,25-1V, et correspondrait à un processus de monophasage.

La deuxième décharge de la batterie, de 2 à 0V, est très différente pour les deux matériaux. Après une descente monotone de potentiel de 2 à 0,65V (B) un deuxième phénomène intervient à 0,6V et 0,5V, dans le cas de NiP et Ni<sub>1,25</sub>P, respectivement, suivi d'un phénomène aux potentiels proches de 0V. Le pseudo plateau de potentiel à 0,5V, observé pendant la première décharge de NiP, n'est plus présent en seconde décharge. La différence des potentiels de réaction et de forme de courbe entre la première et la deuxième décharge est nettement plus importante dans le cas de Ni<sub>1,25</sub>P.

### 3.2) Mesures chronoampérométriques

Les différents processus intervenant pendant la première décharge des batteries NiP/Li et Ni<sub>1,25</sub>P/Li, ont été également étudiés par chronoampérométrie, fig. III.48 et fig. III.49. Au cours de la première décharge, une forme en cloche du chronoampérogramme est observée, dans le cas du processus 1 de la batterie NiP/Li, fig. III.48a, b, caractéristique d'une réaction de biphasage. L'intensité du courant augmente (en valeur absolue) en fonction du temps à chaque pas de potentiel imposé, corrélé à une augmentation de la surface réactionnelle d'interface dans le cas d'un mécanisme biphasé avec nucléation-croissance [105]. Après le processus 1, le courant atteint rapidement la valeur d'équilibre imposée en diminuant quasi-linéairement, caractérisant un état mixte entre la fin de la réaction de biphasage et une insertion topotactique dans la nouvelle phase. Dans le cas de la première décharge de la batterie Ni<sub>1,25</sub>P/Li, fig. III.49a, b, on observe une variation quasi-linéaire du courant en fonction du temps lors du processus 1, caractéristique d'une réaction de biphasage avec une cinétique limitée par la diffusion dans la nouvelle phase.

La courbe chronoampérométrique de la première charge et deuxième décharge des deux batteries, fig. III.48c, d, et fig. III.49c, d, montre que le courant atteint rapidement la valeur imposée ce qui est caractéristique des processus de monophasage, ce qui est en bon accord avec les larges pics incrémentaux observés sur les courbes de dérivées.

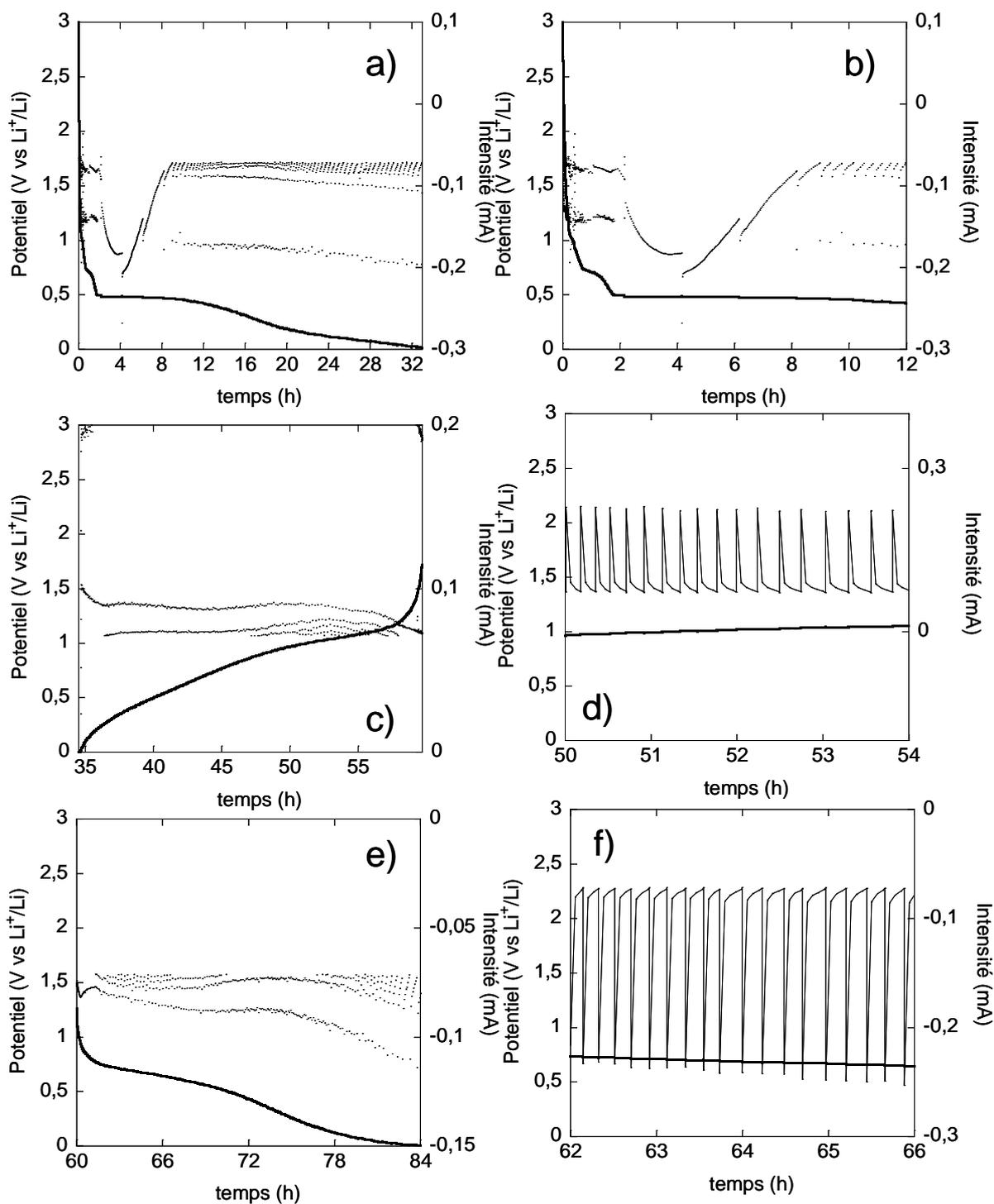


Fig. III.48 : Courbes chronoampérométriques de NiP à un régime de 5mV/h et un courant limite de 1Li/10h ; a) la première décharge, b) agrandissement de la première décharge (0-12h); c) première charge, d) agrandissement de la première charge (50-54h); e) deuxième décharge, f) agrandissement de la deuxième décharge (62-66h)

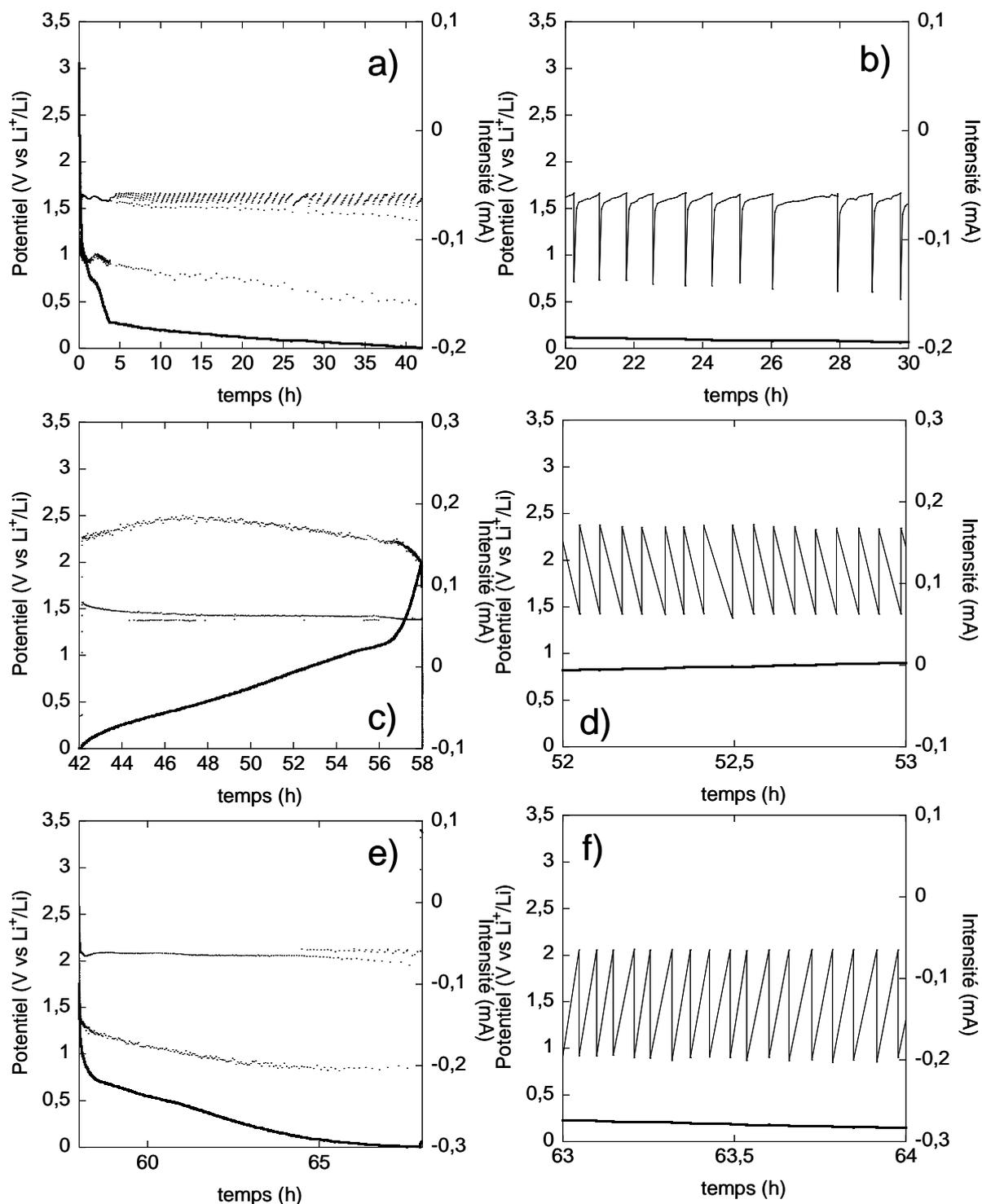


Fig. III.49 : Courbes chronoampérométriques de  $Ni_5P_4$  à un régime de  $5\text{ mV/h}$  et un courant limite de  $1\text{ Li}/10\text{ h}$  ; a) la première décharge, b) agrandissement de la première décharge (20-30h); c) première charge, d) agrandissement de la première charge (52-53h); e) deuxième décharge, f) agrandissement de la deuxième décharge (63-64h)

Les résultats d'analyse électrochimique, montrent que dans le cas de matériaux d'électrode de stœchiométrie très proche, mais avec des structures cristallographiques différentes, le mécanisme de réaction avec le lithium est différent.

#### 4) Diffraction de rayons X in-situ

La fig. III.50 montre les diffractogrammes enregistrés in-situ, au laboratoire, lors du cycle électrochimique de la batterie NiP/Li à un régime de C/20.

Lors de la première décharge, fig. III.50a, on observe une diminution progressive en intensité des pics de Bragg de NiP entre  $0 < x < 0,7$  Li. A partir de 0,7 Li, un nouveau pic apparaît à  $29,46^\circ 2\theta$ , fig. III.50b, ne correspondant à aucune phase binaire ou ternaire rencontrée dans ce système. A la fin de la première décharge, le diffractogramme montre des pics de Bragg faibles en intensité de NiP, de l'impureté  $\text{Ni}_5\text{P}_4$  et de la nouvelle réflexion à  $29,46^\circ 2\theta$ .

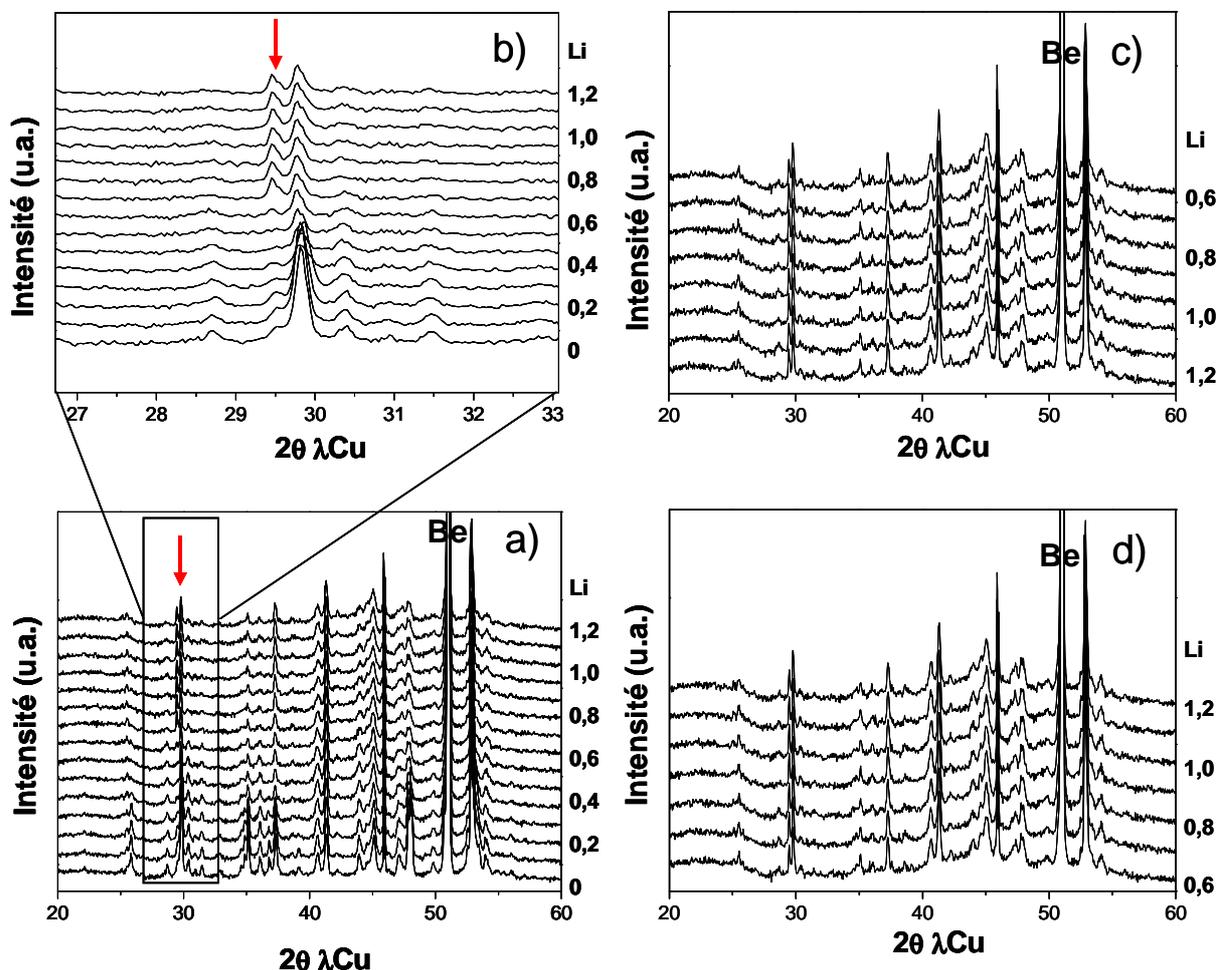


Fig. III.50 : Diffraction de RX in-situ de la batterie NiP/Li pendant la a) première décharge ; b) agrandissement de la première décharge entre  $27-33^\circ 2\theta$  ; c) première charge ; d) deuxième décharge

Les diffractogrammes enregistrés lors de la charge et décharge suivantes ne montrent aucun changement.

Les diffractogrammes enregistrés in-situ de la batterie  $\text{Ni}_{1,25}\text{P}/\text{Li}$  à un régime de C/20 sont présentés sur la fig. III.51.

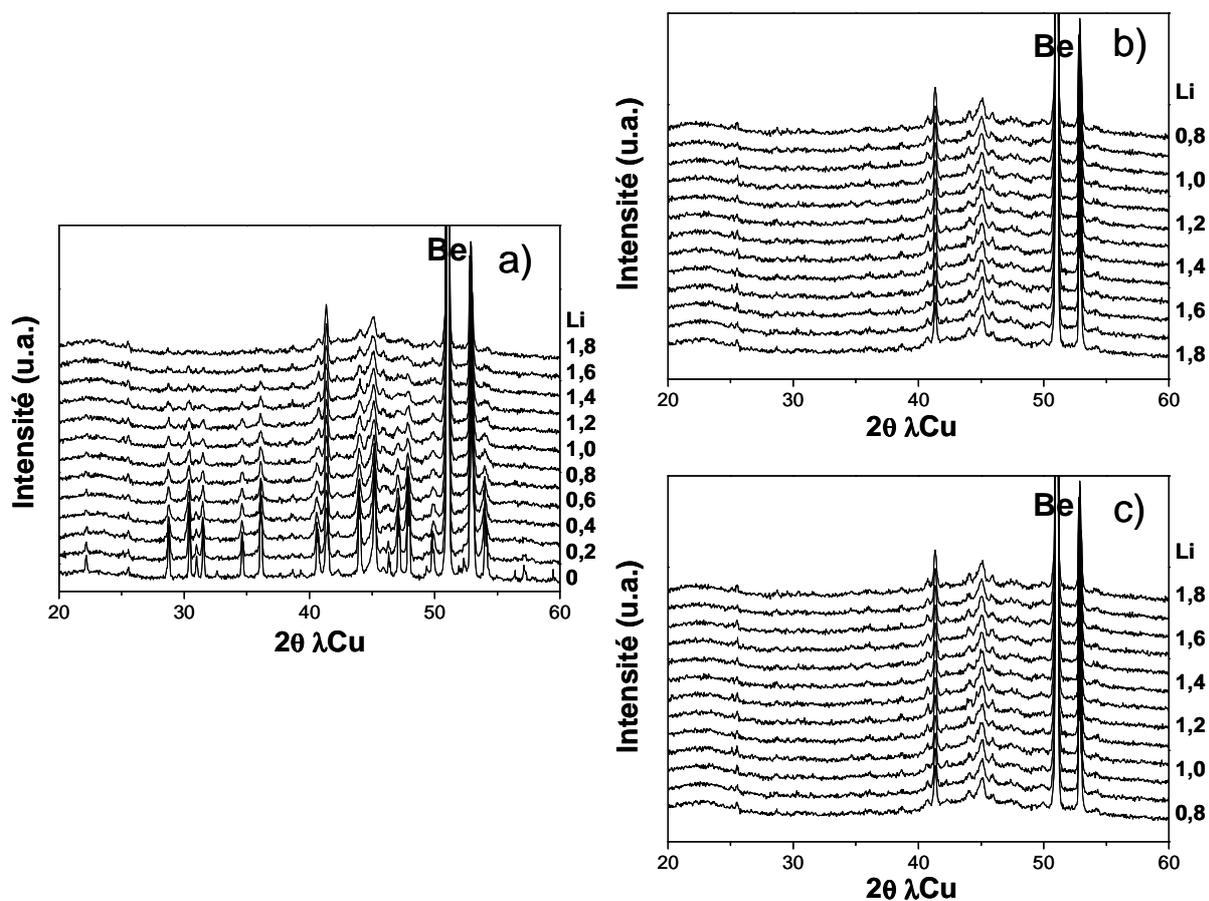


Fig. III.51 : Diffraction de RX in-situ de la batterie  $\text{Ni}_{1,25}\text{P}/\text{Li}$  pendant la a) première décharge ; b) première charge ; c) deuxième décharge

La première décharge de la batterie, fig. III.51a, conduit à une perte de cristallinité du matériau de départ lors de l'insertion de lithium dans l'électrode sans apparition de nouvelles réflexions.

Le diffractogramme correspondant à la fin de la première décharge, fig. III.51a, montre des pics du matériau de départ, à  $41$  et  $45^\circ$   $2\theta$ , témoignant d'une réaction avec le lithium incomplète.

Pendant les charge et décharge suivantes, de la batterie  $\text{Ni}_5\text{P}_4/\text{Li}$ , on n'observe pas de changements sur les diffractogrammes enregistrés.

La diffraction de RX in-situ, effectuée sur la batterie  $\text{NiP}/\text{Li}$  a montré la mise en place d'une transformation biphasé partielle de  $\text{NiP}$ , lors de la décharge, vers une phase non déterminée, dont un seul pic de diffraction est observé. Dans le cas de la batterie  $\text{Ni}_{1,25}\text{P}/\text{Li}$ ,

on observe une amorphisation partielle de l'électrode lors de la première décharge, sans qu'aucune formation de nouvelle phase soit observée. Pendant le cycle électrochimique des deux batteries, aucun changement n'est observé sur les diffractogrammes. Après la première décharge, l'absence d'information par DRX, corrélée aux mesures chronoampérométriques, suggère une insertion du lithium de type solution solide dans l'électrode amorphisée. Pour  $\text{Ni}_{1,25}\text{P}$ , ou dans une phase inconnue formée pendant la première décharge pour NiP. Ces deux phases avec un rapport Ni/P~1 montrent un mécanisme très différent de celui observé pour les phosphures de nickel avec Ni/P<1.

## D. Conclusion générale sur les phosphures de nickel

### Rôle du rapport Ni/P

Le système Li-Ni-P que nous avons étudié montre la grande diversité de la réactivité du lithium vis-à-vis des phosphures de nickel. Nous avons pu établir quelques généralités concernant la réactivité électrochimique des phosphures de nickel. Les phases actives vis-à-vis du lithium, sont celles dont le rapport  $Ni/P < 1$ . Parmi elles, les plus riches en phosphore,  $NiP_3$ ,  $NiP_2$ , montrent une réaction de conversion en première décharge, avec ou sans formation de phase ternaire intermédiaire. Les matériaux, avec un rapport  $Ni/P \sim 1$ ,  $NiP$  et  $Ni_5P_4$  ( $Ni_{1,25}P$ ), présentent une amorphisation lors de la réaction avec le lithium. L'arrangement structural plus ou moins ouvert, le type de liaisons rencontrées et la structure électroniques dans les composés de rapport  $Ni/P \leq 1$  peut expliquer, en partie, la différence de réactivité. En augmentant le rapport Ni/P dans la structure, la quantité relative des liaisons homoatomiques de type Ni-Ni augmente considérablement. Dans le cas des composés riches en phosphore, on observe plutôt des liaisons hétéroatomiques (Ni-P) avec un caractère plus ionique [127]. Les mesures électrochimiques effectuées sur la batterie  $NiP_2/Li$  puis sur  $NiP_3/Li$  ont montré que la diminution de rapport Ni/P augmente la capacité du premier cycle électrochimique (de 1000 à 1400 mAh/g, de  $NiP_2$  à  $NiP_3$ ). Néanmoins, la cyclabilité de la batterie est sévèrement diminuée de  $NiP_2$  à  $NiP_3$  (moins de 10 cycles) sur la fenêtre de potentiel [0-2V].

### Comportement électrochimique à structure identique, métal ou pnictogène différent

Un comportement électrochimique semblable a été observé dans le cas de  $CoP_3$ , isostructural de  $NiP_3$ , comme matériau d'électrode [48,54]. Les auteurs reportent une réaction de conversion en première décharge, mais à la différence du mécanisme électrochimique de la batterie  $NiP_3/Li$ , la formation d'une nouvelle phase n'est pas observée. Les tests électrochimiques dans le cas de  $CoP_3$  à des potentiels limités n'ont pas montré une amélioration de la cyclabilité alors que la coupure évitant le bas potentiel de la batterie  $NiP_3/Li$ , a permis un compromis entre une bonne cyclabilité une capacité relativement élevée. Les antimoniures de même structure skutterudite que  $NiP_3$ ,  $CoSb_3$  [128,129] et  $Co_{1-2y}Fe_yNi_ySb_3$  [130], montrent une capacité réversible plus faible sur la fenêtre de potentiel [0-

2V]. Dans le cas de  $\text{CoSb}_3$ , les auteurs montrent par spectroscopie Mössbauer  $^{121}\text{Sb}$  la formation possible d'une phase ternaire avec le lithium, non détectée par DRX. Le composé quaternaire  $\text{Co}_{1-2y}\text{Fe}_y\text{Ni}_y\text{Sb}_3$  présente des performances électrochimiques relativement faibles et la cyclabilité est améliorée dans le cas extrême de composition avec  $y=1/2$  i.e.  $\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Sb}_3$ .

### Mécanismes des $\text{MPn}_2$ (M=Ni, V, Cu ; Pn= P, Sb) pour M et Pn variable

L'insertion électrochimique du lithium dans les phases  $\text{NiP}_2$ -HT et  $\text{NiP}_2$ -BM conduit à une capacité réversible au premier cycle comprise entre 950 et 1100 mAh/g avec des électrodes sous forme de poudre. Ces capacités sont corrélées à un mécanisme d'insertion-conversion pour  $\text{NiP}_2$ -HT et une réaction de conversion directe pour  $\text{NiP}_2$ -BM en  $\text{Li}_3\text{P}$  et nickel. Une excellente cyclabilité est obtenue en limitant le domaine de potentiel au processus « d'insertion » de  $\text{Li}_2\text{NiP}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_y\text{NiP}_2$ , en d'autres termes en évitant la transformation en  $\text{Li}_3\text{P}$  et nickel. En comparant les performances et les mécanismes électrochimiques de  $\text{NiP}_2$  (sous ses deux formes polymorphes) avec d'autres phosphures binaires de la même stœchiométrie, mettant en jeu un élément de transition différent, on observe des différences notables. L'étude sur les phosphures d'éléments de transition au début de période,  $\text{VP}_2$ , a montré une capacité massique de l'ordre de 400-500 mAh/g. Pour  $\text{VP}_2$ , aucune réaction de conversion n'est observée [45]. L'analyse détaillée par RMN  $^{31}\text{P}$  a confirmé l'absence de  $\text{Li}_3\text{P}$  en fin de décharge et la formation d'une phase ternaire, dont la structure et la composition restent non élucidées. Avec les phosphures d'éléments de transition en fin de période,  $\text{CuP}_2$  [47] et  $\text{FeP}_2$  [46], la réaction de conversion a lieu, avec formation de  $\text{Li}_3\text{P}$  et de nanoparticules métalliques. Le mécanisme proposé pour  $\text{FeP}_2$ , par le groupe de L. Nazar, est la formation d'une phase ternaire de stœchiométrie  $\text{Li}_6\text{FeP}_2$ . Nous reviendrons plus en détails sur ce mécanisme dans le chapitre traitant le système Li-Fe-P. Le composé  $\text{NiSb}_2$  de structure et atome pnictogène différents, montre également une formation de  $\text{Li}_3\text{Sb}$  et nickel métallique en fin de décharge [98].

Les composés se trouvant à la limite de réactivité vis-à-vis du lithium définie lors de notre étude,  $\text{NiP}$  et  $\text{Ni}_5\text{P}_4$  ( $\text{Ni}_{1,25}\text{P}$ ), montrent des capacités comprises entre 200-300mAh/g à un régime de C/10. L'analyse des réactions a montré une amorphisation de l'électrode lors de la première décharge. Dans le cas de  $\text{NiP}$ , l'apparition d'un pic de Bragg, non interprété, laisse penser qu'une phase partiellement ordonnée est créée en première décharge. Néanmoins, la perte de cristallinité des matériaux de départ et l'absence de modifications des

diffractogrammes au cours des cycles suivants ne permettent pas de mieux identifier le mécanisme en cyclage. Une capacité massique de l'ordre de 150mAh/g, sur plus de 20 cycles, à un régime de 2C dans le cas de la batterie NiP/Li. Cependant, pour mieux comprendre cette réactivité à des régimes élevés, une étude complète et plus détaillée sera nécessaire.

## E. Perspectives

Quelles sont les voies possibles d'amélioration des performances pour les phosphures d'éléments de transition (PET) ?

Depuis quelques années, l'utilisation des nanomatériaux est une des voies exploitées pour augmenter la capacité, mais aussi (et c'est ce point qui nous intéresse) le régime de fonctionnement des batteries. La nanostructuration permet de diminuer les chemins de diffusions du lithium et d'améliorer ainsi la cinétique de réaction. Poursuivant ce but, nous avons tenté la synthèse de nanoparticules de phosphure de nickel par plusieurs méthodes présentées dans le Chapitre II : la voie hydrothermale et la synthèse organométallique. Malgré les résultats satisfaisants de la synthèse, les tests électrochimiques n'ont pas été concluants. Dans le cas de la synthèse hydrothermale, seuls les phosphures riches en nickel ont été obtenus de taille des particules de l'ordre d'une centaine de nanomètres, et ils n'ont montré aucune activité vis-à-vis du lithium, Chapitre III-C. La synthèse organométallique, nous a permis d'obtenir des particules de phosphure de fer (FeP) d'une taille en dessous de 20nm. Par contre, les produits secondaires de la réaction forment une couche organique dense et difficile à enlever à la surface des particules inhibant ensuite la réaction électrochimique avec le lithium.

Nous avons alors tenté la nanostructuration de l'électrode entière comme cela a été présenté dans la partie expérimentale, [p. 37]. Nous avons « phosphoré » des nanotiges de nickel, préparées au laboratoire ou par P. Simon de l'Université de Toulouse. Les détails de la préparation sont présentés dans le Chapitre II. La composition la plus riche en phosphore que nous avons obtenu, en préservant la nanostructuration, est Ni/P=60/40, après une durée de 4h à une température de 400°C. La diffraction de RX montre l'absence de pics de diffraction attestant la nature amorphe de la couche de PET formée [Chapitre II, page 38].

Les mesures électrochimiques ont été effectuées dans des cellules Swagelok<sup>TM</sup> sans ajout des additifs. La courbe électrochimique en régime galvanostatique et la capacité obtenue sont présentées sur la fig. III.52.

La forme de la courbe galvanostatique pendant la première décharge et charge, sur la fig. III.52a, est très similaire à celle observée dans le cas de NiP<sub>2</sub>-BM. On observe une diminution progressive du potentiel lors de l'insertion de lithium, sans formation de plateaux de biphasage. Ce test « exploratoire » montre qu'une forte capacité (~6mAh/cm<sup>2</sup>) semble se stabiliser après les premiers cycles. L'impossibilité actuelle de connaître la surface de

matériau actif sur les nanotiges oblige à exprimer les capacités ramenées à la surface géométrique de l'électrode.

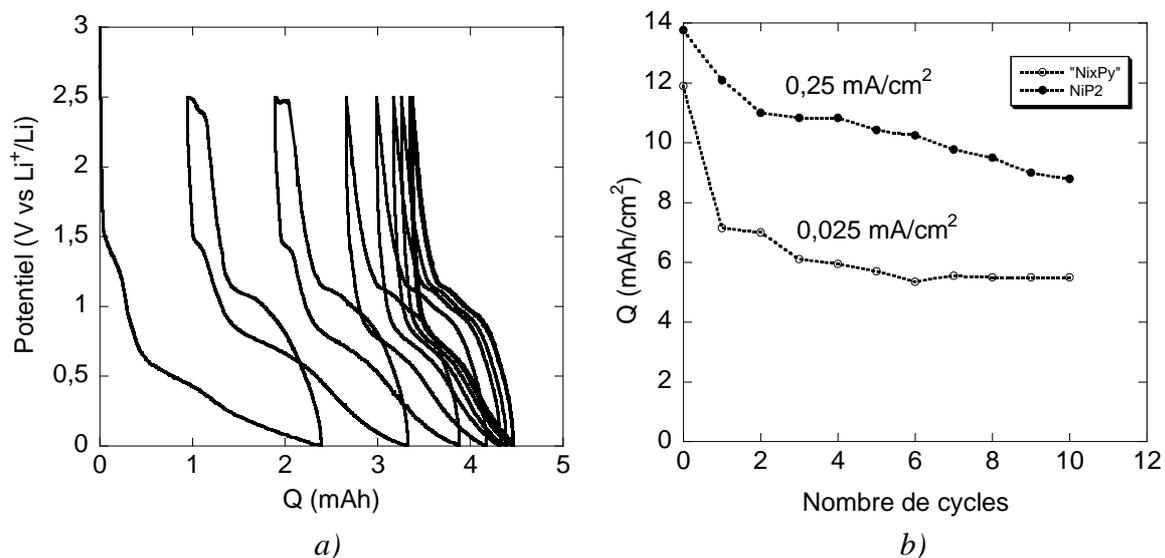


Fig. III.52 : Courbe galvanostatique a) des nanotiges de  $Ni_xP_y$  ainsi que b) la tenue en cycle comparée à  $NiP_2$  obtenu par mécanosynthèse

Ces premiers résultats, montrant la réactivité vis-à-vis du lithium des nanotiges de phosphore de nickel, encouragent l'étude sur les électrodes nanostructurées et leur préparation. Des séries de traitements thermiques sont en cours pour obtenir une teneur en phosphore plus élevée tout en préservant la nanostructuration.

## LE SYSTEME LI-FE-P



## LE SYSTEME LI-FE-P

Dans le chapitre précédent nous avons montré les performances et les mécanismes électrochimiques des phases  $\text{NiP}_x$  comme électrode négative pour batterie Li-ion. Nous avons poursuivi l'étude avec une deuxième famille de matériaux également totalement inexplorée dans le domaine d'application des batteries: les phosphures de fer  $\text{FeP}_x$  ( $x=1, 2, 4$ ). Le mécanisme de réaction vis-à-vis du lithium des  $\text{FeP}_x$  nous intéresse d'autant plus que des études préalables sur les PET ont montré des mécanismes radicalement différents pour les PET impliquant un élément d du début de période III (Ti, V) et pour ceux impliquant un élément en fin de période (Cu, Zn). Le cas intermédiaire du Fe est intéressant pour comprendre l'influence du remplissage des orbitales 3d sur le mécanisme électrochimique des PET. L'utilisation de la spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  dans l'étude des mécanismes électrochimiques couplée à celle des mesures magnétiques et à la diffraction des rayons X est un « outil » puissant de caractérisation qui nous permet d'acquérir un grand nombre d'informations sur les processus redox au sein de l'électrode  $\text{FeP}_x$  lors du cyclage de la batterie.

Ce chapitre présente les performances électrochimiques des phases  $\text{FeP}_x$  par rapport au lithium et la caractérisation des mécanismes mis en jeu.

De nombreuses données concernant la cristallographie, la spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  et les propriétés physiques des phases  $\text{FeP}_x$  sont répertoriées dans la littérature des années 1960-1980 [77,80-82,131-133]. Les propriétés électrochimiques ont été étudiées pour la première et unique fois par le groupe de L. Nazar [46] en 2002, avec l'étude de la réactivité de  $\text{FeP}_2$  par rapport au lithium. Les auteurs reportent une réaction électrochimique très réversible au premier cycle à des régimes relativement élevés, C/5 et C/2, qui ont amené les auteurs à déposer un brevet [134]. D'un point de vue mécanistique, ils observent la formation d'une phase ternaire, pendant la première décharge de la batterie  $\text{FeP}_2/\text{Li}$ , de stœchiométrie estimée  $\text{Li}_6\text{FeP}_2$ . Dans le cas des antimoniures de fer,  $\text{FeSb}_x$ , seules les propriétés électrochimiques de  $\text{FeSb}$  [135] et  $\text{FeSb}_2$  ont été abordées sans que le mécanisme soit étudié en détails [136,137]. Pour ces deux matériaux d'électrode, une faible cyclabilité de la batterie est décrite et les auteurs proposent une réaction de conversion en première décharge, donnant la formation de Fe et  $\text{Li}_3\text{Sb}$ .

Nous avons synthétisé tous les composés binaires du système Fe-P, et le seul composé ternaire lithié – LiFeP. Nous avons analysé leurs performances électrochimiques et identifié en grande partie les mécanismes réactionnels. Notre approche consiste à étudier par un ensemble de techniques de caractérisation les différentes étapes de la réaction du lithium avec les composés binaires de type  $\text{FeP}_x$  et de les comparer aux rares études existant dans la littérature, décrites ci-dessus. Dans le cas de  $\text{FeP}_2$ , nous verrons que le mécanisme réactionnel que nous déduisons est très différent de celui proposé par l'équipe de L. Nazar.

## A. Les phosphures de fer : FeP, $\text{FeP}_2$ et $\text{FeP}_4$

### 1) Synthèse et caractérisation

Les phosphures de fer, FeP et  $\text{FeP}_2$ , utilisés dans cette étude sont obtenus par réaction de poudre de fer avec du phosphore rouge, en quantités stœchiométriques, dans un tube en silice scellé sous vide.  $\text{FeP}_4$  a été préparé par voie céramique en flux d'étain avec un rapport Fe :P :Sn de 1 :10 :40 [81]. Pour la synthèse de la phase ternaire LiFeP, l'ampoule en silice a dû être remplacée par un tube en inox, scellé sous argon, pour éviter la réactivité du lithium vis-à-vis du quartz.

Les diffractogrammes de rayons X des synthèses FeP,  $\text{FeP}_2$  et  $\text{FeP}_4$  ont montré la présence majoritaire des phases recherchées avec la présence minoritaire d'impuretés dans le cas de LiFeP et  $\text{FeP}_4$ . Les diffractogrammes des phosphures synthétisés [p. 44] montrent des pics de Bragg intenses et fins témoignant d'une forte cristallinité et d'une grande taille des cristallites.

*FeP* : Dans la maille unitaire de FeP, décrite dans le Chapitre II, [p. 30], cristallisant dans le groupe d'espace  $Pna2_1$  [76], l'atome de fer est en site octaédrique distordu d'atomes de phosphore et dodécaédrique fortement distordu d'atomes de fer. Cette structure peut être décrite comme un empilement compact d'octaèdres  $\text{FeP}_6$  partageant des faces et des arêtes. FeP présente un paramagnétisme de Pauli à partir de la température ambiante jusqu'à 130K, en dessous de cette température il devient antiferromagnétique [77]. Ce matériau montre aussi une conductivité métallique [78].

*FeP<sub>2</sub>* : D'un point de vue cristallographique,  $\text{FeP}_2$  est classifié dans la branche löllingite de structure type marcassite, décrite dans le Chapitre II [p. 31], et cristallise dans le groupe d'espace  $Pnmm$  [138]. L'atome de fer est dans un octaèdre légèrement distordu de phosphore.

Les octaèdres partagent tous les sommets et ainsi la structure est plus ouverte que celle du FeP. FeP<sub>2</sub> est diamagnétique et semi-conducteur [80].

*FeP<sub>4</sub>*: La phase FeP<sub>4</sub> cristallise dans le système monoclinique de groupe d'espace *P2<sub>1</sub>/c* [81], décrite dans le Chapitre II [p. 31]. L'atome de fer est dans un environnement octaédrique d'atomes de phosphore. Les octaèdres partagent les sommets et les arêtes. Cette structure est la plus ouverte des trois phosphures binaires présentés. Ce matériau est semi-conducteur et diamagnétique [81,82].

*LiFeP* : Dans la maille unitaire de LiFeP, cristallisant dans le groupe d'espace *P4/nmm* [39], l'atome de fer est dans un environnement tétraédrique d'atomes de phosphore. Les plans de la structure lamellaire sont formés à partir des tétraèdres partageant les arêtes [p. 32]. Les atomes de lithium se trouvent entre les plans.

D'un point de vue structural, en augmentant le nombre de phosphore par maille la structure devient plus ouverte ce qui se reflète par une diminution de la densité selon l'ordre FeP (6,19) > FeP<sub>2</sub> (5,11) > FeP<sub>4</sub> (4,13). Dans les trois cas, le fer se situe dans un environnement octaédrique de phosphore. Dans le cas de FeP, le fer est en configuration d<sup>5</sup> bas spin (degré d'oxydation formel +3), dans le cas de FeP<sub>2</sub>, il est en configuration d<sup>4</sup> bas spin [80] (degré d'oxydation formel +4) et en configuration d<sup>6</sup> bas spin [81] (degré d'oxydation formel +2) dans le cas de FeP<sub>4</sub>. Ce dernier composé, présente une différence notable, par rapport aux autres, du point de vue des liaisons interatomiques. Dans le cas de FeP et FeP<sub>2</sub> on observe seulement des liaisons hétéroatomiques de type Fe-P, tandis que dans le cas de FeP<sub>4</sub>, des liaisons homoatomiques P-P sont formées dans la structure pseudo-lamellaire [p. 31].

Il apparaît intéressant d'évaluer puis de comparer la réactivité vis-à-vis du lithium de ces phosphures de fer, de stœchiométrie et structure différentes. On s'attend à une réactivité vis-à-vis du lithium différente en relation avec le nombre de phosphore par maille et corrélativement à des performances des batteries FeP<sub>x</sub>/Li modifiées.

## 2) Performances électrochimiques de FeP<sub>x</sub> (1, 2, 4) vis-à-vis du lithium

Les électrodes à base de FeP<sub>x</sub>, réalisées au laboratoire, ont été faites sans utilisation de liant [p. 40]. Un simple mélange manuel de 15% massique de noir de carbone et 85% de matériau actif a été employé.

Les courbes galvanostatiques et les dérivées correspondantes de FeP, FeP<sub>2</sub> et FeP<sub>4</sub> sont présentées sur la fig. IV.1. Dans un premier temps on ne s'attachera qu'à l'aspect performance, les processus électrochimiques seront discutés ultérieurement.

Les capacités et cyclabilités des batteries  $\text{FeP}_x/\text{Li}$ , mesurées à un régime de  $C/10$  [Annexe A] sont montrées sur la fig. IV.2. La capacité massique obtenue en première décharge pour les batteries  $\text{FeP}/\text{Li}$ ,  $\text{FeP}_2/\text{Li}$  et  $\text{FeP}_4/\text{Li}$  est  $882\text{mAh/g}$  ( $5460\text{mAh/cm}^3$ ),  $997\text{mAh/g}$  ( $5050\text{mAh/cm}^3$ ) et  $982\text{mAh/g}$  ( $4055\text{mAh/cm}^3$ ) respectivement. En utilisant toute la fenêtre de potentiel, de 0 à 2V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , une forte décroissance de la capacité est observée au cours des cycles. Elle est beaucoup plus marquée dans le cas de  $\text{FeP}_2$  et  $\text{FeP}_4$ . Après dix cycles électrochimiques, plus de 80% de la capacité initiale est perdue à un régime de  $C/10$ . La capacité réversible au premier cycle est de  $720\text{mAh/g}$  ( $4450\text{mAh/cm}^3$ ),  $650\text{mAh/g}$  ( $3300\text{mAh/cm}^3$ ) et  $529\text{mAh/g}$  ( $2184\text{mAh/cm}^3$ ) pour les électrodes de  $\text{FeP}$ ,  $\text{FeP}_2$  et  $\text{FeP}_4$ .

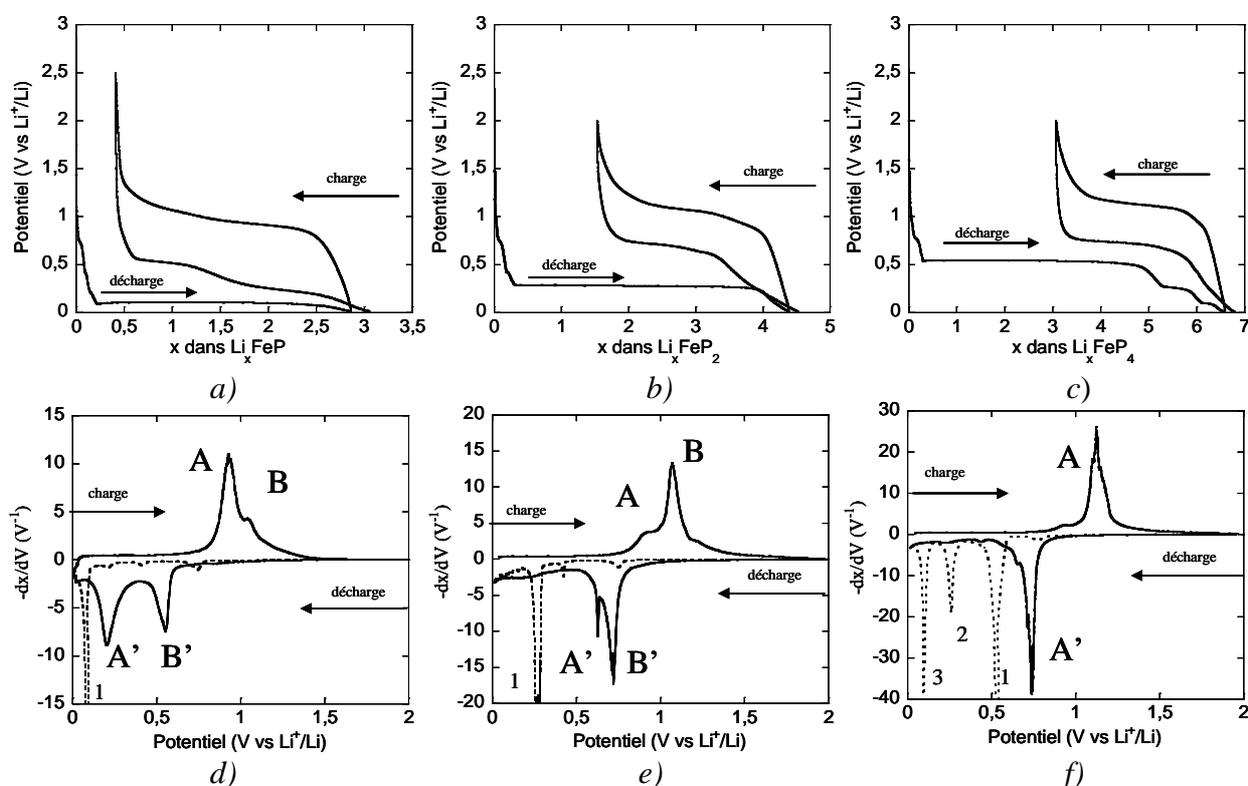


Fig. IV.1 : Courbes galvanostatiques à un régime de  $C/10$  et dérivées (a, d) de  $\text{FeP}$ , (b, e) de  $\text{FeP}_2$  et (c, f) de  $\text{FeP}_4$

Ces premiers résultats en électrochimie, montrent que les phosphures de fer sont actifs vis-à-vis du lithium et qu'une forte capacité massique et volumique est mesurée sur quelques cycles. Néanmoins, même à des régimes lents, une perte constante en capacité est observée au fur et à mesure des cycles. Les mesures effectuées à des régimes plus lents ( $C/20$  ou  $C/50$ ) n'ont pas montré une amélioration de la cyclabilité.

Les différents processus électrochimiques mis en évidence par les dérivées des courbes galvanostatiques (fig. IV.1d, e, f) sont susceptibles d'avoir des réversibilités différentes. Par ailleurs, à bas potentiel des phénomènes irréversibles impliquant l'électrolyte

peuvent également être à l'origine d'une partie de la perte en capacité. En se basant sur les potentiels des différents processus électrochimiques, mis en évidence sur les dérivées des courbes galvanostatiques, des coupures en potentiel ont donc été réalisées dans la gamme 0,2-2V pour évaluer la réversibilité des différents processus.

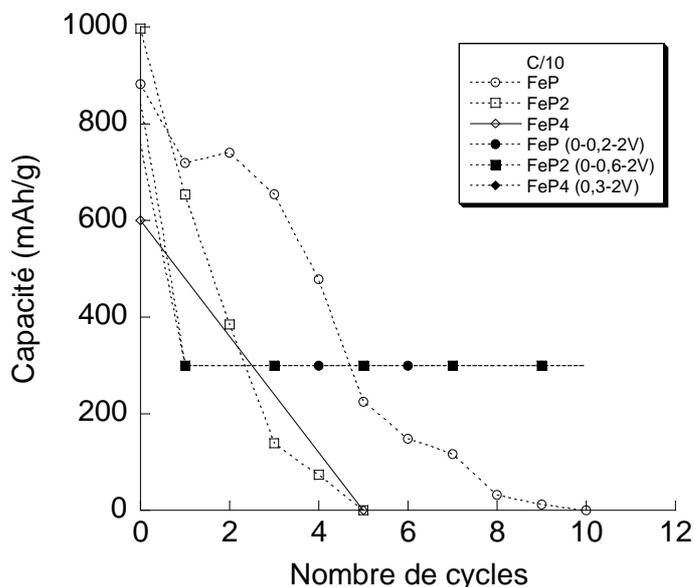


Fig. IV. 2 : Capacité massique en fonction du nombre de cycles dans le cas de FeP, FeP<sub>2</sub> et FeP<sub>4</sub>

Les coupures sont réalisées à 0,2V, pour FeP, en deuxième décharge après une première décharge complète à 0V, à 0,6V, pour FeP<sub>2</sub>, en deuxième décharge après une première décharge complète à 0V et à 0,3V, pour FeP<sub>4</sub>, en première décharge.

Le tableau IV.1 récapitule la tenue de la capacité en cyclage et les fenêtres de potentiel utilisées pour les phosphures de fer.

De manière générale, une meilleure cyclabilité est obtenue sur les fenêtres de potentiel limitées (fig. IV.1). Les capacités « limitées », obtenues avec la coupure 0-0,2-2V pour FeP et 0-0,6-2V pour FeP<sub>2</sub>, atteignent des valeurs de 300mAh/g sur plus de dix cycles dans le cas de FeP<sub>2</sub> et plus de 50 cycles dans le cas de FeP. Pour FeP<sub>4</sub>, la coupure en potentiel a amélioré légèrement la cyclabilité mais reste très loin des résultats obtenus avec les deux autres matériaux.

	Pic	Processus dans la fenêtre de potentiel [0-2V]			Capacité (mAh/g)/(mAh/cm <sup>3</sup> )		
		Réduction (1)	Oxydation	Réduction (2)	1 <sup>er</sup> cycle	Perte au 1 <sup>er</sup> cycle (%)	Capacité au 10 <sup>ème</sup> cycle
<b>FeP</b>	1	0,1V	-	-	720/4450	18	0
	A	-	0,9V	-			
	B	-	1,1V	-			
	A'	-	-	0,4V			
	B'	-	-	0,2V			
<b>C/10</b>							
<b>FeP<sub>2</sub></b>	1	0,25V	-	-	650/3300	35	0
	A	-	0,9V	-			
	B	-	1,1V	-			
	A'	-	-	0,65V			
	B'	-	-	0,55V			
<b>FeP<sub>4</sub></b>	1	0,5V	-	-	529/2184	47	0
	2	0,25V	-	-			
	3	0,1V	-	-			
	A	-	1,1V	-			
	A'	-	-	0,75V			
<b>FeP</b>	Fenêtre de potentiel [0-0,2-2V]			720/4450	18	300	
	1	0,1V	-				-
	A	-	0,9V				-
	B	-	1,1V				-
	A'	-	-				0,4V
B'	-	-	-				
<b>FeP<sub>2</sub></b>	Fenêtre de potentiel [0-0,6-2V]			650/3300	35	300	
	1	0,25V	-				-
	A	-	0,9V				-
	B	-	1,1V				-
	A'	-	-				0,65V
B'	-	-	-				
<b>FeP<sub>4</sub></b>	Fenêtre de potentiel [0,3-2V]			529/2184	47	0	
	1	0,5V	-				-
	2	-	-				-
	3	-	-				-
	A	-	1,1V				-
A'	-	-	0,75V				

Tableau IV.1 : Capacité spécifique après un et dix cycles et perte irréversible au premier cycle en pourcentages des phases FeP<sub>x</sub> en fonction de la fenêtre de potentiel utilisée

### 3) Analyse de mécanisme électrochimique de FeP

(Toutes les analyses, montrées ci-dessous, ont été effectuées sur des électrodes en poudre)

#### 3.1) Analyses électrochimiques

##### 3.1.1) Mesures galvanostatiques

La fig. IV.3 montre les courbes de potentiel en fonction de la composition en lithium de FeP, sur une fenêtre de potentiel de 0 à 2V par rapport au lithium métal, et la dérivée respective.

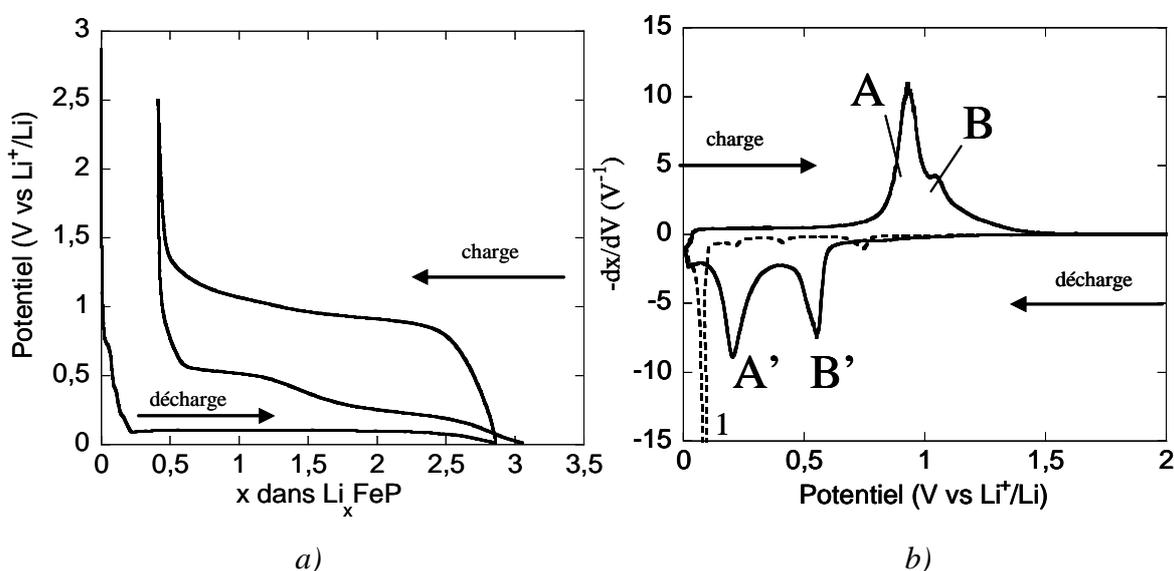


Fig. IV.3 : Courbe galvanostatique à un régime de  $C/10$  (a) et (b) dérivée correspondant de FeP

La courbe galvanostatique de FeP (fig. IV.3a) met en évidence en décharge un plateau de potentiel à 0,1V correspondant à l'insertion de 2,8Li par formule unitaire. Pendant la charge de la batterie 2,3Li sont extraits de l'électrode et une capacité réversible de 720mAh/g ( $4500 \text{ mAh/cm}^3$ ) est obtenue. La perte en capacité lors du premier cycle électrochimique est de 18%. La dérivée de la courbe galvanostatique montre clairement les différents processus mis en jeu lors des cycles électrochimiques. Le pic fin et intense centré à 0,1V pendant la première décharge ((1) en pointillés) témoigne d'un processus de biphasage. Pendant la charge de la batterie deux pics sont observés, centrés à 0,9V (A) et 1,1V (B). Le profil de la deuxième décharge est nettement différent de celui de la première, avec deux pics centrés à 0,6V (B') et 0,2V (A'). Le pic de biphasage à 0,1V, observé en première décharge, n'est plus présent pendant les décharges suivantes. Le profil de la charge reste inchangé lors des charges

suivantes de la batterie, seule une diminution d'intensité des pics en oxydation A et B est observée.

Afin d'essayer d'améliorer les performances en cyclage, des mesures électrochimiques sur une fenêtre de potentiel limitée ont été réalisées avec le matériau d'électrode FeP.

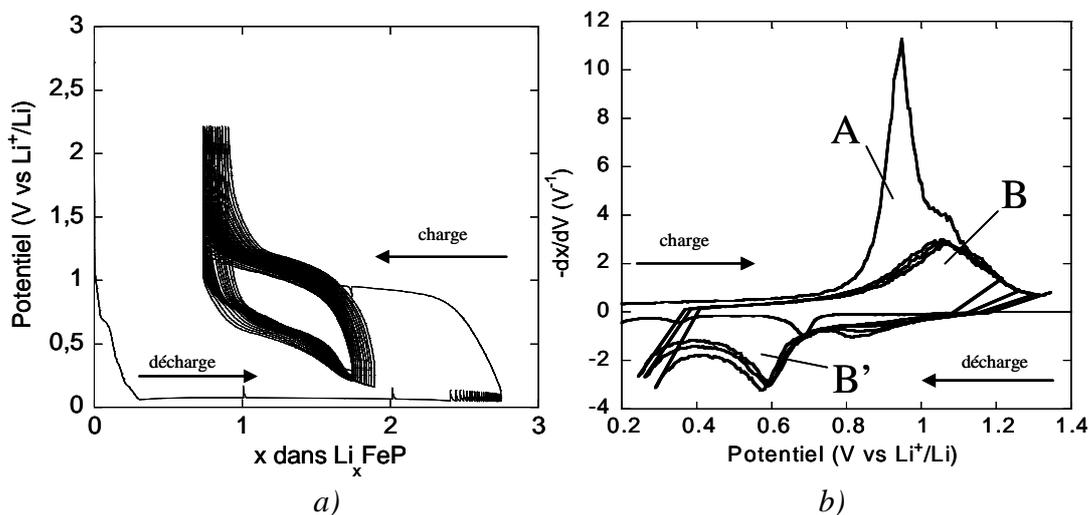


Fig. IV.4 : Courbe galvanostatique à un régime de C/10 (a) et (b) dérivée de FeP à potentiel limité [0-0,2-2V]

Dans le cas de FeP, en utilisant une fenêtre de potentiel 0,2-2V, et un régime de C/10, un meilleur maintien de la capacité (300mAh/g, 2100mAh/cm<sup>3</sup>) est observé sur plus de 50cycles (fig. IV.4a). La dérivée de la courbe galvanostatique (fig. IV.4b) montre la grande réversibilité du processus B et B', lorsque le processus A/A' est supprimé, associé à l'échange d'un lithium par formule unitaire. Le processus A apparaît comme le processus limitant le cyclage de la batterie FeP/Li.

### 3.1.2) Mesures chronoampérométriques

Les courbes chronoampérométriques [Annexe A] réalisées sur les batteries FeP/Li sont présentées sur la fig. IV.5. Elles confirment un mécanisme électrochimique impliquant plusieurs processus.

La forme en cloche observée pour le processus 1, fig. IV.5a, b, est caractéristique d'une réaction de biphasage en première décharge à un potentiel de 0,1V [102-105].

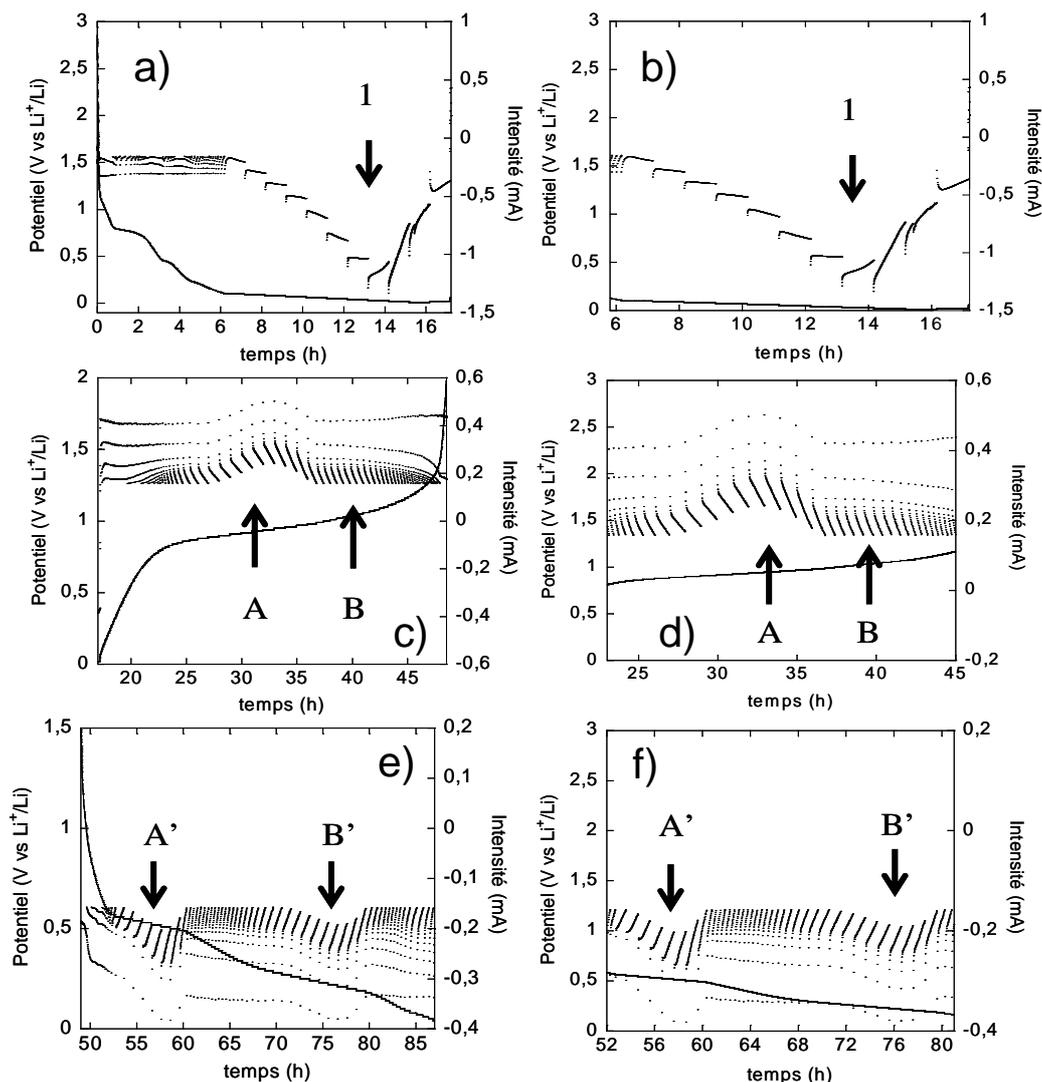


Fig. IV.5 : Courbes chronoampérométriques de FeP avec des pas de potentiel de 10mV/h et un courant limite de  $1\text{Li}^+/10\text{h}$  ; a) la première décharge, b) agrandissement de la première décharge (6-17h) ; c) première charge, d) agrandissement de la première charge (25-45h) ; e) deuxième décharge, f) agrandissement de la deuxième décharge (52-80h)

L'intensité (en valeur absolue) augmente en fonction du temps à chaque pas de potentiel imposé. Une telle réponse du courant peut être interprétée par une augmentation de la surface réactionnelle d'interphase dans le cas d'un mécanisme biphasé avec nucléation-croissance.

Dans le domaine 0,8-1,1V en charge, fig. IV.5c, d, le courant diminue quasi-linéairement à chaque pas de potentiel. Une réponse en forme de cloche (A) est observée ce qui peut être associé à une réaction de biphasage avec une cinétique limitée par la diffusion dans la nouvelle phase. De 1,1V à 2V (fin de charge) le processus (B) est caractérisé par un

retour du courant rapide à l'équilibre comme étant un deuxième processus biphasique avec une cinétique de réaction plus élevée que celle du processus A.

Pendant la deuxième décharge, fig. IV.5e, f, la variation du courant en fonction du temps témoigne de deux processus successifs de biphasage (A' et B'). Dans les deux cas on observe une réponse de courant en forme de cloche témoignant d'un processus de biphasage dont la cinétique est limitée par la diffusion de lithium dans la nouvelle phase.

### 3.1.3) Mesures galvanostatiques avec relaxation

Le comportement électrochimique de FeP par rapport au lithium métal, a été également étudié par des mesures GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technic) présentées sur la fig. IV.6, et effectuées à un régime de C/20, relaxées tous les 0,2 Li pendant cinq heures.

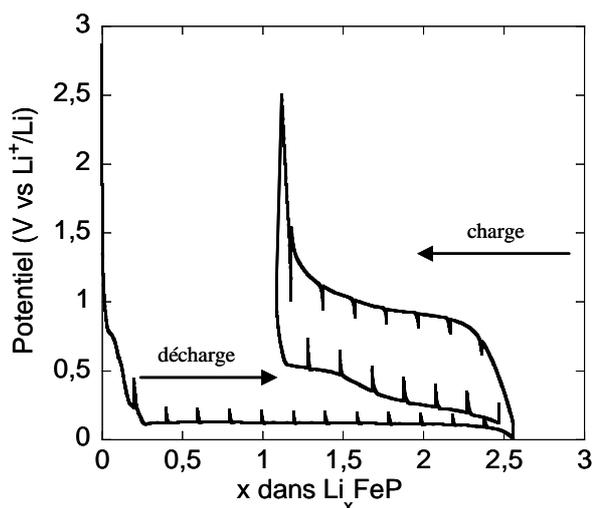


Fig. IV.6 : Courbe galvanostatique en mode GITT de la batterie FeP/Li

Dans le cas de FeP une faible augmentation du potentiel relaxé est observée au début de la décharge, fig. IV.6. La différence entre la courbe OCV (Open Circuit Voltage) et la courbe CCV (Current Circuit Voltage) sur le plateau de biphasage est de l'ordre de 80mV (après 5h de relaxation) et constante pendant toute la première décharge. Ce potentiel constant de relaxation indique que la cinétique de la réaction reste inchangée quelque soit le nombre de lithium insérés dans l'électrode.

Pendant la charge et la décharge suivante, une plus forte différence entre les courbes OCV et CCV est observée. Elle est de 100mV en charge et 180mV en deuxième décharge. Dans la littérature, on observe souvent une diminution de la différence entre les courbes OCV

et CCV après la première décharge associée à une augmentation de la vitesse de diffusion de lithium dans l'électrode due à la diminution de la taille des particules par le « broyage électrochimique » [107]. Cette polarisation peut s'expliquer par la diminution de la cinétique des réactions associées à des processus différents mettant en jeu des phases intermédiaires. Notons également que les potentiels d'équilibre, en charge et en décharge, ne sont pas les mêmes, de 200 à 400 mV respectivement, illustrant des processus thermodynamiques différents.

A partir des analyses électrochimiques, nous avons montré que i) plusieurs processus biphasiques A/A' et B/B' de réversibilité variable se mettent en place lors du cyclage et que ii) le profil de la première décharge est très différent de celui des cycles suivants témoignant d'un mécanisme différent.

Dans la suite, nous avons cherché les mécanismes électrochimiques mis en jeu lors de ces processus A/A' et B/B' en combinant la diffraction in-situ, la spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  et les mesures magnétiques. Les changements structuraux du matériau d'électrode ainsi mis en évidence peuvent permettre d'expliquer la forte perte en capacité sur la fenêtre de potentiel [0-2V] et l'excellente réversibilité sur le domaine [0-0,2-2V].

Les analyses XRD in-situ ont été réalisées en collaboration avec LRCS (Amiens).

### **3.2) Diffraction de rayons X in-situ de la batterie FeP/Li**

(Les conditions expérimentales sont montrées dans le Chapitre II, p. 47)

Au cours de la première décharge de la batterie FeP/Li, on note une diminution progressive des pics de Bragg de FeP, fig. IV.7 ; ces derniers disparaissent complètement après le plateau de potentiel à 0,1V au profit de nouvelles réflexions larges et mal définies, correspondants à  $\text{Li}_3\text{P}$  de maille hexagonale.

La fig. IV.7b présente l'évolution de l'électrode au cours des charges et décharges consécutives en suivant la surface des principaux pics de Bragg des phases en présence. Lors de la charge de la batterie, la surface des pics de  $\text{Li}_3\text{P}$  diminue fortement jusqu'à  $x=1,5$  Li (processus A), puis n'évolue quasiment plus jusqu'à la fin de la charge (processus B).

Pendant la deuxième décharge, la contribution de la phase  $\text{Li}_3\text{P}$  augmente très faiblement de 0,5 à 1,5 Li (processus B'), puis beaucoup plus rapidement de 1,5 et 3 Li

(processus A') pour atteindre une valeur proche de celle observée en fin de la première décharge.

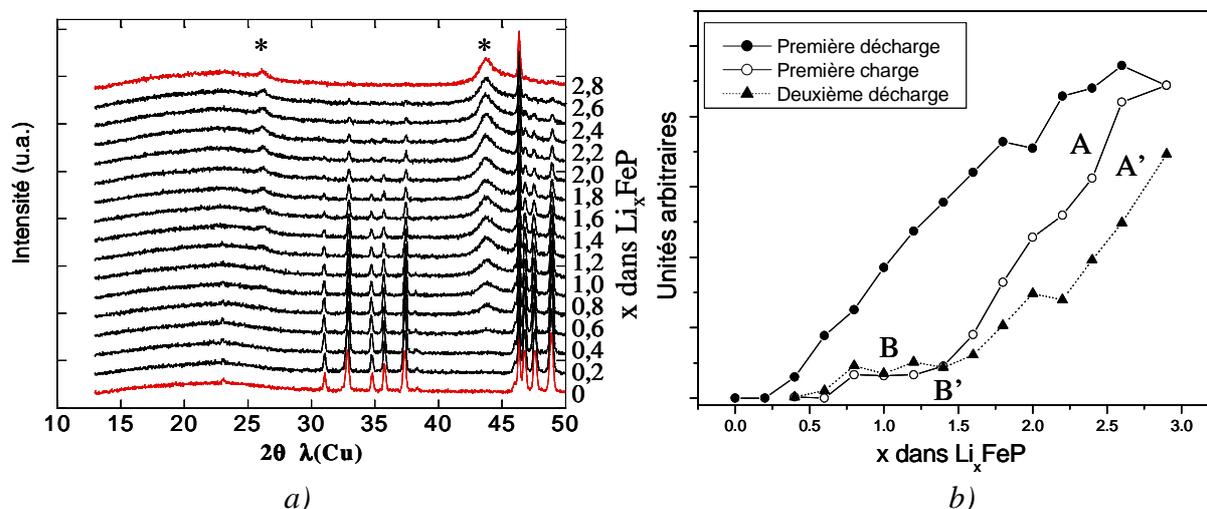


Fig. IV.7: Diffraction des rayons X in-situ (a) de la première décharge de FeP; (b) évolution de la surface des pics de Li<sub>3</sub>P au cours des cycles ; (\*Li<sub>3</sub>P)

L'évolution de la surface des pics de Bragg de Li<sub>3</sub>P au cours du cycle met clairement en évidence (i) directement la réaction de conversion lors de la première décharge, et (ii) indirectement les deux processus observés en oxydation (A et B) et en réduction (B' et A'), fig. IV.3b. En effet, ces processus réversibles A/A' et B/B' sont corrélés à la consommation/formation de Li<sub>3</sub>P pour former/consommer une phase intermédiaire inconnue.

A cette étape de l'analyse du mécanisme électrochimique quelques questions restent ouvertes : (i) est-ce une vraie réaction de conversion avec formation de fer métallique non observé par DRX en fin de décharge, (ii) quelle est la phase intermédiaire formée lors des cycles (A en charge et B' en décharge), (iii) quelle est la nature de l'électrode en fin de la charge de la batterie. Pour répondre à ces questions, nous avons analysé les propriétés magnétiques de l'électrode au cours du cycle électrochimique pour suivre la formation de fer métallique.

### 3.3) Mesures magnétiques

Les mesures magnétiques ont été réalisées sur des échantillons obtenus dans les mêmes conditions de charge/décharge de la batterie FeP/Li que celle décrites dans la partie Electrochimie du Chapitre II. Après l'arrêt de la batterie au nombre de lithium souhaité, l'électrode est séchée dans la boîte à gant, broyée, pesée et introduite dans une gélule en

gélatine avant introduction dans le SQUID. Toutes les valeurs de mesure ont été corrigées par rapport à la masse effective en fer. La masse de carbone et de lithium insérée a été soustraite.

La fig. IV.8 montre l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué pour des taux variables de lithium inséré/désinséré dans l'électrode à 2K. Sur ces courbes d'hystérésis, un faible champ coercitif est observé pour tous les échantillons indiquant le caractère ferromagnétique (présence d'un champ coercitif et d'une magnétisation rémanente).

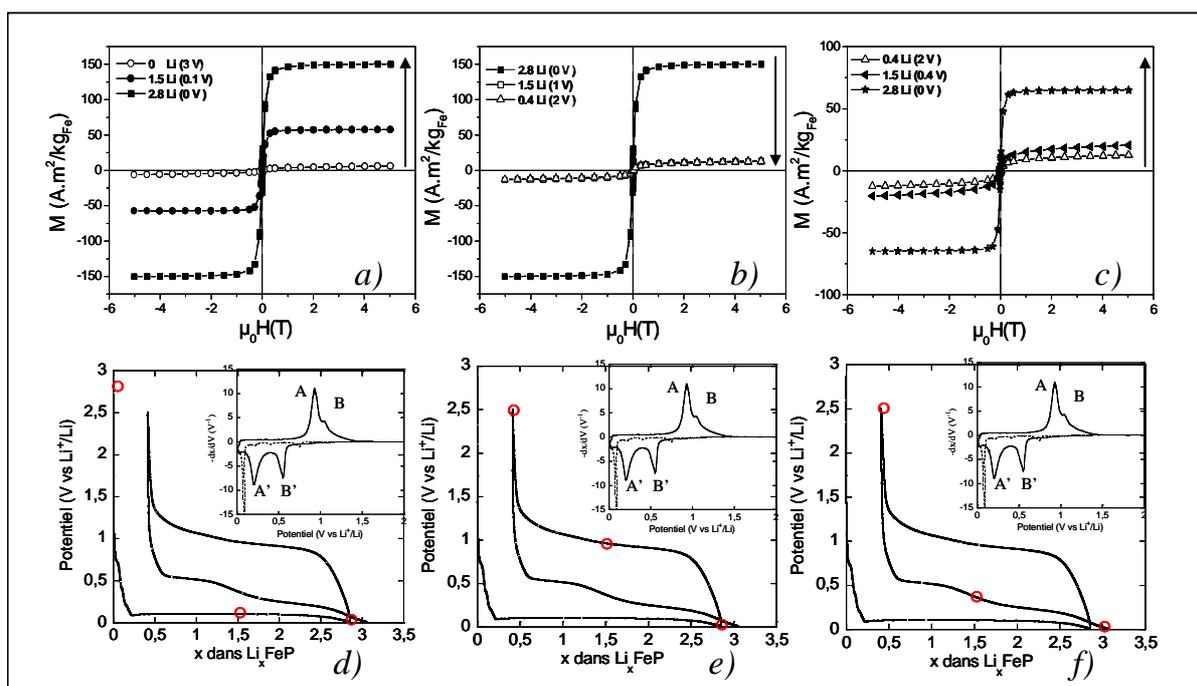


Fig. IV.8 : Evolution de l'aimantation de l'électrode à 2K au cours de cycle électrochimique de FeP : (a) la première décharge, (b) la première charge, (c) la deuxième décharge ; (d, e, f) les points analysés permettant de sonder l'électrode en première décharge, puis avant et après les processus A/A' et B/B' en première charge et seconde décharge

Pendant la première décharge, fig. IV.8a, à 1,5Li (0,1V) et à 2,8Li (0V), la valeur de l'aimantation à la saturation augmente avec le nombre de lithium inséré dans l'électrode, ce qui est corrélé à la formation de fer au cours de la décharge. Le taux de fer augmente progressivement de 0% (FeP au départ) à 25% au milieu de la décharge (en cours de conversion) et à 68% à la fin de la décharge.

Pendant la charge de la batterie, fig. IV.8b, à 1,5Li (1V) et à 0,4Li (2V), une forte diminution de l'aimantation est observée. Le taux de fer baisse à 7%, pour l'échantillon à 1V, puis n'évolue plus jusqu'à la fin de la charge, indiquant que les nanoparticules de fer ont réagi au début de la charge durant le processus A.

Au cours de la deuxième décharge, fig. IV.8c, l'aimantation augmente faiblement de  $12,6 \text{ A.m}^2/\text{kg}_{\text{Fe}}$  à  $20,5 \text{ A.m}^2/\text{kg}_{\text{Fe}}$  durant la première partie de la décharge, à 1,5Li (0,4V) processus B', indiquant le début de la formation de fer métallique, puis augmente plus franchement pour atteindre  $65 \text{ A.m}^2/\text{kg}_{\text{Fe}}$  (30% de fer métallique) à la fin de la décharge.

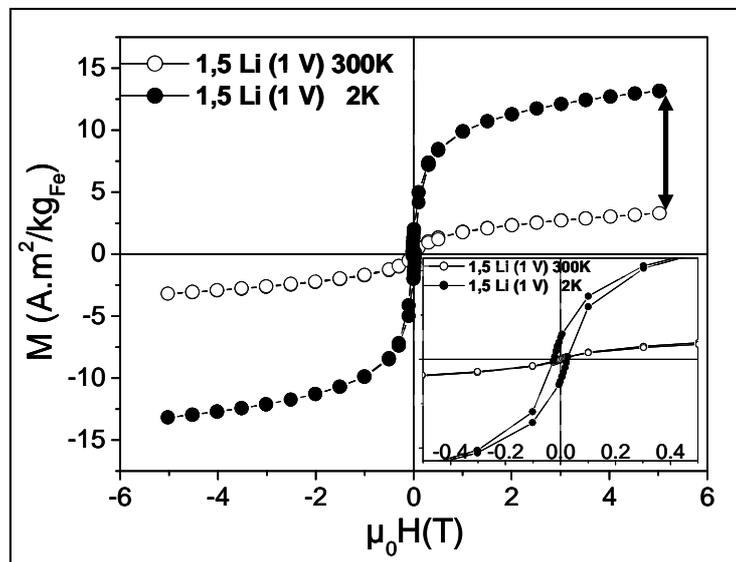


Fig. IV.9 : Comparaison des cycles d'hystérésis à 300K et à 2K d'une électrode de FeP chargée à 1V; zoom montrant l'évolution du champ coercitif en insert

L'aimantation mesurée à température ambiante (fig. IV.9) montre que les particules de fer sont superparamagnétiques : le champ coercitif ( $H_c$ ) est nul et une forte baisse de la magnétisation est observée à la température ambiante. L'apparition de superparamagnétisme est le résultat de la formation de particules de faible taille, monodomaines et sans interactions entre elles. La forte baisse de l'aimantation s'explique par le superparamagnétisme et par perturbation de la matrice de  $\text{Li}_3\text{P}$  [139].

Pour avoir plus d'information sur les changements morphologiques et sur la variation de taille des particules, des mesures ZFC/FC (zero-field-cooled/field-cooled) ont été effectuées. Ce type d'analyse permet d'observer la variation de l'aimantation en fonction de la température à un champ constant. L'échantillon est refroidi jusqu'à la température de 2K sans champ magnétique appliqué. Une fois la température stabilisée à 2K un champ magnétique de 50 Oe est appliqué et la température augmente avec une vitesse de 4K/min jusqu'à 300K. L'échantillon est ensuite refroidi une deuxième fois jusqu'à 2K cette fois en présence d'un champ magnétique.

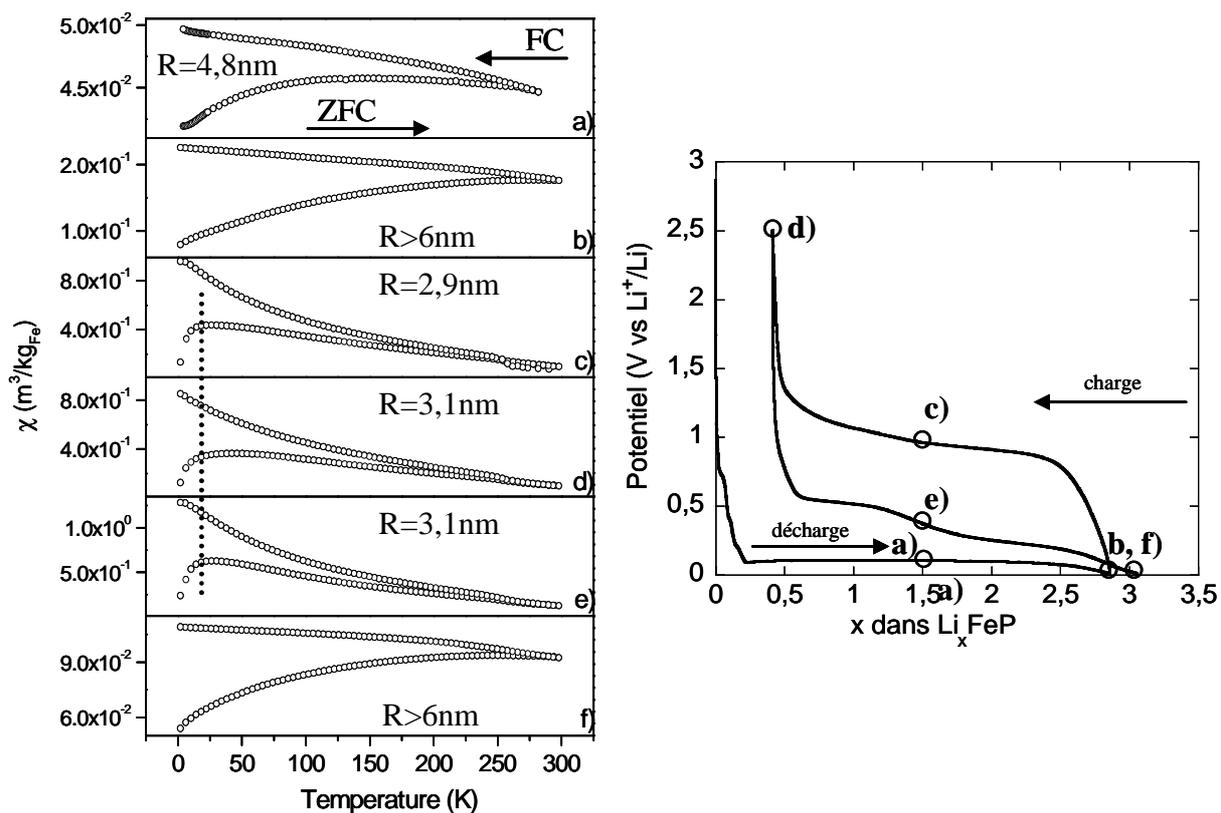


Fig. IV.10 : Courbes ZFC/FC à différentes profondeurs de lithiation(a-f); 50 Oe,  $2 \Leftrightarrow 300\text{K}$

Les courbes ZFC-FC (zero-field-cooled/field-cooled), fig. IV.10, présentent la variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température. Ce type d'analyse nous renseigne sur les transitions magnétiques du système, et particulièrement dans ce cas, sur les transitions ferro-superparamagnétiques. La transition magnétique se produit à une température bien précise, correspondant au maximum de la courbe ZFC, appelée température de blocage ( $T_{\text{blocage}}$ ). Au dessus de cette température les moments magnétiques des particules ne suivent plus la direction du champ magnétique imposé et un abaissement de l'aimantation est observé avec l'augmentation de la température, ce qui est caractéristique des matériaux paramagnétiques.

La fig. IV.10 montre clairement que la position de la valeur maximale de la susceptibilité magnétique varie pour les échantillons au cours du cycle électrochimique ce qui signifie que la distribution en taille des particules varie également. A la fin de la première et deuxième décharge, fig. IV.10b, f, les courbes ZFC/FC montrent un comportement ferromagnétique de l'échantillon avec une température de blocage en dehors de la gamme de température utilisée indiquant ainsi des propriétés proches de celles du fer métallique massif et un rayon moyen de particules supérieur à 6nm. Pour tous les autres points analysés, fig.

IV.10a, c, d, e, la courbe ZFC montre un maximum associé à la température de blocage. Sur la courbe FC, la susceptibilité augmente avec l'abaissement de la température. Un tel comportement est caractéristique du superparamagnétisme. La distribution en taille de particules, déterminée à partir des courbes ZFC/FC est présentée dans le tableau IV.2.

Composition	$H_c$ ( $10^{-2}T$ )	$M_r$ ( $A.m^2/kg_{Fe}$ )	$M_{sat}$ ( $A.m^2/kg_{Fe}$ )	%Fe	$T_{blocage}$ (K)	$R_{moyen}$ (nm)	$\sigma$ (nm)	$K_v$ ( $J/m^3$ )
a) 1,5 Li;0,1V	1,6	9,2	57,5	25	94	4,8	-	-
b) 2,8 Li;0V	1,7	24	150	68	>300	>7,1	-	-
c) 1,5 Li;1V	2,5	1,6	12,6	7	12	2,9	0,5	$7 \cdot 10^4$
d) 0,4 Li;2V	2,6	1,7	12,6	6	12	3,1	0,5	$7 \cdot 10^4$
e) 1,5 Li;0,4V	2,8	2,7	20,5	10	14	3,1	0,4	$7 \cdot 10^4$
f) 2,8 Li;0V	1,7	4,7	65	30	>300	>7,1	-	-

Tableau IV.2 : Paramètres caractéristiques issues de l'analyse des propriétés magnétiques de l'électrode de la batterie FeP/Li

A partir de ces résultats, nous pouvons affirmer que pendant la réaction électrochimique de FeP avec le lithium des nanoparticules de fer métallique sont formées à la fin de la première et deuxième décharge. En combinant ce résultat avec les observations par DRX in-situ, nous pouvons confirmer qu'une réaction de conversion de type :  $FeP + 3Li \rightarrow Li_3P + Fe^0$  se met en place pendant la décharge de la batterie FeP/Li.

Pendant la charge de la batterie, dans le domaine de 0-1V (A), l'aimantation à saturation baisse fortement, ce qui correspond à une réaction d'oxydation de 91% des particules de fer. La taille de ces particules diminue, d'un rayon supérieur à 6nm à un rayon de 3nm, montrant ainsi que la réaction d'oxydation du mélange  $Li_3P/Fe$  n'affecte que la surface des particules de Fe et que cette réaction n'est pas complète, en accord avec l'irréversibilité du système. Dans la région 1-2V en charge, la quantité de fer métallique reste inchangée ce qui montre que le processus B correspond à la désinsertion de lithium de la phase formée lors du processus A.

Pendant la décharge suivante, la quantité de fer métallique reste inchangée de 2 à 0,4V (B') indiquant une réaction de lithium avec le matériau d'électrode chargé sans formation de

fer métallique. En dessous de 0,4V (A'), l'aimantation de l'électrode augmente de nouveau, confirmant la réaction de conversion avec formation de nanoparticules de fer en seconde décharge.

### 3.4) Etude par microscopie électronique en transmission haute résolution (METHR)

Plusieurs échantillons préparés de façon identique à ceux des analyses de microscopie précédentes et soumis au même régime de cyclage, ont été stoppées à différents états de charge et de décharge du premier cycle. Les micrographies de la fig. IV.11 prises au LRCS (Amiens), résument les observations faites.

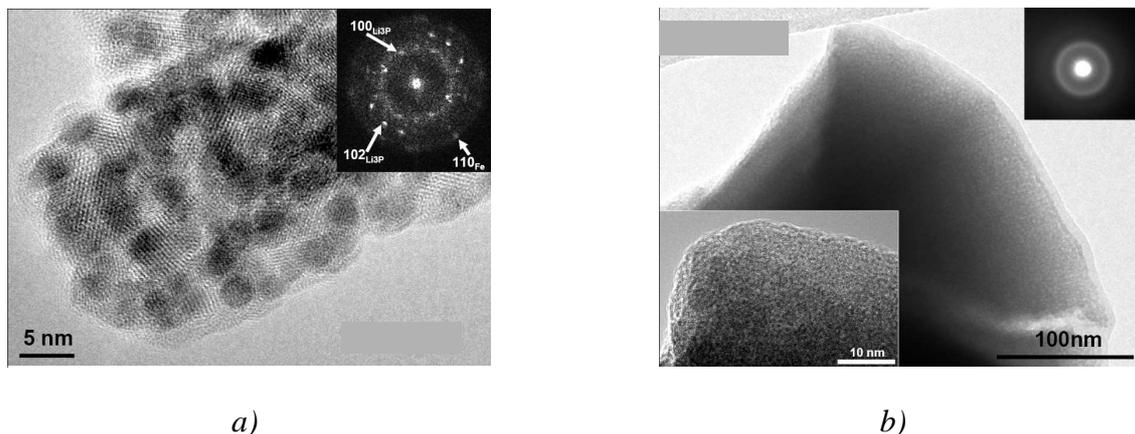


Fig. IV.11: Images de microscopie électronique haute résolution (HRTEM); (a) fin de la première décharge, (b) fin de la première charge de la batterie FeP/Li

A la fin de la décharge, des particules nanométriques, de l'ordre de 5-10nm, ont été observées, par METHR, fig. IV.11a. La taille des particules de fer observées est en accord avec celle calculée à partir des mesures ZFC/FC. La diffraction électronique montre des tâches de diffraction correspondant aux plans 100 et 102 de la maille hexagonale de  $\text{Li}_3\text{P}$  et au plan 110 du fer cubique. En fin de la charge, fig. IV.11b, seuls des halos diffus ont pu être observés et corrélés à l'absence d'ordre à longue distance d'une électrode amorphe.

A cette étape de l'analyse du mécanisme électrochimique quelques questions restent ouvertes : (i) quelle est la phase intermédiaire formée en cyclage à l'issue du processus A, (ii) quelle est la nature de l'électrode en fin de charge de la batterie ? Pour répondre à ces questions la spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  a été utilisée pour suivre l'évolution et/ou formation des phases contenant du fer.

### 3.5) Etude par Spectrométrie Mössbauer de $^{57}\text{Fe}$

Le cycle électrochimique de FeP a été étudié par spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  à différentes profondeurs de décharge/charge et présenté sur la fig. IV.12. Les analyses ont été effectuées ex situ, et les points analysés ont été déterminés à partir de la courbe de dérivée, fig. IV.12b.

Les paramètres hyperfins pour l'analyse à température ambiante ou à l'azote liquide sont présentés dans le tableau IV.3, 4, respectivement.

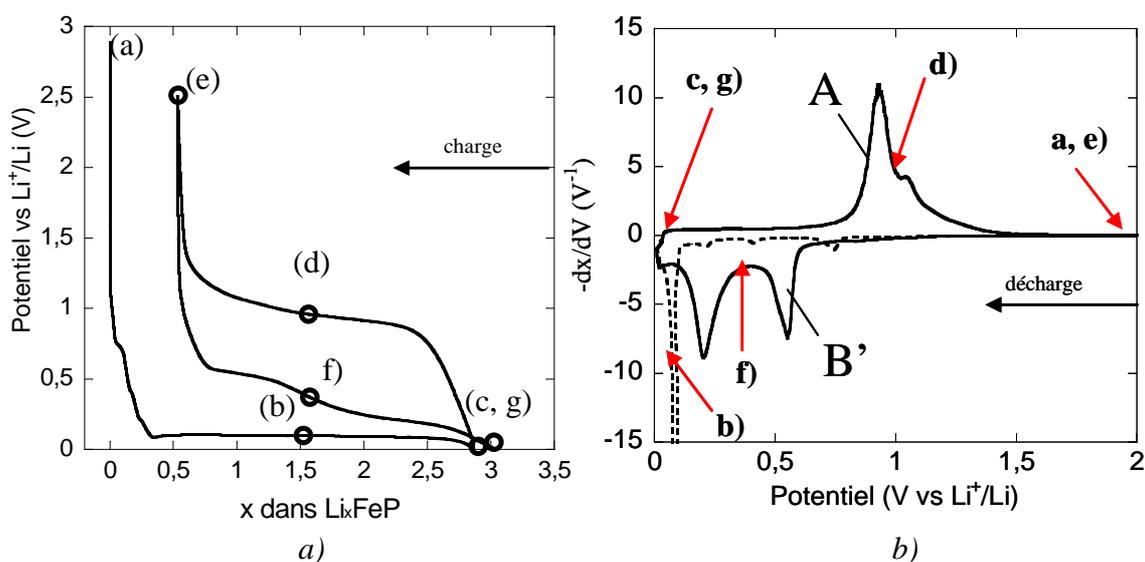


Fig. IV.12 : Courbe galvanostatique (a) et dérivée (b) de FeP avec la position des points caractérisés par spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$

La fig. IV.13a montre le spectre de FeP à température ambiante. Il est composé d'un doublet symétrique de déplacement isomérique  $\delta = 0,30\text{mm/s}$  et d'éclatement quadripolaire  $\Delta = 0,66\text{mm/s}$ . Les paramètres hyperfins sont en bon accord avec ceux répertoriés dans la littérature pour FeP [140]. Le spectre enregistré à 77K est composé d'un sextuplet en bon accord avec la structure antiferromagnétique de FeP à 77K avec un champ magnétique interne de 3,3T. Les lignes de 2 à 5 du sextuplet sont légèrement déplacées sous l'effet d'une perturbation quadripolaire, due à l'asymétrie du site cristallographique occupé par le fer dans FeP et responsable de l'éclatement quadripolaire observé à température ambiante.

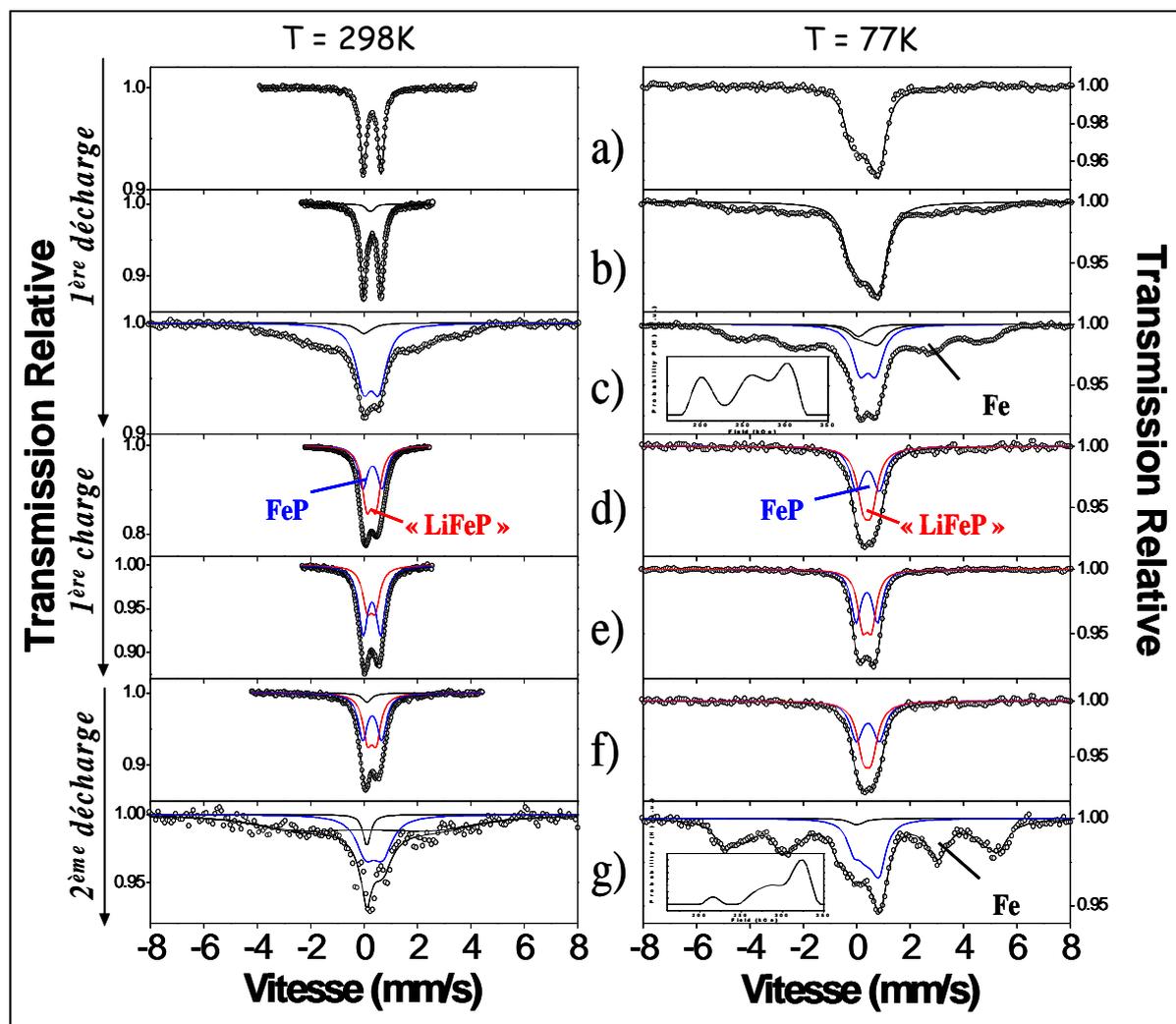


Fig. IV.13 : Spectres Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  de FeP au cours du cycle électrochimique à température ambiante (gauche) et à la température de l'azote liquide 77K (droite) : a) matériau de départ ; b) milieu de première décharge ; c) fin de première décharge ; d) milieu de première charge ; e) fin de première charge ; f) milieu de deuxième décharge ; g) fin de deuxième décharge ;

Dans l'échantillon à  $x=1,5$  Li en première décharge, le spectre à 77K, fig. IV.13b à droite, montre le sextuplet du matériau de départ et l'apparition d'un autre sextuplet avec des lignes larges, correspondant à un champ magnétique interne de 28,5T (tableau IV.4). Ce dernier sextuplet peut être attribué à la formation de fer métallique malgré le plus faible champ interne observé par rapport au fer métal massif (33T). Cette différence de champ magnétique et les larges lignes s'expliquent par un effet dynamique dû à la taille nanométrique des particules de fer. Cet effet dynamique peut s'expliquer ainsi: à la température de l'azote liquide (77K) tous les moments de spin ne sont pas fixes, notamment

ceux des plus petites particules ; l'énergie thermique ( $k_bT$ ) est suffisante pour basculer l'orientation de spin dans une direction ou dans une autre au sein d'une particule. Ainsi les noyaux de Fe ressentent un champ magnétique moyen réduit, les lignes du sextuplet sont moins espacées. Cet effet est d'autant plus marqué que la fréquence de fluctuation est élevée jusqu'au « collapse » total du spectre en un singulet pour les plus petites particules (superparamagnétisme). Pour la même profondeur de décharge ( $x=1,5$ ), à température ambiante, fig. IV.13b à gauche, le spectre est ajusté avec un doublet, correspondant au matériau de départ, et un autre doublet avec un éclatement plus faible indiquant une plus haute symétrie autour de l'atome absorbeur. Les paramètres hyperfins de ce dernier doublet sont très proches des paramètres Mössbauer de la seule phase ternaire  $Li_{1,05}FeP$  répertoriée dans la littérature, que nous avons synthétisé au préalable par voie céramique [Chapitre II] et utilisé comme référence. Les spectres expérimentaux obtenus par Mössbauer de  $^{57}Fe$  du composé  $LiFeP$  sont présentés sur la fig. IV.14 et les paramètres hyperfins figurent dans les tableaux IV.3, 4.

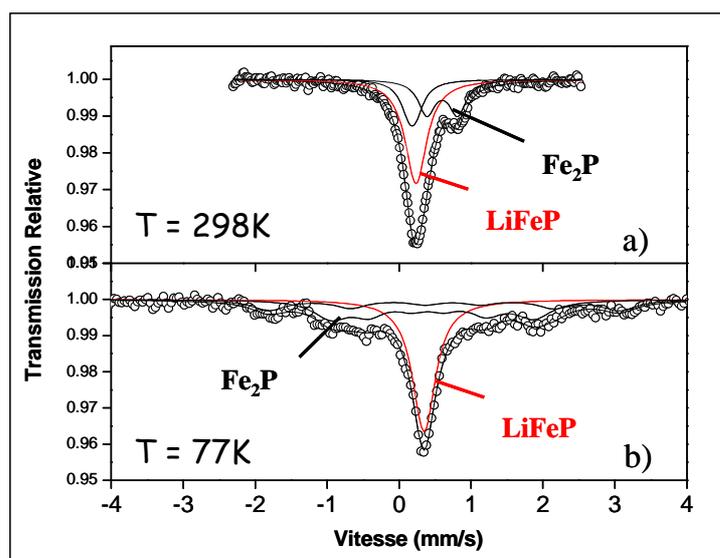


Fig. IV.14 : Spectres Mössbauer de  $^{57}Fe$  de la phase  $LiFeP$  préparée par synthèse haute température (a) à température ambiante et (b) à la température de l'azote liquide

La synthèse de la phase  $LiFeP$  a donné un mélange de phosphures :  $LiFeP$ ,  $Li_3P$  et  $Fe_2P$  en proportions 1/1/1 d'après l'affinement de diffractogramme DRX correspondant [Chapitre II]. Nous avons ajusté les spectres Mössbauer en fixant les paramètres hyperfins de l'impureté  $Fe_2P$ , se basant sur l'étude préalable de Wäppling [133], et en laissant varier librement les paramètres recherchés de  $LiFeP$ .

Echantillon	$\delta$ (mm/s)	$\Delta E_q$ (mm/s)	$2\Gamma$ (mm/s)	H (T)	Contribution (%)	Identification
a) 0 Li/3V	0,31(1)	0,66(1)	0,29(1)	-	100	FeP
b) 1,5 Li/0,1V	0,31(1)	0,66(1)	0,29(1) <sup>1</sup>	-	80	FeP
	0,27(2)	0,27(1)	0,29(2) <sup>1</sup>	-	18	“LiFeP”
	-0,04(9)	0,0	0,22 <sup>2</sup>	-	2	Fe(sp)
c) 2,8 Li/0V	0,28(1)	0,58(1)	0,69(2) <sup>1</sup>	-	46	FeP
	0,0	0,0	0,69(2) <sup>1</sup>	-	4	Fe(sp)
	0,0			22,1	50	Fe
d) 1,5 Li/1V	0,30(1)	0,67(1)	0,39(1) <sup>1</sup>	-	58	FeP
	0,25(1)	0,32(1)	0,39(1) <sup>1</sup>	-	42	“LiFeP”
e) 0,4 Li/2V	0,30(1)	0,66(1)	0,42(1) <sup>1</sup>	-	63	FeP
	0,27(1)	0,31(1)	0,42(1) <sup>1</sup>	-	37	“LiFeP”
f) 1,5 Li/0,4V	0,31(1)	0,67(1)	0,40(1) <sup>1</sup>	-	57	FeP
	0,26(1)	0,32(1)	0,40(1) <sup>1</sup>	-	43	“LiFeP”
g) 2,8 Li/0V	0,38 <sup>2</sup>	0,64 <sup>2</sup>	0,87 <sup>2</sup>	-	32	FeP
	0,10 <sup>2</sup>	0,0	0,33 <sup>2</sup>	-	6	Fe(sp)
	0,06			18,8	62	Fe
LiFeP	0,24(2)	0,0	0,37(1)	-	53	LiFeP
	0,18 <sup>2</sup>	0,0	0,28(1)	-	20	Fe <sub>2</sub> P(Fe1)
	0,6 <sup>2</sup>	0,43(1)	0,28(1)	-	27	Fe <sub>2</sub> P(Fe2)

Tableau IV.3 : Paramètres hyperfins ajustés correspondant aux spectres Mössbauer de <sup>57</sup>Fe à température ambiante : déplacement isomérique par rapport à  $\alpha$ -Fe ; <sup>(1)</sup>-paramètres contraints à être égaux, <sup>(2)</sup>- paramètres fixés

A la fin de la première décharge, à 0V, le spectre Mössbauer de <sup>57</sup>Fe à 77K, fig. IV.13c, est ajusté avec i) un sextuplet correspondant au matériau de départ, non réagi au cours de la décharge, un doublet qui correspond aux particules superparamagnétiques de FeP, ii) un sextuplet avec un champ interne de 28,5T associé aux particules de fer, et iii) un singulet centré à 0mm/s correspondant au fer superparamagnétique. En comparant les fig. IV.13b et 13c, à 77K, on remarque que le sextuplet en fin de décharge est beaucoup mieux défini, indiquant l’augmentation du taux de fer au cours de la décharge ainsi que la formation de FeP superparamagnétique suite à la réduction du matériau de départ. Le spectre au même point de la décharge, enregistré à température ambiante, fig. IV.13c à gauche, est constitué d’un doublet symétrique du matériau de départ et d’un sextuplet avec des très larges lignes d’absorption dues à l’effet dynamique expliqué précédemment.

Echantillon	$\delta$ (mm/s)	$\Delta E_q$ (mm/s)	$2\Gamma$ (mm/s)	H (T)	Contribution (%)	Identification
a) 0 Li/3V	0,41(1)	-0,08(1)	0,61(2)	3,4	100	FeP
b) 1,5 Li/0,1V	0,39(1)	-0,07	0,70(1)	3,6	69	FeP
	0,28(5)	-0,01(2)	-	28,5	31	Fe
c) 2,8 Li/0V	0,42(1)	0,59(1)	0,68 <sup>2</sup>	-	26	FeP(sp)
	0,47(2)	-0,08 <sup>2</sup>	0,72(6)	2,8	11	FeP
	0,07(2)	0,0	0,73 <sup>2</sup>	-	4	Fe(sp)
	0,0	-	-	31	59	Fe
d) 1,5 Li/1V	0,42(2)	0,87(4)	0,56(1) <sup>1</sup>	-	46	FeP(sp)
	0,40(2)	0,32(3)	0,56(1) <sup>1</sup>	-	54	« LiFeP »
e) 0,4 Li/2V	0,38(1)	0,81(1)	0,44(1) <sup>1</sup>	-	50	FeP(sp)
	0,39(1)	0,34(1)	0,44(1) <sup>1</sup>	-	50	« LiFeP »
f) 1,5 Li/0,4V	0,41(2)	0,86(3)	0,54(1) <sup>1</sup>	-	47	FeP(sp)
	0,39(2)	0,31(2)	0,54(1) <sup>1</sup>	-	53	« LiFeP »
g) 2,8 Li/0V	0,46 <sup>2</sup>	-0,08 <sup>2</sup>	0,60 <sup>2</sup>	3,1	19	FeP
	0,1 <sup>2</sup>	0,0 <sup>2</sup>	0,7 <sup>2</sup>	-	4	Fe(sp)
	0,16 <sup>2</sup>	0,0 <sup>2</sup>	0,7 <sup>2</sup>	31,8	77	Fe
LiFeP	0,35(1)	0,0	0,37(2)	-	43	LiFeP
	0,68 <sup>2</sup>	-0,06	0,59(1) <sup>1</sup>	15,1	21	Fe <sub>2</sub> P
	0,43 <sup>2</sup>	0,03	0,59(1) <sup>1</sup>	8,8	36	Fe <sub>2</sub> P

Tableau IV.4 : Paramètres hyperfins ajustés correspondant aux spectres Mössbauer de <sup>57</sup>Fe à la température de l'azote liquide (77K): déplacement isomérique par rapport à  $\alpha$ -Fe ; <sup>(1)</sup>-paramètres contraints à être égaux, <sup>(2)</sup>- paramètres fixés

Les spectres enregistrés au cours de la charge de la batterie, à 1V et 2V, fig. IV.13 d, e, sont ajustés avec deux doublets, correspondant respectivement à FeP et à LiFeP. La quantité relative de LiFeP est maximale à 1V, ce qui signifie que LiFeP est l'intermédiaire formé pendant le processus A de la charge (0-1V) à partir des nanoparticules de fer et de la matrice de Li<sub>3</sub>P. De 1 à 2V la teneur en LiFeP diminue au profit de l'augmentation de la composante de FeP.

Au milieu de la deuxième décharge, à 0,4V, fig. IV.13f, le spectre Mössbauer peut être ajusté avec trois composantes : le doublet de FeP, le doublet de LiFeP et un singulet du fer superparamagnétique centré à 0mm/s avec une contribution relative de 2% indiquant le début de la réaction de conversion. En comparant les spectres sur la fig. IV.13e et 13f, on observe de nouveau l'augmentation relative de la composante de LiFeP, indiquant ainsi que pendant le début de la deuxième décharge, de 2 à 0,4V, l'insertion du lithium dans l'électrode conduit à la reformation de LiFeP. A la fin de la deuxième décharge, le spectre à la température de

l'azote liquide, fig. IV.11g à droite, montre sans ambiguïté la formation de fer métal. Le sextuplet de fer observé sur ce dernier spectre est mieux résolu que celui observé en fin de la première décharge, fig. IV.13c, et présente un champ magnétique interne de 31,8 T. Ce champ, est supérieur à celui mesuré à la fin de la première décharge, 28 T, ce qui peut s'expliquer par une agglomération de particules de fer au cours des décharges successives de la batterie FeP/Li [30].

L'analyse du cycle électrochimique par spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  a permis : (i) de confirmer la formation de nanoparticules de fer métallique en fin de décharge, liée à la réaction de conversion ( $\text{FeP} + 3\text{Li} \rightarrow \text{Li}_3\text{P} + \text{Fe}^\circ$ ), (ii) de confirmer que la phase intermédiaire est LiFeP dont la teneur est maximale en milieu de charge et de deuxième décharge et (iii) de proposer la reconstitution partielle du matériau de départ en fin de charge sous la forme de particules nanométriques de FeP.

### 3.6) Calculs théoriques et diagramme de stabilité des phases

En parallèle de l'étude par spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ , des calculs d'enthalpies de formation ont été réalisés par J. Bernardi et M.-L. Doublet pour sonder les phases les plus stables d'un point de vue thermodynamique, susceptibles d'être formées dans l'électrode lors de la charge et/ou décharge. La fig. IV.15 montre l'évolution de l'enthalpie de formation de plusieurs modèles structuraux différents, en fonction de nombre de lithium dans l'électrode. Ce diagramme a été construit en prenant la réaction de conversion ( $\text{FeP} + 3\text{Li} \rightarrow \text{Li}_3\text{P} + \text{Fe}^\circ$ ) comme référence ( $\Delta H=0$  meV).

Quatre modèles structuraux de composés ternaires « LiFeP » ont été proposés en fonction de l'occupation des sites octaédriques et tétraédriques dans une maille c.f.c. de phosphore (4 sites octaédriques (Oh) et 8 sites tétraédriques (Td)). Ces modèles ont été soumis à des relaxations structurales. Pour le modèle M1, l'atome de Fe est dans les 4 sites Oh et l'atome de Li dans les sites Td ( $0 \leq x \leq 2$ ); pour le modèle M2, les atomes de Fe et de Li sont en site Td ( $0 \leq x \leq 1$ ); pour le modèle M3, l'atome de Fe occupe la moitié des sites Td et l'atome de Li en site Oh ( $0 \leq x \leq 1$ ); pour le modèle M4, l'atome de Fe est en site Oh et celui de Li en site Oh et Td ( $1 \leq x \leq 2$ ).

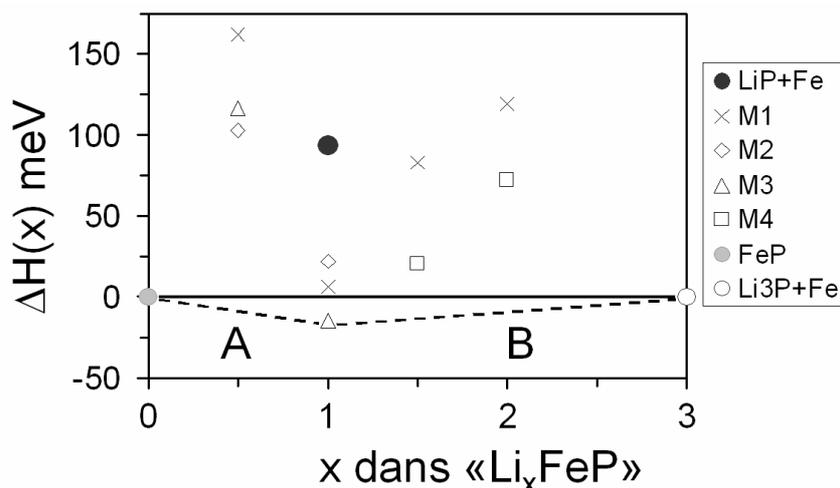


Fig. IV.15 : Enthalpies de formation dans le système Li-Fe-P

Parmi toutes les distributions cationiques étudiées, seule la phase M3 donne une enthalpie de formation en dessous de la ligne de référence ce qui signifie que la distribution cationique des atomes de Fe et Li en site Td et Oh respectivement, est thermodynamiquement plus stable que le mélange réactionnel correspondant à la conversion pour  $x=1$ . D'après les relaxations structurales, cette phase est stable dans le système quadratique avec des paramètres de maille :  $a_{th} = 5,22 \text{ \AA}$  et  $c_{th} = 5,86 \text{ \AA}$ . En utilisant de simples considérations de symétrie cette phase a été associée à la phase LiFeP répertoriée dans la littérature [39], avec les paramètres:  $a_{th} = a \cdot \sqrt{2}$  et  $c_{th} = c$ . La fig. IV.16 montre la relation structurale entre la maille quadratique obtenue par relaxation structurale fig. IV.16a et la maille de LiFeP, fig. IV.16b.

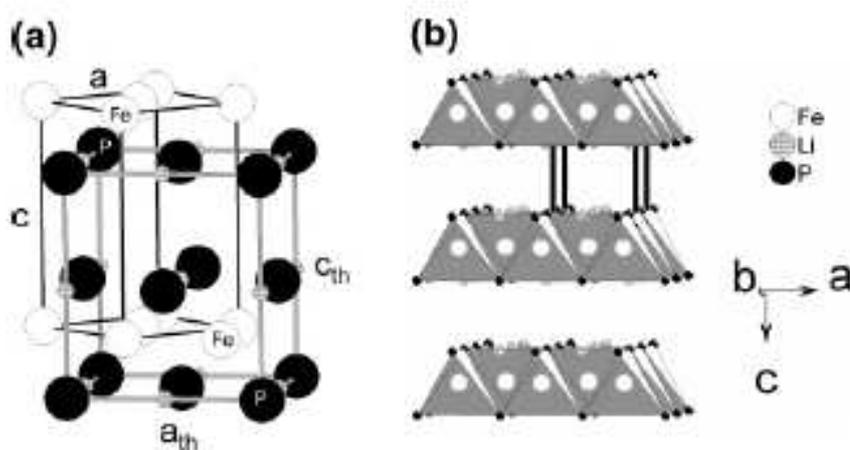


Fig. IV.16 : Relation entre la maille obtenue après relaxation structurale et la maille de LiFeP

Dans cette étude sur le matériau d'électrode FeP, l'approche théorique et l'analyse Mössbauer ont permis de proposer et valider, respectivement LiFeP comme phase

intermédiaire en l'absence de signature par DRX. Notons que cette phase ternaire présente un environnement de fer de plus haute symétrie que celui présent dans le matériau de départ FeP.

### 3.7) Impact de la relaxation

Au fil des analyses par spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  réalisées lors de l'étude de la batterie FeP/Li, nous avons remarqué un certain nombre de modifications de l'électrode en fonction du temps de relaxation. Ici, il faut noter que le terme « relaxation » est utilisé différemment que dans l'étude par GITT. Il s'agit de l'évolution spontanée du matériau d'électrode une fois la batterie arrêtée et démontée pour analyse. L'échantillon le plus fluctuant est celui correspondant à la fin de deuxième décharge, fig. IV.17. Après l'enregistrement du spectre à la température de l'azote liquide, nous avons effectué des nouvelles acquisitions tous les deux jours. Le dernier spectre a été enregistré vingt jours après l'arrêt de la batterie FeP/Li correspondante.

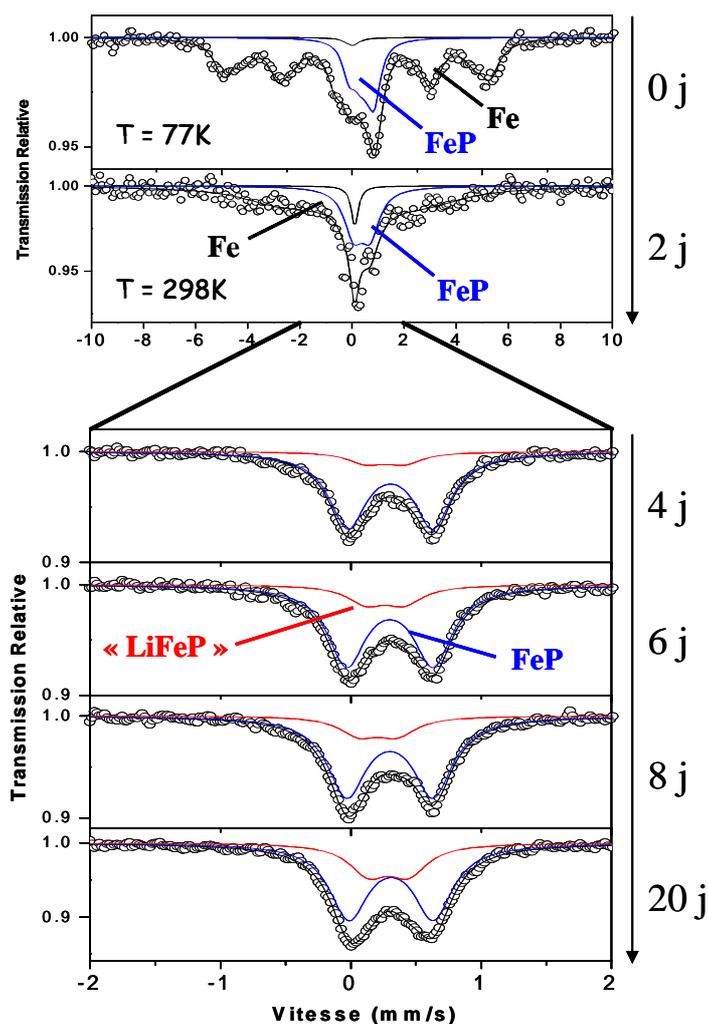


Fig. IV.17 : Evolution de l'électrode de FeP déchargée à 0V en fonction du temps (en jours)

Le premier spectre (0j), collecté immédiatement après l'arrêt de la batterie, est composé de deux sextuplets correspondants au fer magnétique avec un champ magnétique hyperfin de 32 et 28 T, tableau IV.5, et un singulet attribué au fer superparamagnétique. Le sextuplet correspondant au FeP, non réagi, antiferromagnétique est également observé.

Deux jours plus tard, le spectre à température ambiante a été ajusté avec un sextuplet avec des lignes d'absorption très larges, dues à un effet dynamique expliqué auparavant, et un doublet correspondant au FeP et un singulet dû au Fe(sp).

Sur le spectre Mössbauer du quatrième jour après l'arrêt de la batterie, on n'observe ni la présence de fer magnétique ni celle du fer superparamagnétique, par contre une nouvelle composante est ajoutée au doublet de FeP avec des paramètres hyperfins :  $\delta = 0,26\text{mm/s}$  et  $\Delta = 0,3\text{mm/s}$  pouvant correspondre à LiFeP. La contribution relative de cette nouvelle composante augmente avec le temps pour atteindre 28% après vingt jours. « LiFeP » se formerait donc spontanément, indépendamment de tout apport de courant extérieur, par réaction solide-solide de type :  $\text{Li}_3\text{P} + \text{Fe}^\circ \rightarrow \text{LiFeP}$ .

Echantillon	$\delta$ (mm/s)	$\Delta E_q$ (mm/s)	$2\Gamma$ (mm/s)	H (T)	Contrib. (%)	Composante
0 j	0	0	0,66	0	1,6	Fe(sp)
	0,159	0,02	0,849	31,8	44	Fe
	0,275	0,01	1,025	27,6	30	Fe
	0,465	-0,08	0,596	3,1	24,4	FeP
2 j	0,1	0	0,328	0	5,5	Fe(sp)
	0,378	0,64	0,868	0	32,5	FeP
	0,06	0	3,4	18,8	62	Fe
4 j	0,3	0,652	0,349 <sup>1</sup>	0	87	FeP
	0,264	0,29	0,349 <sup>1</sup>	0	13	“LiFeP”
6 j	0,3	0,662	0,357 <sup>1</sup>	0	82	FeP
	0,264	0,29	0,357 <sup>1</sup>	0	18	“LiFeP”
8 j	0,3	0,661	0,362 <sup>1</sup>	0	81	FeP
	0,209	0,29	0,362 <sup>1</sup>	0	19	“LiFeP”
20 j	0,309	0,648	0,362 <sup>1</sup>	0	72	FeP
	0,288	0,304	0,362 <sup>1</sup>	0	28	“LiFeP”

Tableau IV.5 : Paramètres hyperfins ajustés correspondant aux spectres Mössbauer de <sup>57</sup>Fe de la fig. IV.17 ; <sup>(1)</sup>-paramètres contraints à être égaux

Nous avons également suivi l'évolution du potentiel en fonction du temps de deux batteries arrêtées à la fin de la première décharge et charge, fig. IV.18. Nous avons observé qu'après 15 jours le potentiel se stabilise à 0,22V pour l'électrode en fin de décharge et 0,84V

pour celle en fin de charge. Ce domaine de potentiel correspond au domaine de stabilité de la phase LiFeP en bon accord avec les observations faites par spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ .

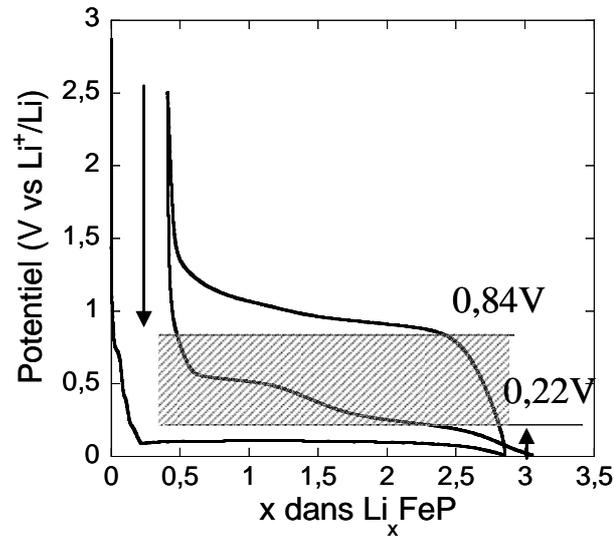


Fig. IV.18 : Domaine de stabilité de la phase LiFeP, déterminé par des mesures électrochimiques

Cette étude sur le vieillissement de l'électrode confirme que la phase LiFeP est thermodynamiquement très stable. La faible réversibilité observée sur la gamme de potentiel [0-2V], dans les études GITT de la batterie FeP/Li, doit être corrélée à cette propriété.

**Conclusion sur le mécanisme électrochimique de FeP :**

Les analyses électrochimiques, de DRX *in-situ*, par spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  et les mesures magnétiques ont permis de comprendre le fonctionnement de l'électrode de FeP vis-à-vis de lithium et d'expliquer la perte en capacité observée lors des cycles électrochimiques sur la fenêtre de potentiel 0-2V.

La fig. IV.19, récapitule l'ensemble des résultats d'analyse, en comparant l'évolution du taux de fer déterminé par la spectrométrie Mössbauer et les mesures magnétiques, de  $\text{Li}_3\text{P}$  à partir de l'évolution de la surface des pics de Bragg et du rapport  $\text{LiFeP}/\text{FeP}$  à partir des spectres Mössbauer, en fonction de l'état de décharge/charge de la batterie FeP/Li. Comme nous l'avons vu précédemment, tous les cyclages ont été réalisés à un régime de C/10.

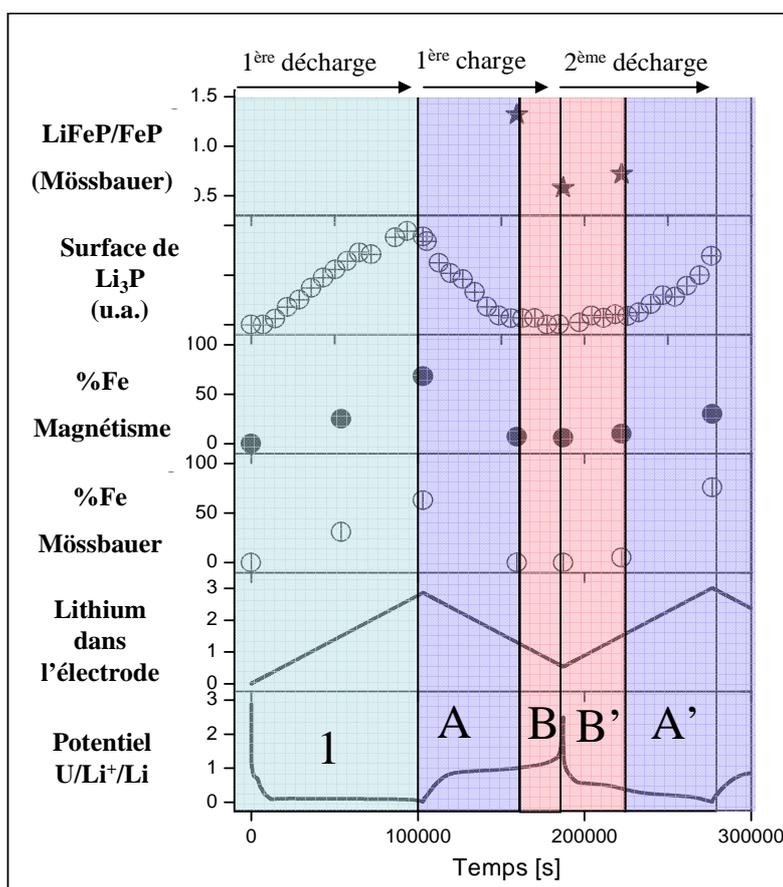


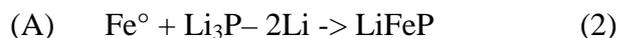
Fig. IV.19 : Evolution du nombre de lithium inséré, du taux de fer obtenu par la spectrométrie Mössbauer et les mesures magnétiques, du rapport  $\text{LiFeP}/\text{FeP}$  et de la surface des pics de diffraction de  $\text{Li}_3\text{P}$

Pendant la première décharge de la batterie, avec l'augmentation du nombre de lithium inséré dans l'électrode, une augmentation du taux de fer et de  $\text{Li}_3\text{P}$  est observée. La réaction électrochimique (1) pendant la première décharge peut être décrite par l'équation :

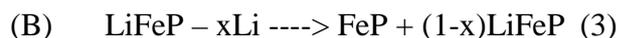
Conversion :



Pendant la première charge de la batterie, la surface des pics de diffraction de  $\text{Li}_3\text{P}$  diminue rapidement pendant le processus A, de 0 à 1V, pour être quasi nulle à 1V. Le processus A est également marqué par une chute brutale du taux de fer ce qui permet de conclure à une réaction entre  $\text{Li}_3\text{P}$  avec le Fe dans cette fenêtre de potentiel [0-1V]. D'après les calculs théoriques basés sur la fonctionnelle de la densité, la phase la plus stable, après relaxation structurale, d'un point de vue thermodynamique (les aspects cinétiques ne sont pas pris en compte) correspond à la maille quadratique de  $\text{LiFeP}$  recensée dans la littérature.  $\text{LiFeP}$  est d'ailleurs la seule phase connue du système ternaire Li-Fe-P. La réaction de première moitié de charge, (A), peut être décrite par l'équation :



Pendant le processus B, seul le rapport  $\text{LiFeP}/\text{FeP}$  diminue, on en conclut qu'il correspond à la reformation de  $\text{FeP}$  à partir de  $\text{LiFeP}$ .



Entre 2 et 0,4V, le processus B' en seconde décharge n'est corrélé à aucune augmentation de la proportion de  $\text{Li}_3\text{P}$  ni de celle du fer, par contre on observe l'augmentation du rapport  $\text{LiFeP}/\text{FeP}$ .



En dessous de 0,4V et jusqu'à la fin de la deuxième décharge, la quantité de fer et  $\text{Li}_3\text{P}$  augmente progressivement. Le taux de fer atteint des valeurs de 76% en fin de la deuxième décharge en accord avec la réaction :



La meilleure tenue en capacité a été obtenue dans la fenêtre de potentiel 0,3-2V (fig. IV.2), région de potentiel dans laquelle seuls les processus B/B' s'effectuent entre LiFeP et FeP. La réaction A/A' ( $\text{LiFeP} \rightleftharpoons \text{Li}_3\text{P} + \text{Fe}$ ) semble donc être limitante et à l'origine de la perte en capacité sur la fenêtre de potentiel de 0 à 2V.

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons présenté une étude détaillée des performances et du mécanisme électrochimique de FeP vis-à-vis du lithium. L'étude du matériau d'électrode, FeP, montre qu'un mécanisme de conversion vers  $\text{Li}_3\text{P} + \text{M}$  dans le cas des phosphures permet d'obtenir de fortes capacités massiques et volumiques, directement corrélés au nombre de phosphore par maille du matériau de départ ( $(3\text{Li}, 3e^-)/\text{P}$ ) et à la faible masse de phosphore. Par contre, cet exemple de FeP montre aussi que la cyclabilité est mauvaise, donc un compromis capacité-durée de vie de la batterie est nécessaire. Pour cela, une coupure en potentiel, en cyclage après la première décharge, permettant d'éviter la réaction de conversion peu réversible, est souhaitable. Dans le cas de FeP, elle peut être réalisée en sélectionnant la plage de potentiel correspondant à la transformation  $\text{LiFeP} \rightleftharpoons \text{FeP}$ . Les cyclages réalisés dans ces conditions montrent une très grande stabilité de la capacité, liée à la grande stabilité de LiFeP.

Les résultats issus de cette étude serviront de base de comparaison pour l'étude du mécanisme réactionnel de  $\text{FeP}_2$  avec le lithium.

#### 4) Analyse de mécanisme électrochimique de $\text{FeP}_2$

En se basant sur une réaction de conversion, on peut imaginer atteindre des capacités très intéressantes en augmentant la proportion de phosphore dans le matériau d'électrode  $\text{FeP}_x$ . Nous avons donc entrepris l'étude de  $\text{FeP}_2$ .

##### 4.1) Analyses électrochimiques

###### 4.1.1) Mesures galvanostatique

La fig. IV.20-I montre les courbes de potentiel en fonction de la composition en lithium de  $\text{FeP}_2$ , sur une fenêtre de potentiel de 0 à 2V par rapport au lithium métal, et la dérivée respective.

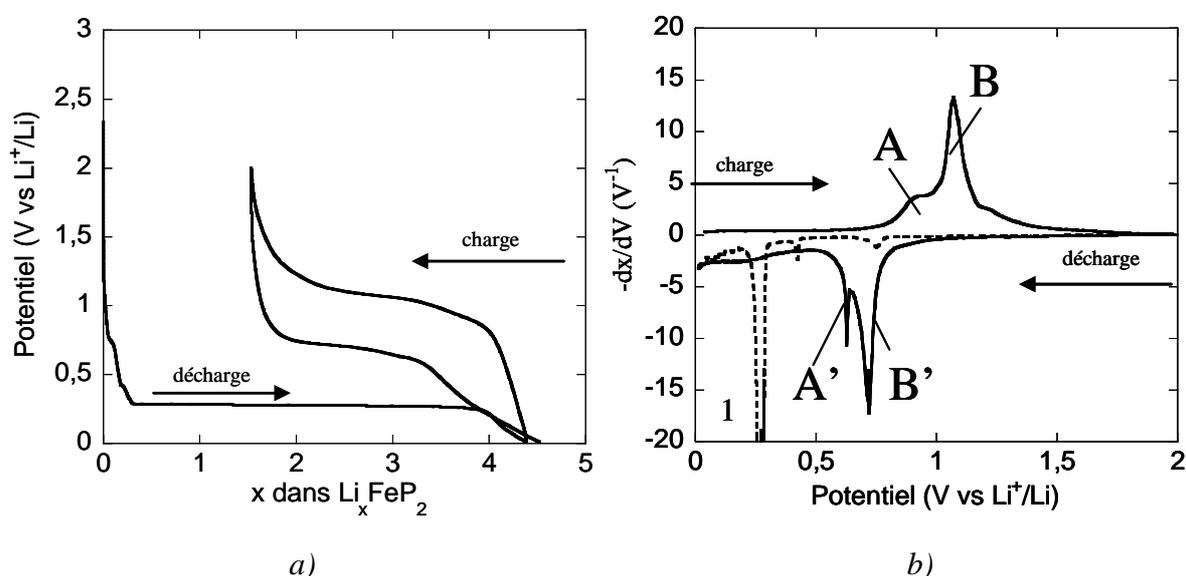


Fig. IV.20-I : Courbe galvanostatique (a) et (b) dérivée correspondant de la batterie  $\text{FeP}_2/\text{Li}$  à un régime de  $C/10$

La courbe galvanostatique de  $\text{FeP}_2$ , fig. IV.20-Ia, met en évidence en première décharge un plateau de potentiel à 0,25V correspondant à l'insertion de 4,4 Li par formule unitaire. Pendant la charge de la batterie 2,8 Li sont extraits de l'électrode et une capacité réversible de 653mAh/g (3300 mAh/cm<sup>3</sup>) est obtenue. La perte en capacité lors du premier cycle électrochimique de 35% est beaucoup plus importante que celle observée avec FeP. La dérivée de la courbe galvanostatique montre un pic fin et intense centré à 0,25V pendant la première décharge (en pointillés) caractérisant d'un processus de biphasage (1), fig. IV.20-Ib. Pendant la charge de la batterie deux pics incrémentaux sont observés, centrés à 0,9V (A) et 1,1V (B) avec des intensités inversées par rapport aux deux pics incrémentaux, A et B au même potentiel dans le cas de FeP. Le profil de la deuxième décharge est nettement différent

de celui de la première avec deux pics centrés à 0,65V (B') et 0,55V (A'). Le pic (1) caractéristique d'un biphasage, à 0,25V, observé en première décharge, n'est plus présent pendant les décharges suivantes. Le profil de la charge reste inchangé lors des charges suivantes de la batterie, seule une diminution de l'intensité des pics est observée.

Afin d'essayer d'améliorer les performances en cyclage et d'étudier les différents processus, des mesures électrochimiques ont été réalisées sur une fenêtre de potentiel limitée de la batterie  $\text{FeP}_2/\text{Li}$ .

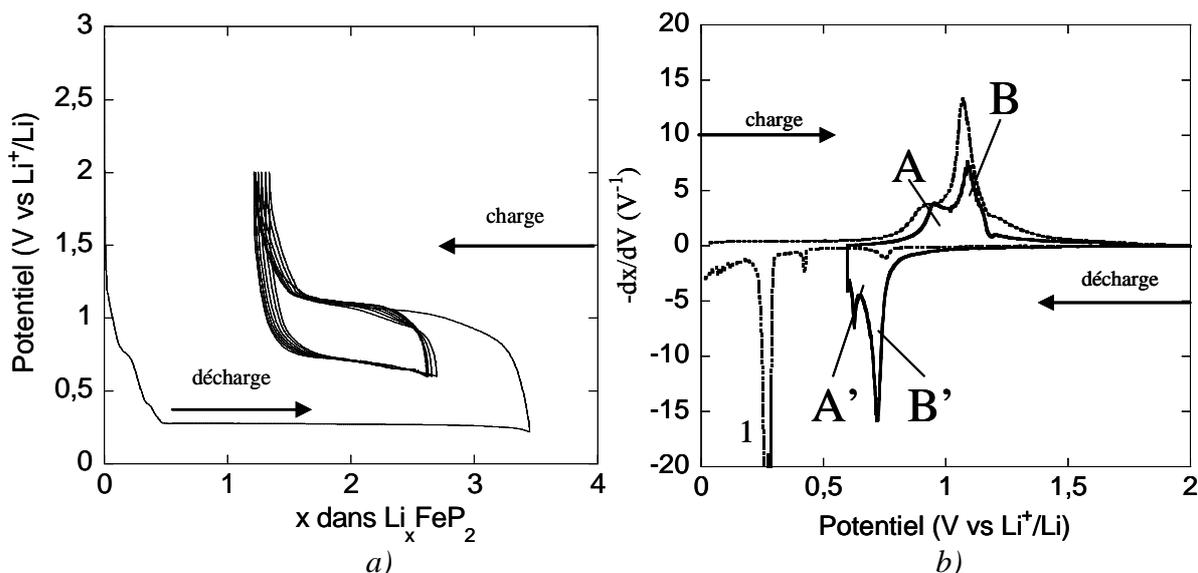


Fig. IV.20-II: Courbe galvanostatique (a) et dérivée de la batterie  $\text{FeP}_2$  (b) à potentiel limité, à un régime de C/10

En utilisant une fenêtre de potentiel entre 0,6-2V avec un régime de C/10, un bon maintien de la capacité ( $300\text{mAh/g}$ ,  $1500\text{mAh/cm}^3$ ) a été obtenu sur plus de 15 cycles, fig. IV.20-IIa. La dérivée de la courbe galvanostatique, fig. IV.20-IIb, montre qu'en supprimant la zone de potentiel [0-0,55] après la première décharge la réversibilité des processus est nettement améliorée. Les processus à bas potentiel apparaissent comme des processus limitants lors des cycles électrochimiques de la batterie  $\text{FeP}_2/\text{Li}$ .

#### 4.1.2) Mesures chronoampérométriques

Les différents processus intervenant pendant la première décharge de la batterie  $\text{FeP}_2/\text{Li}$ , ont été également observés par des mesures chronoampérométriques, fig. IV.21. La forme de cloche observée, dans le cas de processus 1, fig. IV.21a, b, confirme une réaction de biphasage avec nucléation-croissance [105].

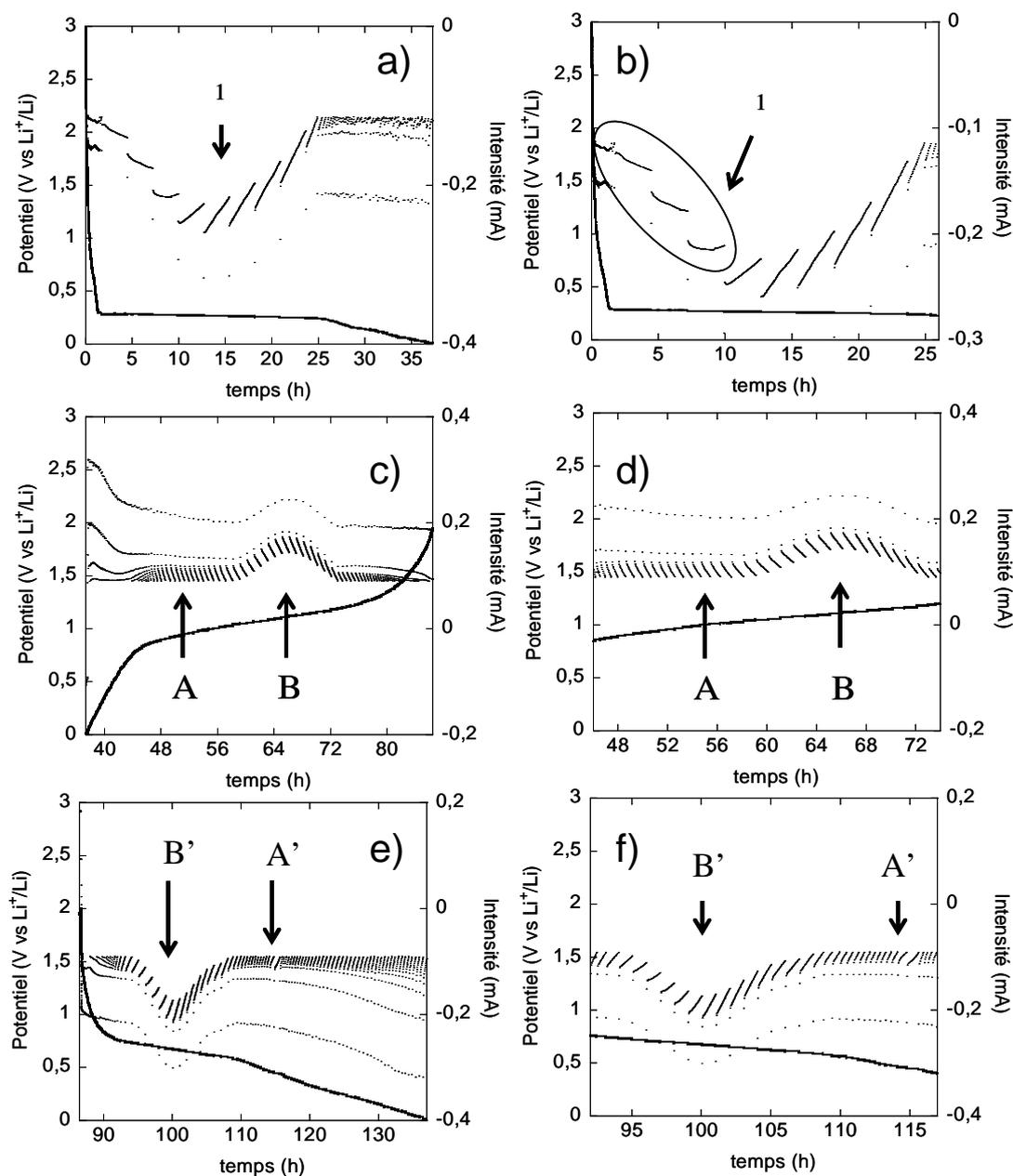


Fig. IV.21 : Courbes chronoampérométriques de  $FeP_2$  avec des pas de potentiel de  $10\text{mV/h}$  et un courant limite de  $1\text{Li}/10\text{h}$  ; a) la première décharge, b) agrandissement de la première décharge (0-17h); c) première charge, d) agrandissement de la première charge (38-50h); e) deuxième décharge, f) agrandissement de la deuxième décharge (58-74h)

La courbe chronoampérométrique de la première charge, fig. IV.21c, d, montre qu'après un processus de monophasage de 0 à 0,8V, les phénomènes A et B intervenant dans la zone [0,8-1,2V] sont caractérisés comme étant des processus biphasés de cinétique limitée par la diffusion dans la nouvelle phase.

Pendant la deuxième décharge, fig. IV.21e, f, la variation du courant en fonction du temps témoigne de deux processus successifs de biphasage B' et A', A' avec une cinétique

limitée par la diffusion de lithium dans la nouvelle phase, et B' avec une cinétique limitée par la vitesse de déplacement du front de biphasage.

#### 4.2) Diffraction de rayons X ex-situ de la batterie FeP<sub>2</sub>/Li

La fig. IV.22 montre une superposition de diffractogrammes RX correspondant au matériau de départ, à Li<sub>3</sub>P obtenu par mécanosynthèse et l'électrode FeP<sub>2</sub>/Li déchargée à 0V en première décharge. Sur le diffractogramme en fin de décharge, on observe certains pics de Bragg du matériau de départ confirmant une réaction incomplète avec le lithium lors de la décharge et des pics très larges correspondant aux pics de Li<sub>3</sub>P de maille hexagonale.

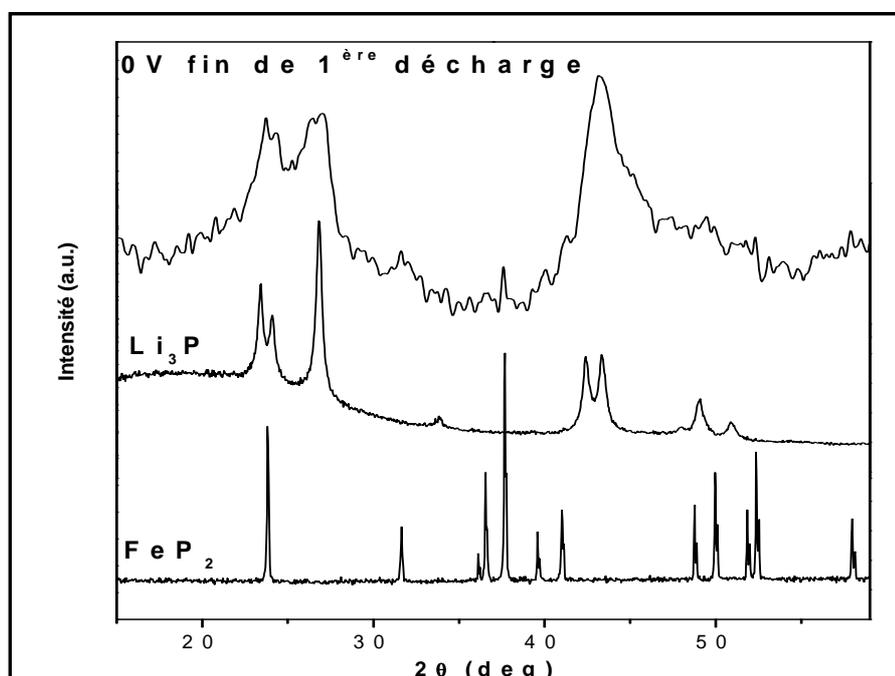


Fig. IV.22: Diffraction des rayons X ex-situ de la première décharge de la batterie FeP<sub>2</sub>/Li

A partir des analyses par diffraction des rayons X ex-situ, en première approche, nous avons associé le mécanisme de FeP<sub>2</sub> à une réaction de conversion incomplète, schématisée par l'équation suivante :



Notons que les diffractogrammes ne montrent pas la présence de fer métal. La taille trop faible des particules peut être la cause de l'absence de pic de diffraction de fer. Pour

vérifier la formation de fer métallique et confirmer la réaction de conversion en première décharge, nous avons effectué des mesures magnétiques des électrodes déchargées à 0V.

### 4.3) Mesures magnétiques

Les mesures magnétiques ont été réalisées sur des échantillons obtenus dans les mêmes conditions de charge/décharge que dans l'étude sur FeP.

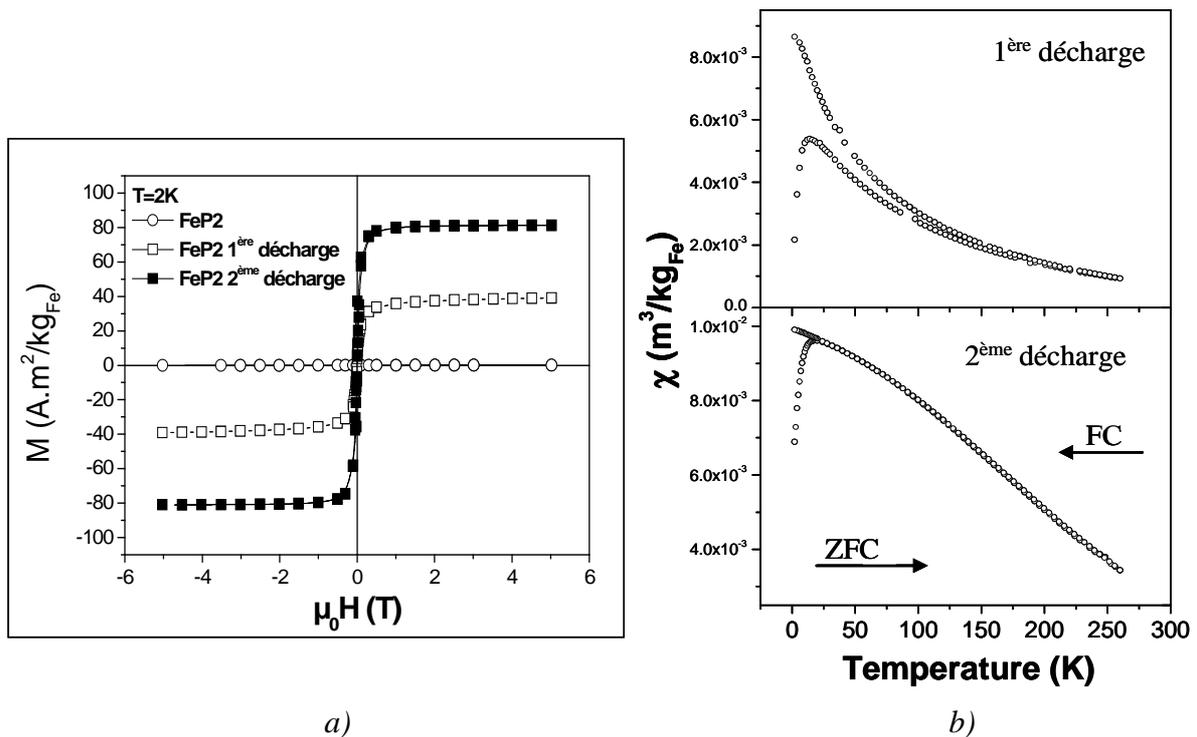


Fig. IV.23 : Courbes d'hystérésis (a) de matériau de départ  $\text{FeP}_2$  et à la fin de la première et deuxième décharge, et (b) courbes ZFC/FC correspondant aux deux électrodes

Le matériau de départ,  $\text{FeP}_2$ , est diamagnétique en bon accord avec la littérature [80]. Les mesures magnétiques effectuées à la fin de la première et deuxième décharge à 2K montrent, fig. IV.23a, un comportement ferromagnétique pour les échantillons en fin de première et seconde décharge avec une aimantation de  $40 \text{ Am}^2/\text{kg}_{\text{Fe}}$  et  $81 \text{ Am}^2/\text{kg}_{\text{Fe}}$ , respectivement, ce qui prouve la formation de fer métallique à 0V. La distribution en taille de particules a été déterminée par les courbes ZFC/FC présentées sur la fig. IV.23b pour les deux électrodes déchargées. Le rayon des particules est de 5nm pour une température de blocages de 12 K comme déjà observé dans le cas de FeP. On observe un comportement superparamagnétique pour les deux échantillons déchargés, comme c'était le cas pour FeP.

L'analyse DRX ex-situ de l'électrode en fin de décharge montre que  $\text{Li}_3\text{P}$  est formé lors de la réduction de  $\text{FeP}_2$  par le lithium. Les mesures de propriétés magnétiques de l'électrode ont confirmé la formation de nanoparticules de fer métallique. Ce mécanisme de conversion pendant la première décharge de la batterie est en désaccord avec les travaux de l'équipe de L. Nazar qui proposait la formation d'une phase ternaire lors de la décharge sans formation de fer métallique [46].

Pour analyser plus en détails le mécanisme électrochimique, et notamment la formation de phases contenant du fer non magnétiques ou amorphes aux RX, nous avons complété l'étude avec des analyses par spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ .

#### 4.4) Etude par Spectrométrie Mössbauer de $^{57}\text{Fe}$

Les réactions intervenant lors du cycle électrochimique de la batterie  $\text{FeP}_2/\text{Li}$  ont été étudiées par spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  à différentes profondeurs de décharge/charge, fig. IV.25, selon les points déterminés à partir de la courbe galvanostatique dérivée (ex-situ) et sont présentés sur la fig. IV.24. Les paramètres hyperfins sont reportés dans le tableau IV.6.

Les paramètres hyperfins déterminés, fig. IV.25a, tableau IV.6, sont en bon accord avec ceux de la littérature [77].

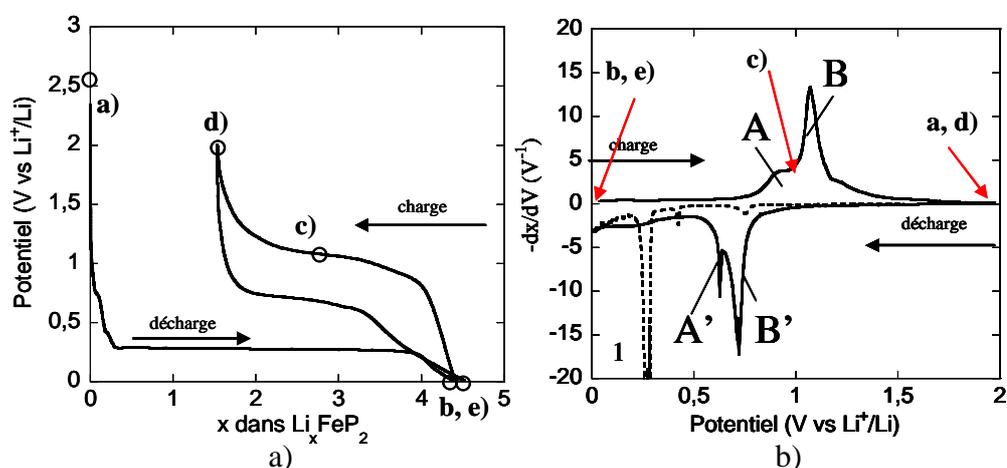


Fig. IV.24 : Courbe galvanostatique (a) et dérivée associée (b) de  $\text{FeP}_2$  avec la position des points caractérisés par spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$

Le spectre présenté sur la fig. IV.25b correspond à l'électrode analysée en fin de la première décharge à température ambiante et à la température de l'azote liquide. On observe le doublet de  $\text{FeP}_2$ , témoignant d'une réaction incomplète, et deux autres doublets avec des paramètres hyperfins très proches de ceux de  $\text{LiFeP}$  et  $\text{FeP}$  observés auparavant dans l'étude

de FeP. Le spectre du même échantillon analysé à 77K peut être ajusté avec un sextuplet et deux doublets. Ce résultat confirme la présence d'une phase magnétiquement ordonnée avec une large distribution du champ magnétique autour des atomes de fer. Le doublet avec un large éclatement quadripolaire correspond à FeP<sub>2</sub> non réagi, tandis que le deuxième doublet correspond à FeP et LiFeP lesquels sont difficiles à distinguer à cause de la faible résolution sur une large échelle de vitesse nécessaire à la détection du fer métallique.

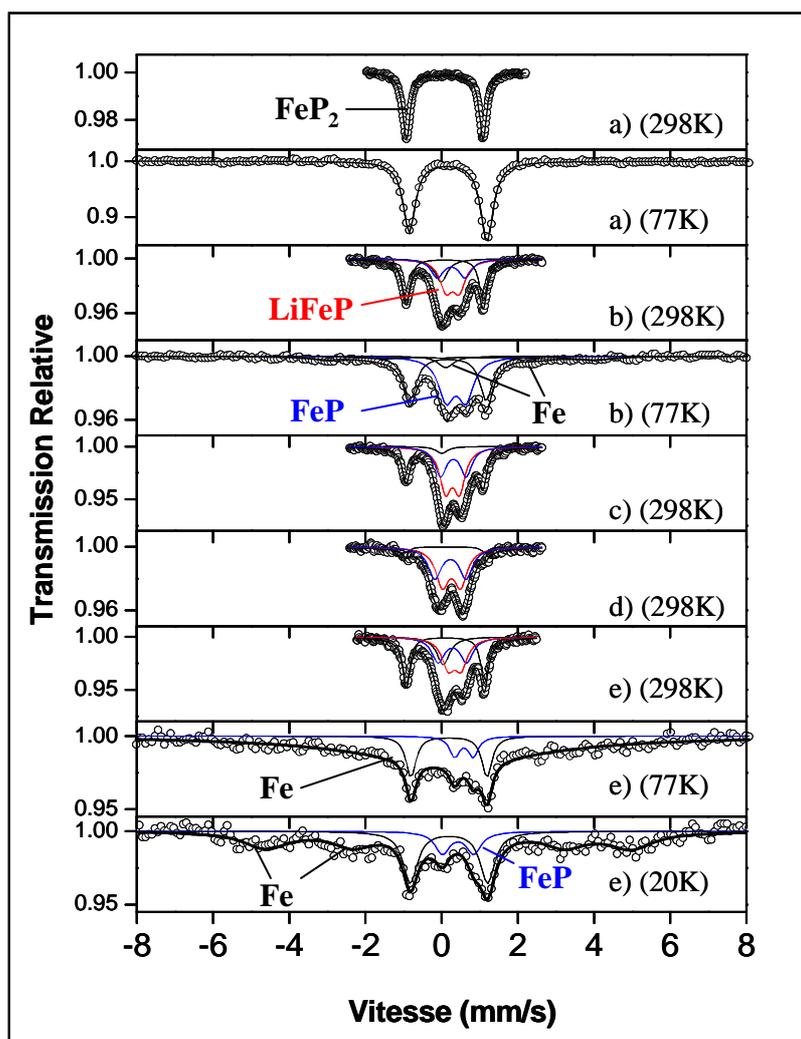


Fig. IV.25 : Spectres Mössbauer de <sup>57</sup>Fe de FeP<sub>2</sub> au cours du cycle électrochimique à température ambiante (298K) et à la température de l'azote liquide (77K) : a) matériau de départ ; b) fin de première décharge ; c) milieu de première charge ; d) fin de première charge ; e) fin de deuxième décharge à 298K, 77K et 20K ;

Les spectres Mössbauer de <sup>57</sup>Fe, au milieu et à la fin de la première charge, fig. IV.25c, d, peuvent être ajustés avec trois doublets. Le premier est associé à FeP<sub>2</sub> non réagi, les deux autres, avec des éclatements quadripolaires plus faibles, sont attribués à LiFeP et FeP.

Chapitre IV : Le système Li-Fe-P

Echantillon	T(K)	$\delta$ (mm/s)	$\Delta E_q$ (mm/s)	$2\Gamma$ (mm/s)	H (T)	Contribution	Identification
a) 0 Li/3V	298	0,08(1)	2,01(1)	0,24(1)	-	100	FeP <sub>2</sub>
a) 0 Li/3V	77	0,17(2)	2,04(1)	0,40(1)	-	100	FeP <sub>2</sub>
b) 4,5 Li/0V	298	0,08(1)	2,02(1)	0,25(1)	-	31	FeP <sub>2</sub>
		-0,02(3)	0,0	0,40(2) <sup>1</sup>	-	14	Fe (sp)
		0,25(2)	0,73(3)	0,40(1) <sup>1</sup>	-	21	FeP
		0,29(1)	0,34(1)	0,40(5) <sup>1</sup>	-	34	LiFeP
b) 2,8 Li/0V	77	0,17(1)	2,00(1)	0,40(2)	-	37	FeP <sub>2</sub>
		0,11 <sup>2</sup>	0,00	0,50 <sup>2</sup>	-	6	Fe (sp)
		0,51(1)	0,00(1)	1,1(2)	21,7	15	Fe (m)
		0,38(1)	0,51(1)	0,50 <sup>2</sup>	-	42	FeP + LiFeP
c) 1,5 Li/1V	298	0,08(1)	2,02(2)	0,24(1)	-	23	FeP <sub>2</sub>
		0,00 <sup>2</sup>	0,00	0,37(1) <sup>1</sup>	-	4	Fe (sp)
		0,31(1)	0,67(2)	0,37(2) <sup>1</sup>	-	30	FeP
		0,28(1)	0,37(1)	0,37(2) <sup>1</sup>	-	43	LiFeP
d) 0,4 Li/2V	298	0,10(2)	2,06(2)	0,22(5)	-	4	FeP <sub>2</sub>
		0,24(1)	0,77(2)	0,45(1) <sup>1</sup>	-	62	FeP
		0,26(1)	0,48(2)	0,38(2) <sup>1</sup>	-	34	LiFeP
e) 5,5 Li/0V	298	0,08(2)	2,02(1)	0,24(1)	-	29	FeP <sub>2</sub>
		0,03(4)	0,00	0,40(1) <sup>1</sup>	-	15	Fe (sp)
		0,26(2)	0,74(4)	0,40(9) <sup>1</sup>	-	26	FeP
		0,32(2)	0,33(3)	0,40(2) <sup>1</sup>	-	30	LiFeP
e) 5,5 Li/0V	77	0,19(1)	1,99(2)	0,31(8) <sup>1</sup>	-	30	FeP <sub>2</sub>
		0,25(13)	0,00	6,0(6)	-	13	Fe (sp)
		0,59(3)	0,49(3)	0,31(5) <sup>1</sup>	-	6	FeP + LiFeP
e) 5,5 Li/0V	20	0,19(2)	2,03(3)	0,46(5) <sup>1</sup>	-	30	FeP <sub>2</sub>
		0,30(1)	-0,14(5)	1,4(2)	29,8	13	Fe (m)
		0,43(2)	0,83(6)	0,46(3) <sup>1</sup>	-	6	FeP + LiFeP
LiFeP	298	0,24 <sup>2</sup>	0,0	0,37(1)	-	53	LiFeP
		0,18(1)	0,0	0,28(1)	-	20	Fe <sub>2</sub> P(Fe1)
		0,6 <sup>2</sup>	0,43(1)	0,28(1)	-	27	Fe <sub>2</sub> P(Fe2)
LiFeP	77	0,35(1)	0,0	0,37(2)	-	43	LiFeP
		0,68 <sup>2</sup>	-0,06	0,59(1) <sup>1</sup>	15,1	21	Fe <sub>2</sub> P
		0,43 <sup>2</sup>	0,03	0,59(1) <sup>1</sup>	8,8	36	Fe <sub>2</sub> P

Tableau IV.6 : Paramètres hyperfins ajustés correspondant aux spectres Mössbauer de <sup>57</sup>Fe à la température de l'azote liquide (77K): déplacement isomérique par rapport à  $\alpha$ -Fe

Le spectre correspondant à la fin de la deuxième décharge à température ambiante, fig. IV.25e, montre un singulet centré à une vitesse de 0mm/s caractéristique du fer superparamagnétique et les doublets de FeP, LiFeP et FeP<sub>2</sub>. A la température de l'azote liquide nous observons une phase magnétiquement ordonnée dont la taille des particules est plus faible que celle calculée dans le cas de décharge de la batterie FeP/Li, fig. IV.13g. La vitesse de fluctuation de l'aimantation des particules dans ce cas est plus élevée que dans

l'échantillon analysé précédemment, fig. IV.13g, ce qui induit que les six lignes caractéristiques de fer magnétique collapseraient en un seul singulet très large. Une descente à température plus basse est nécessaire pour diminuer, voir bloquer, cette fluctuation et observer le sextuplet caractéristique du fer, fig. IV.25e, 20K).

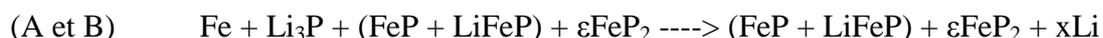
### Conclusion sur le mécanisme de FeP<sub>2</sub>

L'insertion électrochimique de lithium dans FeP<sub>2</sub> conduit à une capacité spécifique réversible au premier cycle de 650mAh/g soit 3300mAh/cm<sup>3</sup> à un régime de C/10. La capacité irréversible est de 35% de la capacité initiale, soit le double de celle observée avec la batterie FeP/Li (18%). La tenue en cyclage sur la fenêtre de potentiel totale [0-2V], n'est pas améliorée en modifiant le régime à C/5 ou C/20. Une meilleure cyclabilité est obtenue, de 300mAh/g, après 15 cycles sur la fenêtre de potentiel [0-0,55-2V].

L'analyse par diffraction des RX, la spectrométrie Mössbauer de <sup>57</sup>Fe et les mesures magnétiques ont permis d'évaluer le mécanisme électrochimique et d'identifier les phases formées. La première décharge de la batterie peut être schématisée avec la réaction suivante qui montre que la réaction de conversion n'est pas totale:



Lors de la charge de la batterie, le mélange Li<sub>3</sub>P/Fe est oxydé pour former FeP et LiFeP en fin de charge. Par contre, nous n'avons pas observé la restructuration du matériau de départ FeP<sub>2</sub>.



La décharge suivante conduit de nouveau à la formation de Li<sub>3</sub>P et fer métallique :



Le mécanisme électrochimique permet d'expliquer la forte perte de capacité (35%) observée lors du premier cycle de la batterie FeP<sub>2</sub>/Li. En effet la conversion vers Li<sub>3</sub>P et fer métallique n'est que partielle en première décharge. Contrairement à FeP aucune reconstruction du matériau de départ n'a lieu pendant la charge de la batterie FeP<sub>2</sub>/Li. D'autre part, de manière semblable au mécanisme électrochimique observé dans le cas de la batterie FeP/Li, les phases LiFeP, FeP, Li<sub>3</sub>P et fer métallique sont formées/consommées lors du cycle. Une fois le premier cycle réalisé, le même processus redox semble se mettre en place dans les cellules de FeP/Li et de FeP<sub>2</sub>/Li, entre la phase ternaire LiFeP, FeP, fer métallique et Li<sub>3</sub>P. Par contre, dans le cas de FeP<sub>2</sub>, la conversion n'est que partielle en première décharge.

Une étude de l'équipe de L. Nazar sur la batterie  $\text{FeP}_2/\text{Li}$  a montré une réversibilité au premier cycle de 95% à un régime de C/4 avec le même type de conditionnement de l'électrode [46]. Le mécanisme électrochimique proposé diffère de celui reporté dans ce manuscrit. Les auteurs suggèrent une formation de phase ternaire de stœchiométrie «  $\text{Li}_6\text{FeP}_2$  » lors de la décharge de la batterie, et en aucun cas la formation de fer métallique et de  $\text{Li}_3\text{P}$  que notre analyse couplée Mössbauer-DRX-Magnétisme montre pourtant formellement.

## 5) Analyse de mécanisme électrochimique de $\text{FeP}_4$

Poursuivant la quête de forte capacité, nous avons ensuite étudié le phosphure de fer le plus riche en phosphore du système binaire Fe-P, comme matériau d'électrode vis-à-vis du lithium.

### 5.1) Analyses électrochimiques

#### 5.1.1) Mesures galvanostatique

La fig. IV.26 montre les courbes de potentiel en fonction de la composition en lithium de  $\text{FeP}_4$ , sur une fenêtre de potentiel de 0 à 2V par rapport au lithium métal, et la dérivée respective.

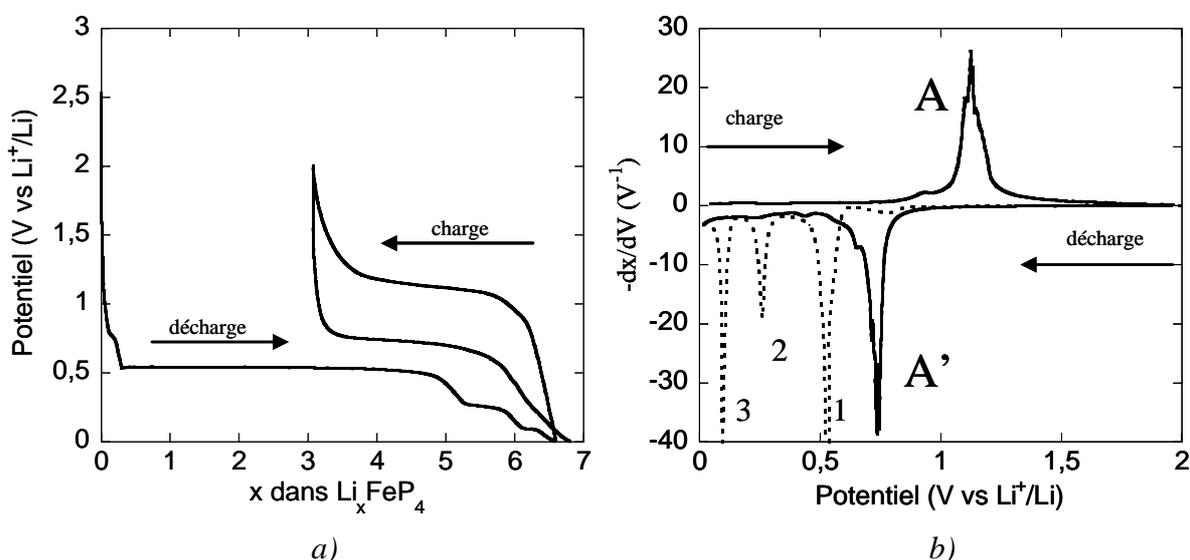


Fig. IV.26 : Courbe galvanostatique (a) et (b) dérivée correspondant de  $\text{FeP}_4$  à un régime de  $C/10$

La courbe galvanostatique de  $\text{FeP}_4$  met en évidence en décharge un plateau de potentiel à 0,5V correspondant à l'insertion de 5,25 Li par formule unitaire suivi de deux plateaux à 0,25V et à 0,1V. Ces deux derniers plateaux correspondent à la réaction du lithium avec les impuretés  $\text{FeP}_2$  et  $\text{FeP}$  [p. 44]. Pendant la charge de la batterie, 3,5Li sont extraits de l'électrode et une capacité réversible de 529mAh/g ( $2184 \text{ mAh/cm}^3$ ) est obtenue. La perte en capacité lors du premier cycle électrochimique est de 54%. La dérivée de la courbe galvanostatique montre les différents processus mis en jeu lors des cycles électrochimiques. Les pics fins et intenses centrés à 0,5V (1), 0,25V (2) et 0,1V (3) pendant la première décharge (en pointillés), correspondant à l'interaction du lithium avec  $\text{FeP}_4$ ,  $\text{FeP}_2$  et  $\text{FeP}$  respectivement, témoignent, pour tous, de processus biphasés. Pendant la charge de la batterie

un seul pic incrémental, large et mal défini, est observé, centré à 1,1V (A). Le profil de la deuxième décharge diffère de celui de la première, avec un seul pic centré à 0,7V (A') caractéristique d'un processus biphasé. Le profil de la charge suivante est identique à celui de la première charge, seule une diminution de l'intensité du pic est observée.

Nous avons effectué une coupure du potentiel à 0,3V, fig. IV.27, après le plateau de biphasage en première décharge, afin de supprimer la réaction des impuretés  $\text{FeP}_2$  et  $\text{FeP}$  (2 et 3) et d'éventuelles réaction de l'électrolyte à bas potentiel.

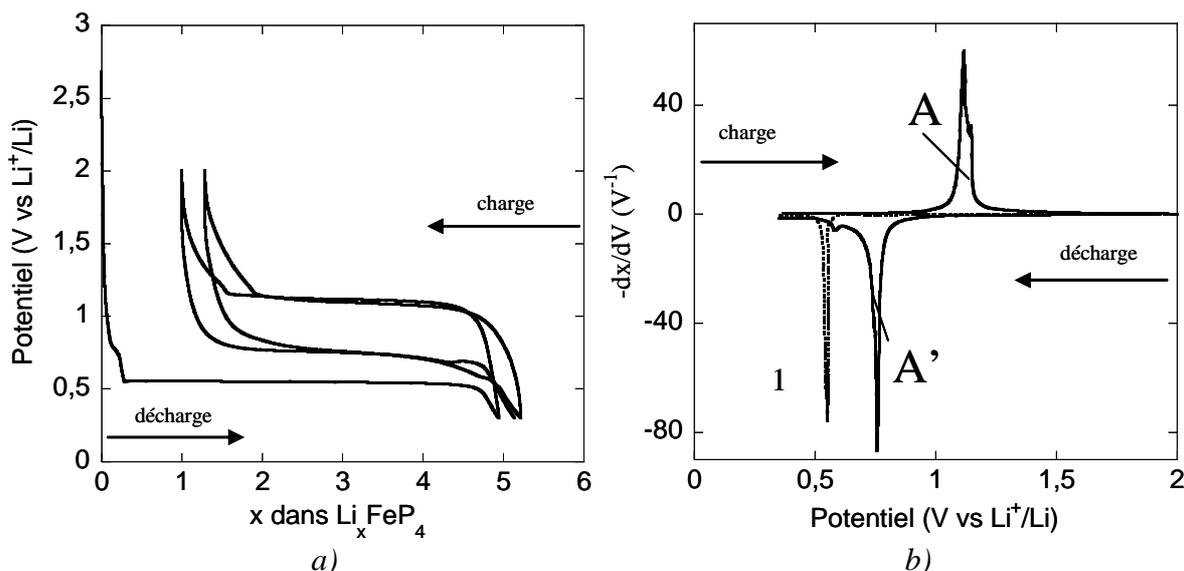


Fig. IV.27 : Courbe a) galvanostatique et b) dérivée correspondante de  $\text{FeP}_4$  sur la fenêtre de potentiel 0,3-2V à un régime de  $C/10$

Dans ces conditions de potentiel, seuls les pics A et A', signature du système redox de  $\text{FeP}_4$  apparaissent. La partie irréversible au premier cycle est alors diminuée à 20% et la cyclabilité est améliorée, par rapport au cyclage sur la fenêtre de potentiel [0-2V].

### 5.1.2) Mesures chronoampérométriques

Les différents processus intervenant pendant la première décharge de la batterie  $\text{FeP}_4/\text{Li}$ , ont été également analysés par chronoampérométrie, fig. IV.28, sur la fenêtre de potentiel [0-2V]. La forme de cloche observée, dans le cas de processus 1, fig. IV.28a, b, et la réponse du courant en fonction du temps associée caractérisent ce processus (1) comme biphasage avec nucléation-croissance [105]. Deux phénomènes de biphasage succèdent au processus 1, associés aux réactions impliquant les impuretés  $\text{FeP}_2$  et  $\text{FeP}$ .

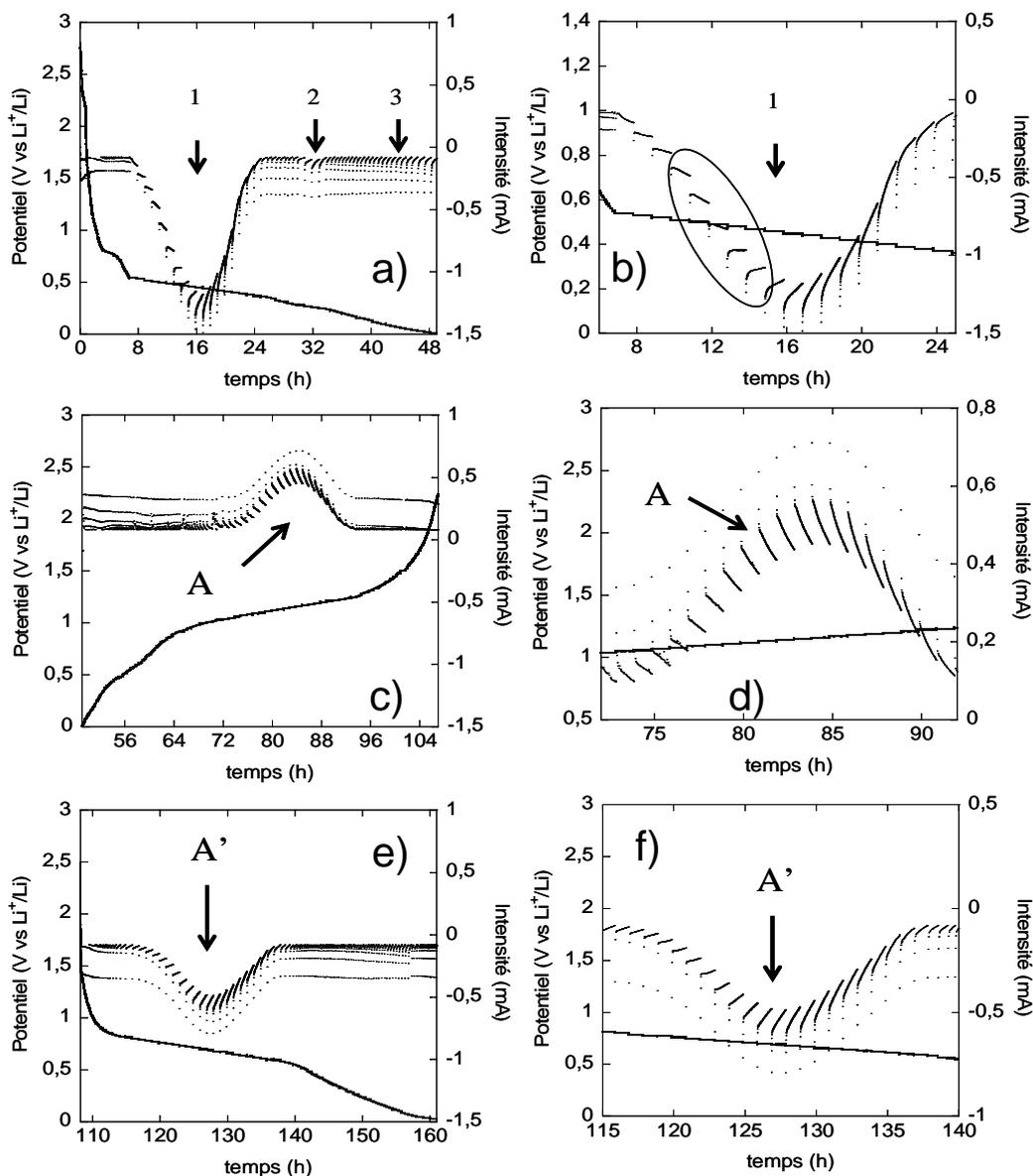


Fig. IV.28 : Courbes chronoampérométriques de  $FeP_4$  avec des pas de potentiel de 10mV/h et un courant limite de 1Li/10h ; a) la première décharge, b) agrandissement de la première décharge (6-24h); c) première charge, d) agrandissement de la première charge (70-90h); e) deuxième décharge, f) agrandissement de la deuxième décharge (115-140h)

La courbe chronoampérométrique caractérise le début de la charge comme étant une solution solide, puis le phénomène (A), dans le domaine [1-2V], est associé à une réaction de biphasage avec une cinétique limitée par la diffusion dans la nouvelle phase.

Pendant la deuxième décharge, fig. IV.28e, f, le processus de biphasage (A') a une cinétique limitée par la diffusion dans la nouvelle phase.

## 5.2) Diffraction de rayons X in-situ de la batterie FeP<sub>4</sub>/Li

La diffraction des RX in-situ a été effectuée au laboratoire sur la batterie FeP<sub>4</sub>/Li sur le domaine de potentiel [0-2V].

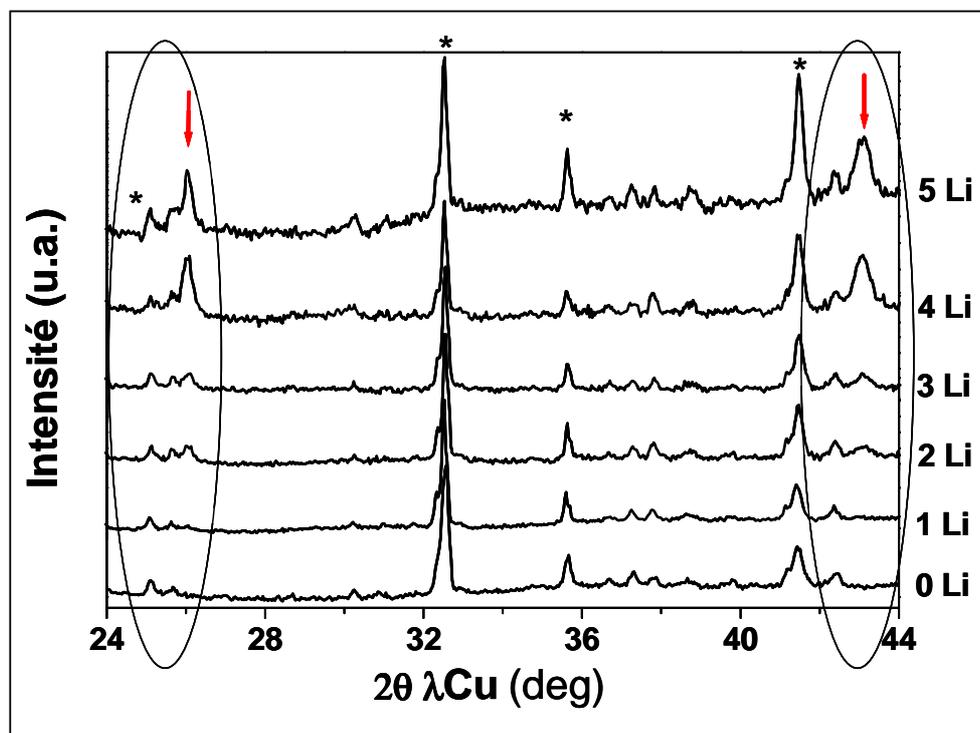


Fig. IV.29 : Diffraction des rayons X in-situ de la première décharge de la batterie FeP<sub>4</sub>/Li ; \* - pics de Bragg du matériau de départ FeP<sub>4</sub>

Nous avons utilisé un régime de C/20 et la batterie a été stoppée tous les 1 Li et fixée sur l'appareil Philips X'Pert pour l'enregistrement des diffractogrammes d'une durée de 1 h, et ensuite repositionnée sur le potentiostat VMP pour la suite de l'insertion de lithium.

Au cours de la première décharge de la batterie FeP<sub>4</sub>/Li, fig. IV.29, on note une diminution progressive des pics de Bragg de la phase de départ, au cours du plateau de potentiel à 0,5V (1), au profit de nouvelles réflexions larges correspondant à une nouvelle phase de stœchiométrie approximative – « Li<sub>5</sub>FeP<sub>4</sub> ». Les trois pics, les plus intenses, de cette nouvelle phase se trouvent à 25,93° et 42,98° 2θ. En se fiant à notre longue expérience dans le domaine des phosphures d'éléments de transitions, nous avons pu identifier cet intermédiaire comme étant une nouvelle phase ternaire de structure type antifluorine. Ce type structural est bien connu dans le système Li-V-P, Li-Ti-P, Li-Mn-P mais n'a jamais été reporté dans le

système Li-Fe-P. Le paramètre de maille est de 5,94 Å. Les travaux passés de l'équipe et ceux de L. Nazar ont montré que l'insertion de lithium, en partant de  $\text{MnP}_4$  comme matériau d'électrode, de maille monoclinique proche de celle de  $\text{FeP}_4$  (constituée d'alignements d'octaèdres  $\text{MP}_6$ ) conduisait à la formation, par un processus biphasé, de la phase  $\text{Li}_7\text{MnP}_4$  de type antiferromagnétique [44,49,121].

### 5.3) Mesures magnétiques

Les mesures magnétiques ont été réalisées sur des échantillons obtenus dans les mêmes conditions de charge/décharge que dans l'étude sur  $\text{FeP}$  et  $\text{FeP}_2$ .

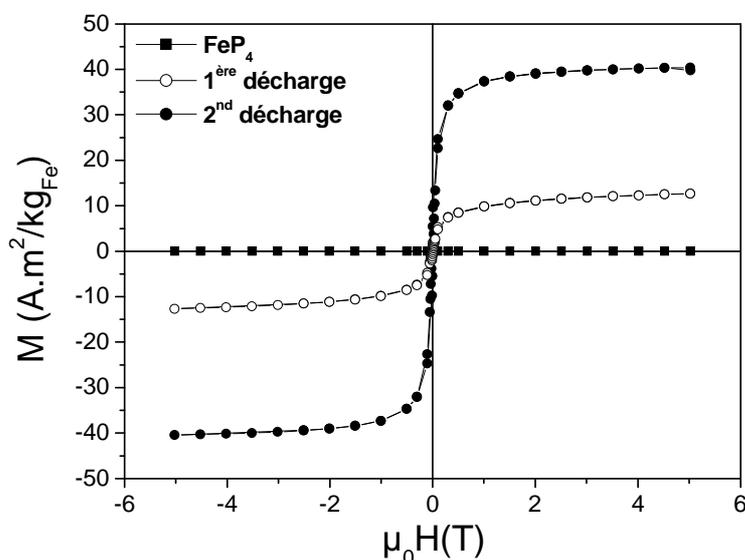


Fig. IV.30 : Courbes d'hystérésis de matériau de départ  $\text{FeP}_4$ , à la fin de la première et la deuxième décharge

Les mesures d'aimantation ont été effectuées pour le matériau de départ ainsi que pour des électrodes à la fin de la première et seconde décharge, fig. IV.30. A la fin de la première décharge, une faible composante ferromagnétique est observée se traduisant par l'apparition d'un cycle d'hystérésis avec une aimantation à saturation de  $13 \text{ Am}^2/\text{kg}_{\text{Fe}}$ , et un champ coercitif de  $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ T}$ . Nous avons attribué cette contribution ferromagnétique à la formation de fer métallique, provenant de la réaction de conversion des impuretés  $\text{FeP}$  et  $\text{FeP}_2$ , en  $\text{Li}_3\text{P}$  et fer, en bon accord avec le mécanisme identifié précédemment [p. 170, 182]. A la fin de la deuxième décharge, on observe une augmentation de l'aimantation. La valeur atteinte est de  $40 \text{ A.m}^2/\text{kg}_{\text{Fe}}$ . Un comportement semblable a été déjà observé dans le cas de  $\text{FeP}_2$  et associé à une augmentation de la taille des particules.

Pour analyser plus en détails le mécanisme électrochimique, et notamment la formation de la phase ternaire  $\text{Li}_x\text{FeP}_4$ , contenant du fer, détectée par DRX in-situ, nous avons complété l'étude par des analyses par la spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ .

#### 5.4) Etude par Spectrométrie Mössbauer de $^{57}\text{Fe}$

Nous avons analysé le matériau de départ  $\text{FeP}_4$ , l'électrode en fin de première, deuxième décharge et en fin de charge.

Les spectres Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  expérimentaux de la batterie  $\text{FeP}_4/\text{Li}$  sont présentés sur la fig. IV.31 et les paramètres hyperfins sont dans le tableau IV.7.

Les spectres du matériau de départ à température ambiante et à 77K, sont présentés à la fig. IV.31a et b. D'après la structure cristallographique de  $\text{FeP}_4$ , le fer occupe deux sites différents avec un rapport 2/1[81]. Pour l'ajustement des composantes de matériau du départ, nous avons fixé le rapport d'intensité. Les paramètres hyperfins présentés dans le tableau IV.7 et sont en bon accord avec la littérature [81,82]. On observe également le doublet caractéristique de l'impureté  $\text{FeP}_2$ .

Les spectres présentés sur la fig. IV.31c, d correspondent à l'électrode en fin de première décharge à 0V à température ambiante et à température de l'azote liquide. On observe les doublets de  $\text{FeP}_4$  et  $\text{FeP}_2$ , témoignant d'une réaction incomplète, et un nouveau doublet de paramètres hyperfins différents de ceux de  $\text{LiFeP}$  et  $\text{FeP}$  observés dans les analyses précédentes. Les paramètres hyperfins de cette nouvelle phase ternaire, d'après l'analyse par DRX, sont présentés dans le tableau IV.7. Le spectre du même échantillon analysé à 77K ne montre pas la présence de fer métallique. Ce résultat confirme la présence d'une nouvelle phase non magnétiquement ordonnée.

Le spectre de l'échantillon en fin de la charge, fig. IV.31e, peut être ajusté avec trois doublets. Le premier est associé à  $\text{FeP}_2$  non réagi. Les deux autres, avec des éclatements quadripolaires plus faibles que ceux de  $\text{FeP}_2$ , sont attribués aux deux sites de fer dans  $\text{FeP}_4$ . Nous n'observons plus la nouvelle composante apparue pendant la première décharge. Il apparaît donc qu'une reconstitution du matériau de départ avec un remplissage de sites de fer modifié se mette en place en charge (A'). Le rapport de surface des deux composantes a changé de 2/1 pour le matériau de départ et à 3/2 pour celui en fin de charge.

En fin de deuxième décharge, on observe l'apparition de la composante de la phase ternaire  $\text{Li}_x\text{FeP}_4$  sur le spectre de la fig. IV.31f et l'absence de fer métallique.

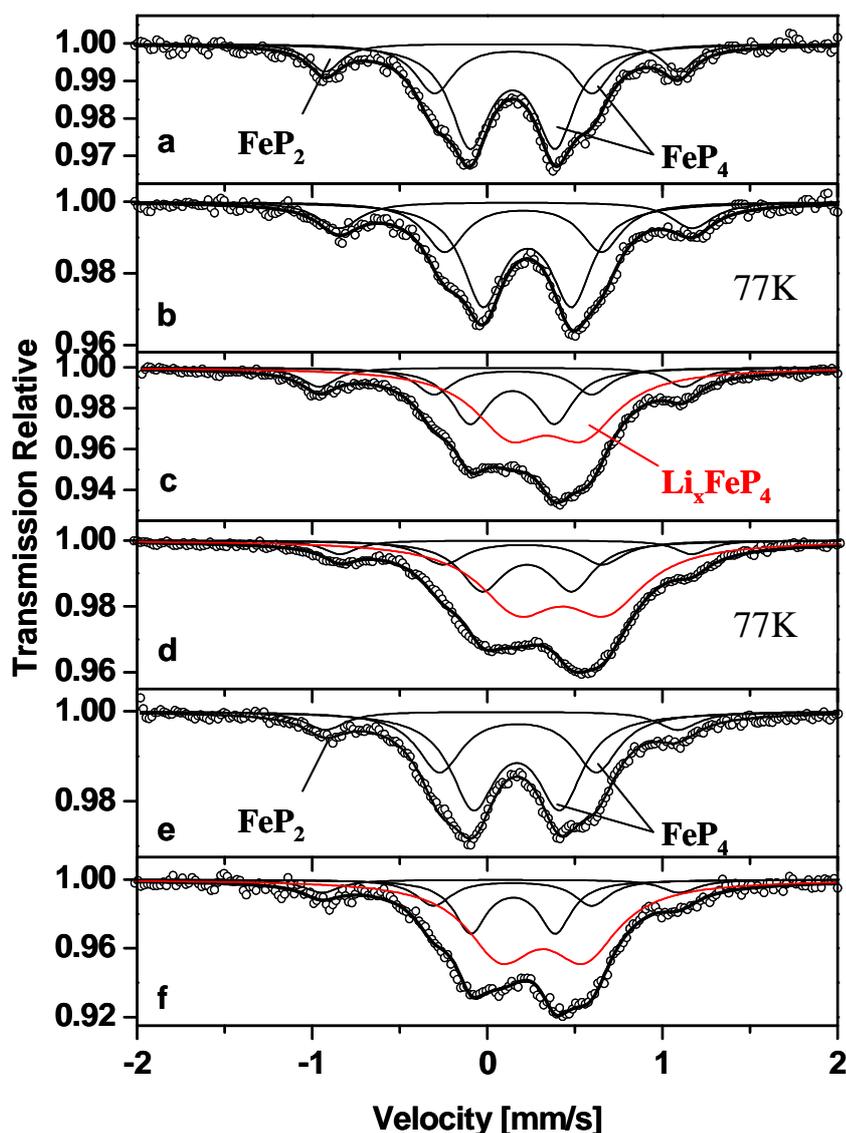


Fig. IV.31 : Spectres Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  de  $\text{FeP}_4$  au cours du cycle électrochimique à température ambiante (298K) et à température de l'azote liquide (77K) : a) matériau de départ ; b) matériau de départ à 77K ; c) fin de première décharge ; d) fin de première décharge à 77K ; e) fin de première charge ; f) fin de deuxième décharge ;

L'analyse du cycle électrochimique de la batterie  $\text{FeP}_4/\text{Li}$  par spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  a montré la formation d'une phase ternaire, non connue à ce jour, au cours de la première (1) et deuxième décharge (A') de la batterie. Les paramètres Mössbauer de l'atome de fer dans cette phase correspondent au  $\text{Fe}^{\text{III}}$  dans un environnement similaire à celui rencontré dans le cas de  $\text{LiFeP}$ , identifié lors du cycle électrochimique des batteries  $\text{FeP}/\text{Li}$  et  $\text{FeP}_2/\text{Li}$ . Pendant la charge de la batterie, les atomes de lithium sont extraits de la phase ternaire conduisant à la reconstitution de matériau de départ avec un remplissage de sites modifié. Il faut noter également que nous n'avons pas observé, avec cette technique de caractérisation, la formation de fer métallique au cours de cycles, pourtant attendue de la

réaction du lithium avec les impuretés FeP et FeP<sub>2</sub>, et ce probablement du fait de leur très faible quantité.

Echantillon	I.S. (mm/s)	Q.S. (mm/s)	L.W. (mm/s)	H.F. (T)	R.A. (%)	Composante
a) 0 Li/3V 298K	0,15(1)	0,49(1)	0,27(1) <sup>1</sup>	-	58	FeP <sub>4</sub>
	0,15(1)	0,90(1)	0,27(2) <sup>1</sup>	-	29	FeP <sub>4</sub>
	0,08(1)	2,02(1)	0,22(2)	-	13	FeP <sub>2</sub>
b) 0 Li/3V 77K	0,23(1)	0,51(1)	0,28(1) <sup>1</sup>	-	56	FeP <sub>4</sub>
	0,20(1)	0,90(1)	0,28(1) <sup>1</sup>	-	28	FeP <sub>4</sub>
	0,16(1)	2,02(2)	0,30(3)	-	16	FeP <sub>2</sub>
c) 5,25 Li/0V 298K	0,14 <sup>2</sup>	0,48(1)	0,26(1) <sup>1</sup>	-	25	FeP <sub>4</sub>
	0,15 <sup>2</sup>	0,90(1)	0,26(2) <sup>1</sup>	-	13	FeP <sub>4</sub>
	0,08(1)	2,08(2)	0,24(2)	-	9	FeP <sub>2</sub>
	0,34(1)	0,42(1)	0,50(1)	-	53	Li <sub>x</sub> FeP <sub>4</sub>
d) 5,25 Li/0V 77K	0,23 <sup>2</sup>	0,51(1)	0,30(1) <sup>1</sup>	-	25	FeP <sub>4</sub>
	0,20 <sup>2</sup>	0,91(1)	0,30(1) <sup>1</sup>	-	12	FeP <sub>4</sub>
	0,08(1)	2,01(2)	0,24(3)	-	6	FeP <sub>2</sub>
	0,43(1)	0,50(1)	0,54(2)	-	57	Li <sub>x</sub> FeP <sub>4</sub>
e) 1,75 Li/2V 298K	0,17(1)	0,50(1)	0,31(1) <sup>1</sup>	-	54	FeP <sub>4</sub>
	0,18(1)	0,90(1)	0,31(2) <sup>1</sup>	-	36	FeP <sub>4</sub>
	0,08(1)	2,01(2)	0,28(3)	-	10	FeP <sub>2</sub>
f) 6,8 Li/0V 298K	0,15 <sup>2</sup>	0,48(1)	0,22 <sup>2</sup>	-	21	FeP <sub>4</sub>
	0,15 <sup>2</sup>	0,90(1)	0,25 <sup>2</sup>	-	12	FeP <sub>4</sub>
	0,08 <sup>2</sup>	2,04(2)	0,26 <sup>2</sup>	-	6	FeP <sub>2</sub>
	0,32(1)	0,48(1)	0,47(2)	-	61	Li <sub>x</sub> FeP <sub>4</sub>

Tableau IV.7 : Paramètres hyperfins ajustés correspondants aux spectres Mössbauer de <sup>57</sup>Fe à la température de l'azote liquide (77K): déplacement isomérique par rapport à α-Fe

### Conclusion sur le mécanisme de FeP<sub>4</sub> :

Les analyses électrochimiques, par DRX in-situ, par spectrométrie Mössbauer du <sup>57</sup>Fe et les mesures magnétiques ont permis de comprendre le fonctionnement de l'électrode de FeP<sub>4</sub> vis-à-vis de lithium.

Le mécanisme électrochimique, proposé à partir de ces caractérisations :



A la différence de FeP<sub>2</sub> et FeP, la réaction de FeP<sub>4</sub> avec le lithium ne se traduit pas par la formation de Li<sub>3</sub>P et nanoparticules de fer. La faible quantité de fer métallique détectée par les mesures ZFC/FC provient de la réaction des impuretés FeP et FeP<sub>2</sub> avec le lithium.

Pendant la première charge de la batterie, la spectrométrie Mössbauer de <sup>57</sup>Fe montre la disparition de la phase ternaire formée en première décharge et la reconstitution du matériau de départ. La réaction de la première charge peut être écrite avec l'équation :



Pendant la deuxième décharge de la batterie, on observe de nouveau la formation de la phase Li<sub>x</sub>FeP<sub>4</sub>.



La meilleure tenue en capacité a été obtenue dans la fenêtre de potentiel 0,3-2V, fig. IV.28a, région de potentiel dans laquelle le fer métallique n'est pas formé à partir des impuretés FeP et FeP<sub>2</sub> c'est-à-dire que le seul processus électrochimique implique la phase ternaire.

**B. Les phosphures de fer :  $\text{Fe}_3\text{P}$  et  $\text{Fe}_2\text{P}$** 

Nous avons exploré également les composés riches en fer du diagramme d'équilibre de phases Fe-P. Comme nous l'avons observé précédemment lors des mesures électrochimiques des phosphures de nickel riches en métal, pour les phosphures de fer aucun des deux composés  $\text{Fe}_2\text{P}$  et  $\text{Fe}_3\text{P}$  ne montre d'activité vis-à-vis du lithium. Les courbes galvanostatiques obtenues fig. IV.32a, b, sont similaires à celles observées à partir de noir de carbone [p. 41].

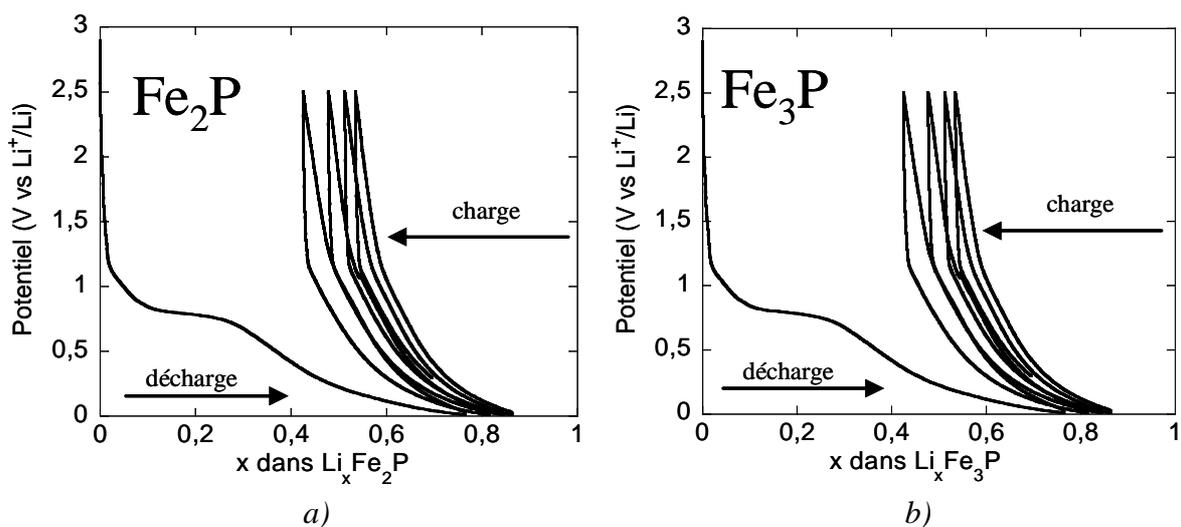


Fig. IV.32 : Courbes galvanostatiques de a)  $\text{Fe}_2\text{P}$  et b)  $\text{Fe}_3\text{P}$  à un régime de C/20

### Conclusion générale sur le mécanisme des phases FeP<sub>x</sub>

Pendant ce travail sur le système Li-Fe-P, nous avons synthétisé et analysé électrochimiquement vis-à-vis du lithium toutes les phases binaires Fe-P et la seule phase ternaire LiFeP. L'étude électrochimique a montré que les composés avec un rapport Fe/P > 1, notamment Fe<sub>2</sub>P et Fe<sub>3</sub>P ne présentent aucune activité vis-à-vis du lithium. Par contre, les phases riches en phosphore, avec Fe/P ≤ 1, montrent une forte affinité envers le lithium. La capacité massique réversible au premier cycle des phosphures de fer riches en phosphore est de l'ordre de 500-700mAh/g. Néanmoins, ces matériaux présentent une tenue en cyclage qui est liée à la fenêtre de potentiel choisie. Dans le cas de FeP et FeP<sub>2</sub>, une faible cyclabilité, inférieure à dix cycles, est observée sur la fenêtre de potentiel [0-2V]. Par contre, une limitation permettant d'éviter des réactions à bas potentiel augmente considérablement et maintient une capacité de 300mAh/g, soit 1500mAh/cm<sup>3</sup> ou 3000mAh/cm<sup>3</sup> pour FeP<sub>2</sub> et FeP respectivement, sur plusieurs dizaines de cycles. Ces performances sont corrélées au mécanisme électrochimique, et plus précisément, à la nature des composés intermédiaires et à leur potentiel de formation respectifs.

Dans le cas de l'étude sur FeP et FeP<sub>2</sub>, nous avons identifié une réaction de conversion intervenant lors de la première décharge de la batterie, donnant lieu à la formation de Li<sub>3</sub>P et de nanoparticules de fer. Pendant l'analyse du mécanisme électrochimique de ces deux composés, nous avons observé la formation des mêmes phases intermédiaires, notamment FeP et LiFeP. Dans les deux cas le système électrochimique permet la restructuration partielle de FeP en fin de charge. FeP<sub>2</sub> n'est jamais retrouvé, ce qui peut expliquer la plus forte perte en capacité lors du premier cycle de la batterie FeP<sub>2</sub>/Li comparée à celle de FeP/Li. La meilleure cyclabilité est obtenue sur des fenêtres de potentiel au dessus de 0,2V. Dans les deux cas, la réaction de conversion semble pénaliser fortement la tenue en cyclage.

Le mécanisme électrochimique de FeP<sub>2</sub> vis-à-vis du lithium que nous rapportons dans ce manuscrit est très différent de celui proposé dans la littérature [46]. Cette différence peut provenir de l'évolution spontanée de l'électrode que nous avons observé à circuit ouvert. Selon le temps de relaxation de l'électrode les résultats d'analyse et conclusions peuvent changer considérablement.

Le mécanisme électrochimique de la batterie FeP<sub>4</sub>/Li s'est avéré différent de la réaction « classique » de conversion souvent rencontré dans le cas de PET mettant en jeu un élément de transition riche en électrons d (Ni, Co). Lors de la première décharge nous avons identifié une nouvelle phase ternaire, dans le système Li-Fe-P, d'une stœchiométrie

approximative de  $\text{Li}_5\text{FeP}_4$ , probablement isostructural de  $\text{Li}_7\text{MnP}_4$ . Différentes méthodes de synthèse seront mises en œuvre pour tenter de synthétiser « ex-situ » cette nouvelle phase ternaire à partir de la stœchiométrie approchée  $\text{Li}_5\text{FeP}_4$ . L'objectif sera d'affiner sa structure cristallographique et d'essayer de voir la filiation de celle-ci avec la structure de  $\text{FeP}_4$ . Rappelons que dans la batterie, le passage de  $\text{FeP}_4$  à  $\text{Li}_5\text{FeP}_4$  se fait par un processus biphasé avec nucléation-croissance (1) en première décharge, et limité cinétiquement par la diffusion dans la nouvelle phase en seconde décharge. Ces différents caractères de biphasage sont probablement liés aux changements morphologiques de l'électrode. La cyclabilité du système à un potentiel limité, impliquant uniquement la phase ternaire, montre une amélioration de la cyclabilité par rapport au cyclage sur fenêtre entière. Elle reste néanmoins inférieure à celle observé avec des électrodes constituées de phases ternaires de type  $\text{Li}_x\text{MP}_4$  ( $M=\text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}$ ) [41].

Le mécanisme de  $\text{FeP}_4$  repousse la limite fixée, au début de cette étude, entre les matériaux dits « d'insertion »  $\text{Li}_x\text{MP}_4$  ( $M=\text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Mn}$ ) et ceux de conversion  $\text{M}_x\text{P}_y$  ( $M=\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ).



## CONCLUSION GENERALE



## CONCLUSION GENERALE

Pendant cette étude de thèse nous avons exploré les propriétés électrochimiques vis-à-vis du lithium des composés binaires des deux systèmes Fe-P et Ni-P. Ces systèmes sont riches en phases avec des stœchiométries et structures versatiles qui présentent une réactivité vis-à-vis du lithium intimement liée à la structure cristallographique et électronique, à la morphologie et au rapport métal/phosphore.

La plupart des phosphures d'élément de transition (PET) présentent des réactions de conversion, comme c'est le cas de plusieurs oxydes d'éléments de transition mais également d'halogénures, de chalcogénures et d'autres pnictogénures d'éléments de transition. La réaction peut être schématisée par l'équation :  $M_xX_y + ny e^- + ny Li^+ \rightleftharpoons x M^0 + y Li_nX$  ( $n=1$  pour  $X=F, Cl$ ,  $n=2$  pour  $X=O, S$ ,  $n=3$  pour  $X=N, P, Sb$ ). Cette réaction est à l'origine d'une très forte capacité massique lors de la première décharge de la batterie étroitement liée à la nature de X qui régit le nombre de lithium/électrons échangés. A partir de la définition de la réaction de conversion, on devrait obtenir des capacités massiques plus élevées avec les pnictogénures d'éléments de transition qu'avec les chalcogénures ou les halogénures pour le même rapport M/X. Nous avons montré lors de cette étude que la capacité et la cyclabilité de la batterie  $MP_x/Li$  ( $M=Ni, Fe, 0.33 < x < 3$ ) dépend de plusieurs paramètres : i) le rapport métal/phosphore ; ii) la fenêtre de potentiel choisie pour les mesures électrochimiques ; iii) la taille de particules des poudres ; iv) la préparation de l'électrode ; v) l'électrolyte utilisé et vi) le régime de cyclage.

Tout étant égal par ailleurs (même préparation de l'électrode, électrolytes...), les régimes de cyclage les mieux tolérés par les systèmes PET/Li pour maintenir une forte capacité sur de nombreux cycles sont relativement lents, de l'ordre de C/10 (une mole de lithium en dix heures par une mole de formule unitaire). Les capacités réversibles atteintes sont comprises entre 600-800mAh/g (2500-3500mAh/cm<sup>3</sup>) sur une dizaine de cycles. La tenue en cyclage a pu être améliorée en choisissant des plages de potentiel spécifiques au mécanisme de chaque matériau, permettant de supprimer certaines réactions de faible réversibilité et d'une manière générale en limitant les bas potentiels. Ainsi, une meilleure cyclabilité sur plus de 20 cycles est obtenue avec des capacités massiques comprises entre 400-600mAh/g.

### 1) Amélioration de la cinétique par la préparation de l'électrode

L'utilisation des régimes rapides de cyclage peut être accessible en changeant la préparation de l'électrode. Les mesures électrochimiques sur une électrode de NiP<sub>2</sub>-HT conçue d'après la technologie Bellcore<sup>TM</sup> ont permis d'augmenter la capacité et la cyclabilité de la batterie NiP<sub>2</sub>-HT/Li à des régimes de C/5 et de C/2. L'amélioration des performances électrochimiques est dans ce cas due à un meilleur contact entre les particules du matériau.

Les mesures électrochimiques avec une électrode de NiP<sub>2</sub> préparée sur mousse de nickel ont montré une excellente capacité massique (plus de 80% de la capacité théorique) même à un régime de C. L'avantage de cette méthode de préparation d'électrode est que le matériau actif est formé directement sur (à partir de) le collecteur de courant ce qui assure une meilleure interface entre les deux et donc une meilleure conductivité électronique. D'autre part la surface de réaction est accrue entre le matériau et le Li dans l'électrolyte car la surface spécifique de la mousse est supérieure à celle de la poudre de PET. Enfin, notons que ces améliorations de performances sont observées alors qu'aucun additif ou noir de carbone ne sont ajoutés.

En s'inspirant des avantages de ces deux types de préparation d'électrode nous avons très récemment préparé les premières électrodes bi- et tridimensionnelles de PET. Les premières sont des couches minces de Ni-P de stœchiométrie Ni<sub>3</sub>P et Ni<sub>2</sub>P préparées par magnétron sputtering par l'équipe de J.F. Pierson du Laboratoire de Science et Génie des Surfaces de Nancy (Programme Exploratoire CNRS-2008). Une des premières mesures galvanostatiques réalisée sur une couche mince de Ni<sub>2</sub>P apparaît fig.V.1. Le nombre de Li échangés est faible et la forme de la courbe très polarisée laisse penser à une réaction essentiellement capacitive mettant en jeu des réactions de surface, plus qu'à une réaction faradique. La capacité mesurée est fortement dépendante du régime appliqué (Fig V-1,b) et les capacités les plus élevées sont obtenues en régime lent. Rappelons que Ni<sub>2</sub>P massif (poudre) ne montre aucune réactivité vis-à-vis du lithium (p. 126). Quoiqu'il en soit cette batterie Ni<sub>2</sub>P-couche-mince/Li montre une cyclabilité remarquable après la première décharge, avec 100% du maintien sur plusieurs dizaines de cycles.

Cette différence de réactivité vis-à-vis du Li entre le matériau massif (taille des particules 20-70µm) et les couches minces (épaisseur ~1µm) est directement corrélée à la diminution des chemins de diffusion du lithium dans le cas des couches minces.

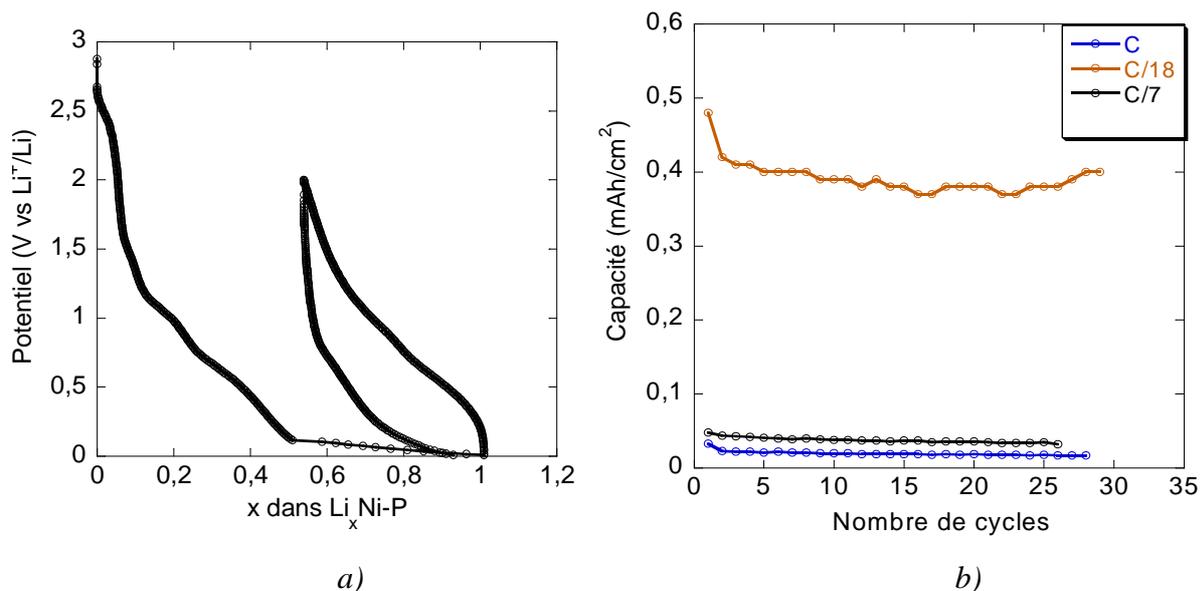


Fig. V.1 : Courbe galvanostatique a) à un régime de C/18 des couches minces de Ni-P et b) la tenue en capacité à différents régimes

Les nanotiges de nickel phosphorées sur un support de nickel (Fig. V.2) peuvent être considérées comme des électrodes tridimensionnelles. Ce type de préparation d'électrode permet également d'optimiser les chemins de diffusion du Li et de développer une surface active de réaction plus importante. Par contre, les conditions de préparation de nanotiges  $\text{NiP}_x$  avec  $x > 1$  s'avère difficile à trouver du fait de la forte réactivité de ces nano-objets avec la vapeur de phosphore. Les mesures électrochimiques ont montré la stabilisation d'une forte capacité par unité de surface [Chapitre III]. Ces résultats confirment que la préparation de l'électrode joue un rôle crucial sur les performances électrochimiques des PET vis-à-vis du lithium, notamment sur la cyclabilité.

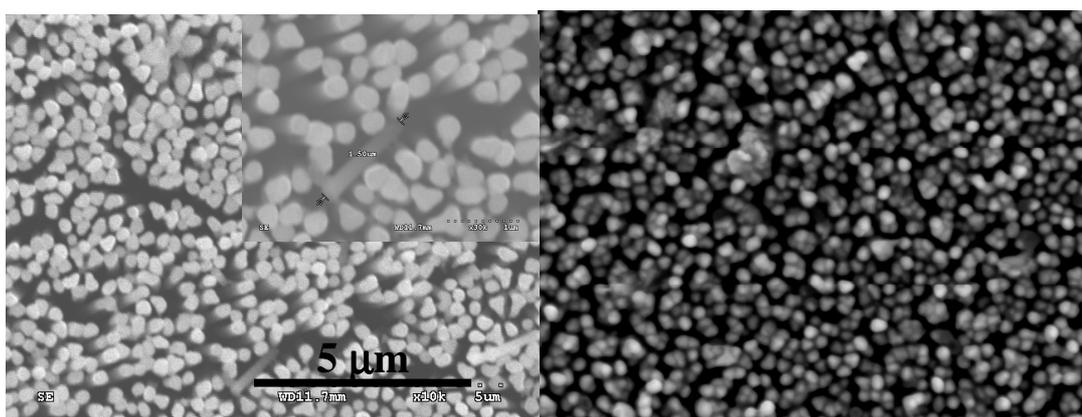


Fig. V.2 : Clichés MEB des nanotiges de Ni avant (à gauche) et après (à droite) traitement thermique au phosphore

## 2) SEI dans les PET, rôle de l'électrolyte

L'amélioration des performances électrochimiques des batteries PET/Li, hormis l'étude sur le matériau d'électrode, passe également par l'optimisation et l'adaptation de l'électrolyte. Pendant l'étude sur les deux systèmes Fe-P et Ni-P, nous avons observé une forte polarisation (0,3-0,4V) en cyclage quelque soit le mécanisme électrochimique mis en jeu, basé sur une « pure » réaction de conversion ou sur une formation de phase ternaire-conversion. Pourtant pour un même électrolyte, la polarisation observée dans le cas des PET est plus faible que celle dans le cas des oxydes ou des sulfures d'éléments de transition présentant une réaction de conversion. De manière générale, et sans doute de manière accrue dans le cas des réactions de conversion, le type d'électrolyte utilisé joue un rôle important sur la polarisation et donc sur les performances électrochimiques.

Les premières mesures électrochimiques de la cellule NiP<sub>2</sub>-HT/Li avec différents types d'électrolytes, ont montré que la capacité et la polarisation dépendent fortement de l'électrolyte. La meilleure capacité et la plus faible polarisation de la batterie NiP<sub>2</sub>-HT/Li (fig. V.3), est obtenue avec LiPF<sub>6</sub> comme sel dans les solvants EC-PC-DMC et EC-DMC, ceux-là même utilisés au cours de ce travail de thèse. Pour l'ensemble des matériaux PET testés dans notre étude, une importante couche de passivation a été vue par METHR sur les grains formant l'électrode [Chapitre III, IV], notamment en fin de décharge.

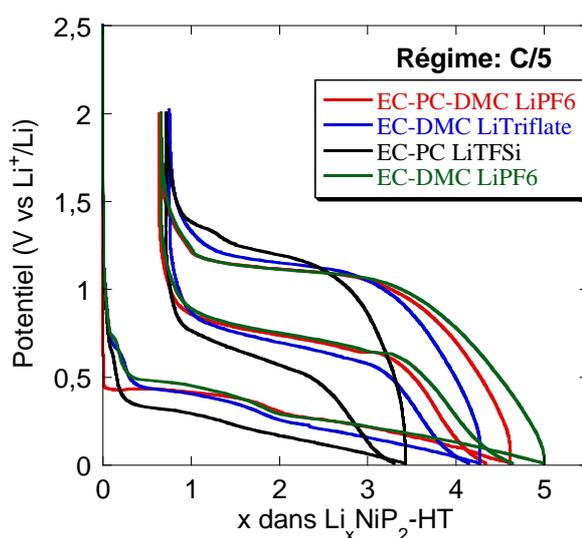


Fig. V.3 : Mesures électrochimiques avec quatre types d'électrolytes de la batterie NiP<sub>2</sub>-HT/Li

Nous avons également observé une coloration de l'électrolyte, jaune-rouge, après des cyclages longs des électrodes à base de Ni-P et Fe-P. Certains auteurs associent cette coloration à une polymérisation de l'électrolyte. Par contre, cette coloration n'est jamais observée en cyclant les batteries sur des fenêtres de potentiel limitée limitant la zone [0-0.2V]. Une étude plus approfondie doit être entreprise pour comprendre l'influence des solvants et les sels de lithium sur les performances électrochimiques des PET.

Nous avons montré, jusqu'à présent, que la cyclabilité et la capacité des batteries PET/Li, dépendent fortement de la préparation des électrodes et leur structuration, de l'ajout d'additifs (noir du carbone, polymères) et de l'électrolyte. En ce qui concerne le matériau actif, nous avons montré que l'affinité vis-à-vis du lithium varie en fonction du rapport métal/phosphore.

### 3) Rapport Métal/Phosphore du matériau actif

Les mesures électrochimiques, que nous avons effectuées, ont montré que les phosphures de nickel et de fer avec un rapport  $M/P > 1$  ne réagissent pas avec le lithium. Par contre, les matériaux avec un rapport  $M/P \leq 1$  montrent une forte affinité vis-à-vis du lithium et présentent des mécanismes de réaction très variés, répertoriés tableau V.1, la tenue en cyclage fig. V.4.

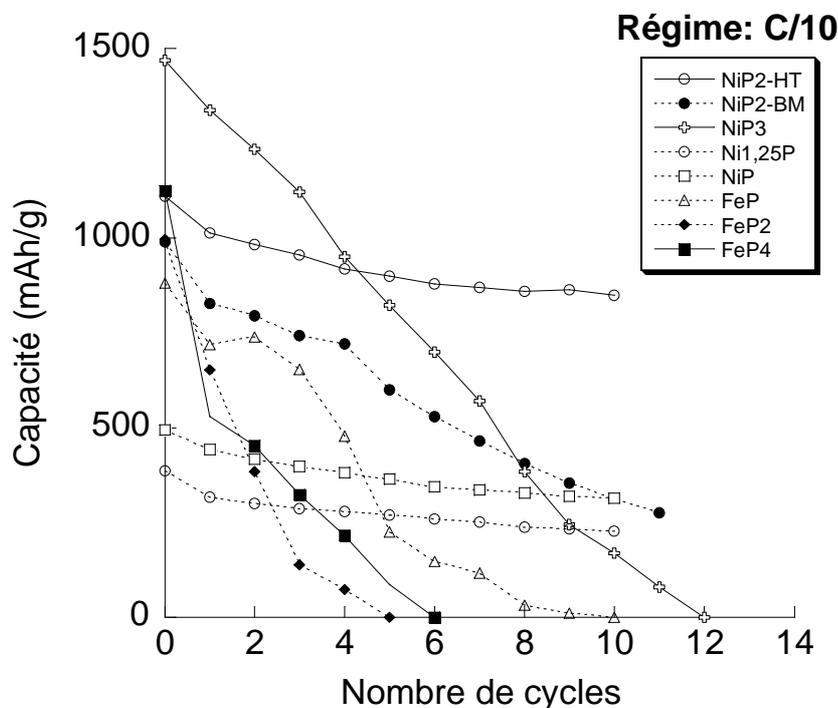


Fig. V.4 : Capacité massique en fonction du nombre de cycles dans le cas de tous les phosphures binaires actifs vis-à-vis du lithium

Cette différence des propriétés électrochimiques entre les phosphures riches et pauvres en élément de transition peut être corrélée à la structure électronique de chacun. Les Densités d'états (DOS) des phases  $\text{NiP}_x$  ont été calculées par M.L. Doublet et apparaissent sur la figure V.5 et V.6. Le caractère métallique des phases riches en nickel ( $x=1$  ; 1.25, 2 ; 3) apparaît nettement (fig. V.5). Au niveau de Fermi ce sont essentiellement des niveaux d de Ni qui participent à la densité d'états. A contrario les DOS de la phase riche en phosphore  $\text{NiP}_2$  (monoclinique) révèlent la présence d'un gap en énergie indiquant un comportement parfaitement diamagnétique de semi conducteur.  $\text{NiP}_3$  présente un caractère métallique, mais pour ces deux PET riches en phosphore, les premiers niveaux de la bande de conduction (fig. V.6) présentent un fort mélange d'orbitales d de Ni et s et p du P. Le calcul des COOP est en cours pour analyser le caractère des liaisons des phases  $\text{NiP}_x$ .

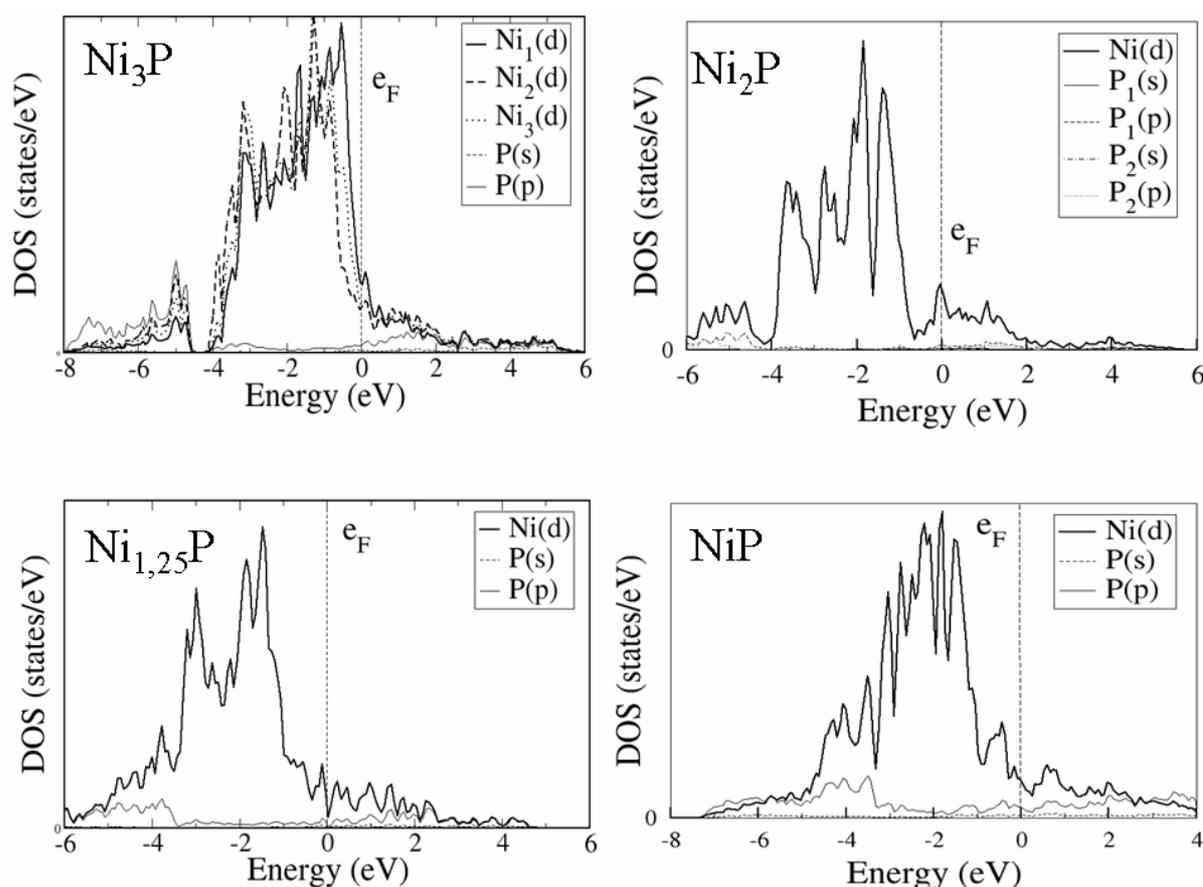


Fig. V.5 Densités d'état partiels de Ni(d), P(s) et P(p) (eV) pour  $\text{Ni}_x\text{P}$  ( $x=1, 1,25, 2$  et  $3$ ) calculés par GGA-PBE spin non-polarisés. Tous les atomes Ni et P indépendants cristallographiquement sont représentés séparément.

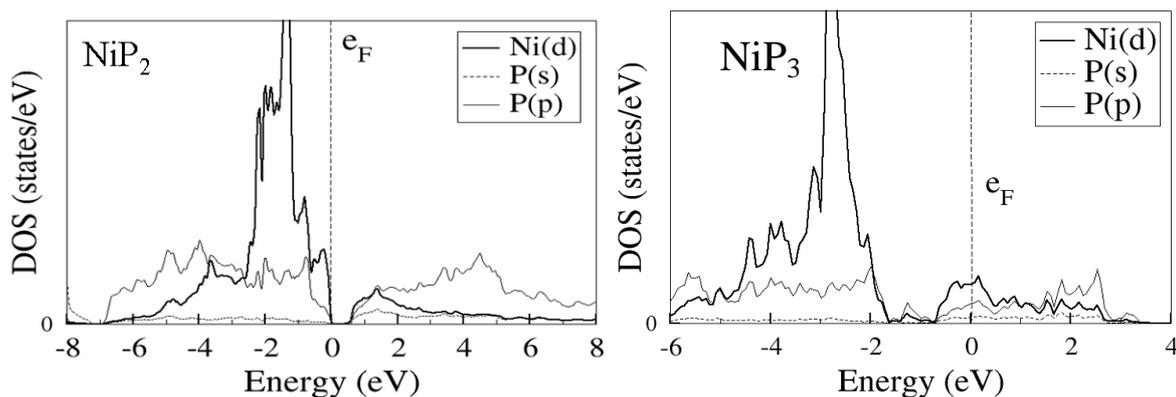
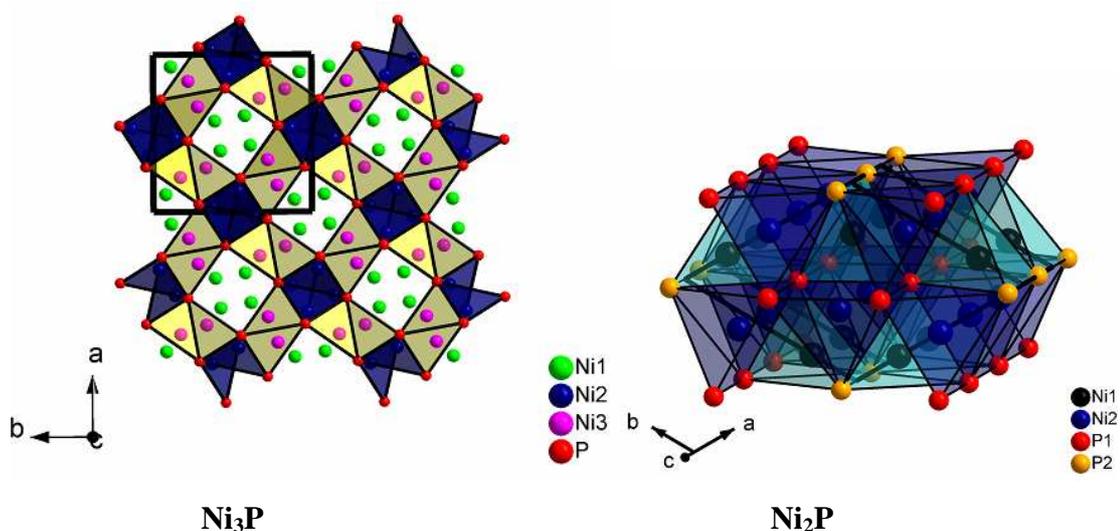


Fig. V.6 : Densités d'état partiels de Ni(d), P(s) et P(p) (eV) pour NiP<sub>2</sub> et NiP<sub>3</sub> calculés par GGA-PBE spin non-polarisés. Tous les atomes Ni et P indépendants cristallographiquement sont représentés séparément.

D'après les structures cristallographiques présentées fig. V.7 des composés MP<sub>x</sub> étudiés (voir Chapitre II) on peut observer que les phases riches en nickel présentent de nombreuses liaisons homoatomiques Ni-Ni, alors que les phases riches en phosphore présentent uniquement des liaisons hétéroatomiques. On peut imaginer que les liaisons covalentes M-M sont plus difficiles à rompre que les liaisons M-P pour que la conversion se réalise. De plus les phases riches en Ni apparaissent beaucoup plus compactes que celles riches en phosphore, de structures plus ouvertes, pseudo lamellaire pour NiP<sub>2</sub> et présentant des tunnels pour NiP<sub>3</sub>, fig. V.7. Les structures plus ouvertes permettent la mise en place d'une étape « d'insertion », monophasée ou biphasée selon les modifications induites. Ces différences cristallographiques et électroniques influencent l'affinité du lithium vis-à-vis de ces phases, pour former les phases ternaires ou pour être converti en Li<sub>3</sub>P / Ni.



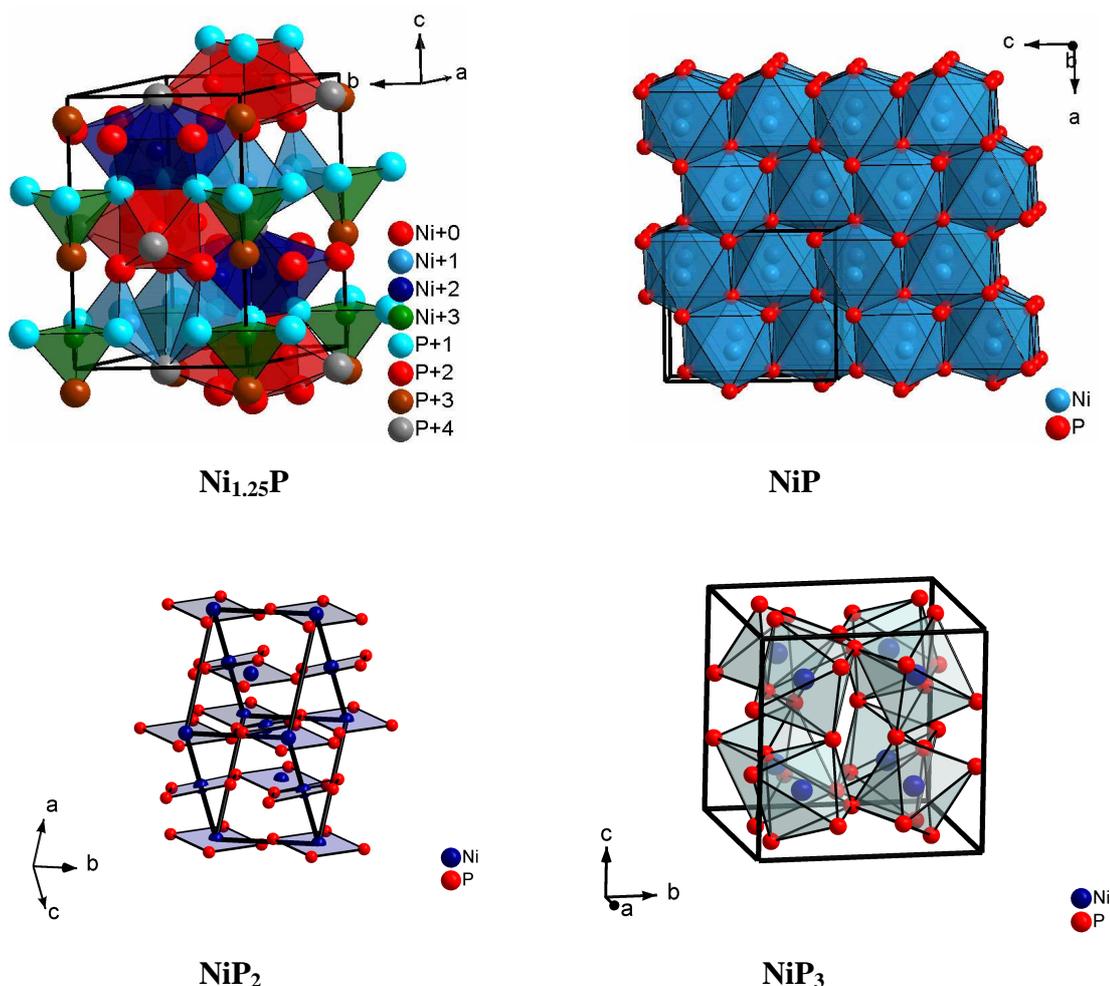


Fig. V.7: Structures cristallographiques des phases  $NiP_x$  ( $x=0.33, 0.5, 0.8, 1, 2, 3$ ) montrant la compacité décroissante quand  $x$  augmente

Dans le cas des phosphures riches en phosphore ( $M/P \leq 1$ ), nous avons rencontré différents types de réactions avec le lithium lors de la première décharge de la batterie, tableau V.1. La réaction de conversion, connue à ce jour essentiellement pour les oxydes, a été mise en évidence pour plusieurs phases  $MP_x$  ( $M=Fe, Ni, 1 < x < 3$ ), mais le plus souvent elle est précédée d'un processus électrochimique de formation d'une phase ternaire. Plusieurs phases ternaires Li-M-P intermédiaires ont été identifiées, mais excepté LiFeP, aucune n'est recensée dans la littérature. Dans la littérature cristallographique plusieurs phases ternaires riches en métal ( $Li, M/P > 2$ ) sont répertoriées dans les deux systèmes Li-Ni-P et Li-Fe-P. Nous avons montré que les phases binaires riches en métal ne réagissent pas avec le lithium (sauf sous des mises en forme particulière (couche mince) et dans ce cas la réaction est de type capacitif), seules les phases  $M/P < 1$  réagissent avec lithium. Dans ce cas la composition chimique de l'électrode est trop pauvre en métal (trop riche en P) pour former les phases

ternaires riches en métal de la littérature. A partir de la stoechiométrie des phases ternaires formées et identifiées au cours du cyclage, nous avons tenté par différentes méthodes (BM, HT) de synthétiser ces phases afin, ensuite, d'en affiner les structures cristallographiques. Alors que cette démarche avait été fructueuse dans le passé pour affiner la structure d'une nouvelle phase  $\text{Li}_9\text{ZnP}_4$  formée dans la batterie  $\text{ZnP}_2$  [42], dans le cas des  $\text{NiP}_x$  et  $\text{FeP}_x$ , aucune des phases  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$ ,  $\text{Li}_{0.5}\text{NiP}_2$ ,  $\text{Li}_5\text{FeP}_4$  n'a pu être préparée à ce jour. Les conditions thermodynamiques *in situ* dans la batterie, favorables à la formation de ces nouvelles phases, semblent difficiles à recréer *ex situ*.

Batterie	Intermédiaires et composition finale de l'électrode				
	1 <sup>ère</sup> décharge	Processus	1 <sup>ère</sup> charge	2 <sup>nd</sup> décharge	Analyses
<b>NiP<sub>3</sub>/Li</b>	Phase ternaire, $\text{Li}_3\text{P} + \text{Ni}^\circ$	Biphasé + conversion	Amorphe	$\text{Li}_3\text{P} + \text{Ni}^\circ$	DRX, METHR
<b>NiP<sub>2</sub>-HT/Li</b>	Phase ternaire, $\text{Li}_3\text{P} + \text{Ni}^\circ$	Biphasé + conversion	Phase inconnue	$\text{Li}_3\text{P} + \text{Ni}^\circ$	DRX, METHR, MM, RMN, XANES
<b>NiP<sub>2</sub>-BM/Li</b>	$\text{Li}_3\text{P} + \text{Ni}^\circ$	Conversion directe	Amorphe	$\text{Li}_3\text{P} + \text{Ni}^\circ$	DRX, METHR
<b>Ni<sub>1,25</sub>P/Li</b>	Amorphe	-	Amorphe	Amorphe	DRX
<b>NiP/Li</b>	Amorphe	-	Amorphe	Amorphe	DRX
<b>FeP<sub>4</sub>/Li</b>	Phase ternaire	Biphasé	$\text{FeP}_4$	Phase ternaire	DRX, Mössbauer <sup>57</sup> Fe, MM, RMN
<b>FeP<sub>2</sub>/Li</b>	Phase ternaire/binaires, $\text{Li}_3\text{P} + \text{Fe}^\circ$	Biphasé + conversion	$\text{FeP} + \ll \text{LiFeP} \gg$	Phase ternaires et binaires, $\text{Li}_3\text{P} + \text{Fe}^\circ$	DRX, MM Mössbauer <sup>57</sup> Fe,
<b>FeP/Li</b>	Phase ternaire, $\text{Li}_3\text{P} + \text{Fe}^\circ$	Biphasé + conversion	$\text{FeP} + \ll \text{LiFeP} \gg$	$\text{Li}_3\text{P} + \text{Fe}^\circ$	DRX, MM, Mössbauer <sup>57</sup> Fe,

Tableau. V.1 : Les processus électrochimiques identifiées lors du cyclage des batteries  $\text{MP}_x/\text{Li}$  ( $M=\text{Ni}, \text{Fe}$ ,  $0.33 < x < 3$ ) ainsi que les phases identifiés ;(MM-mesure magnétique)

Les mesures électrochimiques ont montré que la tenue en cyclage des batteries PET/Li est améliorée sur des fenêtres de potentiel limité. Très souvent, la suppression des bas potentiels, correspondant à la formation de  $\text{Li}_3\text{P}$  et nanoparticules métalliques, pour ne maintenir que la formation de phase ternaire, favorise la cyclabilité. Cette observation peut être corrélée aux faits que i) toutes les phases intermédiaires formées présentent une structure proche de celle du matériau de départ (de structure relativement ouverte), ce qui favorise leur formation, ii) leur structure est plus ouverte que celle du matériau de départ, iii) la restructuration de l'électrode à partir du  $\text{Li}_3\text{P}$  et  $\text{M}^\circ$  lors de la charge de la batterie coûte en

énergie, iv) enfin la polymérisation de l'électrolyte, lors des cyclages longs sur la fenêtre de potentiel totale, inhibe la réversibilité du système électrochimique.

#### 4) Mécanismes de $MP_x$ (M = Ti, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn)

Un des objectifs de ce travail de thèse était d'évaluer les mécanismes électrochimiques des batteries mettant en jeu des PET de métaux de milieu de ligne, le fer ( $[Ar]4s^23d^6$ ) et le nickel ( $[Ar]4s^23d^8$ ), d'orbitales d quasiment remplies, par rapport 1) aux phosphures de titane ( $[Ar]4s^23d^2$ ) (ou V, Mn) de la gauche du tableau périodique et 2) aux phosphures de cuivre ( $[Ar]4s^13d^{10}$ ) et de zinc ( $[Ar]4s^23d^{10}$ ) de la droite du tableau périodique.

Rappelons que pour les phases  $Li_xMP_4$  (M=Ti, V, Mn) un mécanisme d'insertion (-extraction) de lithium a été mis en évidence avec un quasi maintien de la structure antiferromagnétique de départ basée sur des entités tétraédriques  $MP_4$  très stables dans un large domaine de composition en Li de  $x=2-3$  à 11. Pour ces phases l'hybridation des orbitales métalliques avec celles du tétraèdre  $P_4$  est suffisante pour déstabiliser l'ensemble des niveaux (P-P)\* au dessus du niveau de Fermi, la structure c.f.c. est ainsi rendue très stable. Durant le cycle électrochimique seules les bandes (M-P)\* (en décharge) ou la bande non liante P-P (en charge) sont engagées, sans jamais que les bandes (P-P)\* ne soient concernées, garantissant ainsi l'intégrité du réseau c.f.c..

Par contre, le cuivre et le zinc n'engagent pas leurs orbitales 3d dans l'hybridation avec le réseau  $P_4$ , puisqu'elles sont pleines, seules les orbitales 4s interviennent dans l'hybridation M-P. Deux électrons supplémentaires fournis au système par l'insertion de 2 Li et le degré d'oxydation 0 du Zn ou du Cu est atteint et conduit à l'extraction progressive du métal et à la formation d'une nouvelle phase de plus en plus riche en lithium jusqu'à  $Li_3P$ .

Dans le cas des PET à base de fer et nickel étudiés dans cette thèse le mécanisme n'est ni le mécanisme d'insertion observé pour les métaux  $3d^n$  avec  $n$  ( $2 < n < 5$ ), ni le mécanisme de substitution M/Li observé pour les éléments  $3d^{10}$ . Pour Fe, Ni et probablement Co, c'est un mécanisme mixte avec 1) formation de phase ternaire, isotype dans le cas du Fe ( $Li_xFeP_4$ ) aux phases au Ti (ou V, Mn) et 2) conversion vers  $Li_3P/M$ .

#### 5) Influence du régime sur l'électrode et des relaxations

Nous avons mentionné plus haut que les régimes de cyclage, donnant les meilleures performances sont relativement lents (C/10). Avec des régimes plus lents, C/20,

C/50, nous avons observé une mauvaise cyclabilité des batteries  $\text{NiP}_x/\text{Li}$  et  $\text{FeP}_x/\text{Li}$ , tandis qu'avec des régimes rapides, C/5, C/2 et C, les processus électrochimiques ne se produisent pas, ou que partiellement témoignant de leur cinétique lente. Les courbes GITT obtenues sur les matériaux d'électrodes, permettent de s'affranchir de l'aspect cinétique. Pourtant aucune amélioration, ni de la capacité lors de la première décharge, ni de la cyclabilité n'est observée. Par contre cette technique d'analyse électrochimique peut dans certains cas, comme  $\text{NiP}_3$ , mettre en évidence des processus limités cinétiquement en cyclage « normal ». Pour  $\text{NiP}_3$ , en appliquant une relaxation, nous avons observé l'apparition d'un nouveau plateau de potentiel lors de la première décharge, corrélée à la formation d'une phase ternaire, qui est ensuite suivie de la réaction de conversion. Lors du cyclage en régime moyen de C/10 la formation de cette phase ternaire est en compétition avec le processus de conversion vers  $\text{Li}_3\text{P}/\text{Ni}$ .

Les analyses d'une électrode relaxée, par spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  (système Fe-P), par DRX et par RMN  $^{31}\text{P}$  (système Ni-P) ont montré que les phases formées lors de l'insertion du lithium dans l'électrode évoluent dans le temps. Dans le Chapitre IV, nous avons présenté l'étude par spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  d'une électrode déchargée: nous avons observé au cours du temps la disparition du fer magnétique et la formation spontanée d'une phase de type «  $\text{LiFeP}$  » due à la réaction du fer avec la matrice de  $\text{Li}_3\text{P}$ . Un effet semblable de relaxation est observé dans le système Li-Ni-P. La fig. V.8 montre les diffractogrammes de la phase ternaire  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$  formée au cours de la décharge de la batterie  $\text{NiP}_2\text{-HT}/\text{Li}$ , immédiatement après arrêt de la batterie, et un mois plus tard, comparés au diffractogramme de l'électrode obtenue en fin de charge ( $\text{Li}_y\text{NiP}_2$ ).

On observe qu'après un mois de relaxation ex-situ le diffractogramme que nous observons de  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$  est très proche de celui observé in-situ en fin de charge sur la fenêtre de potentiel [0,31-2V]. Ce résultat a été confirmé par les mesures RMN de  $^{31}\text{P}$ , puisque la signature d'un échantillon  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$  relaxé (GITT) mesuré un mois après la mesure électrochimique montre la même signature (même déplacement chimique, même forme de pic) que celle de  $\text{Li}_y\text{NiP}_2$  (fin de charge), ce qui n'est pas le cas pour l'échantillon n'ayant pas subi de relaxation et mesuré rapidement après l'électrochimie. Ces résultats confirment que les phases ternaires formées électrochimiquement dans les systèmes Li-Ni-P et Li-Fe-P sont métastables et présentent une réversibilité électrochimique élevée en cyclage continu. Pourtant dans tous les cas de figure, les processus  $\text{Li}_2\text{NiP}_2 \leftrightarrow \text{Li}_y\text{NiP}_2$  ou  $\text{Li}_3\text{P} + \text{Fe} \leftrightarrow \text{LiFeP}$  sont de type biphasé.

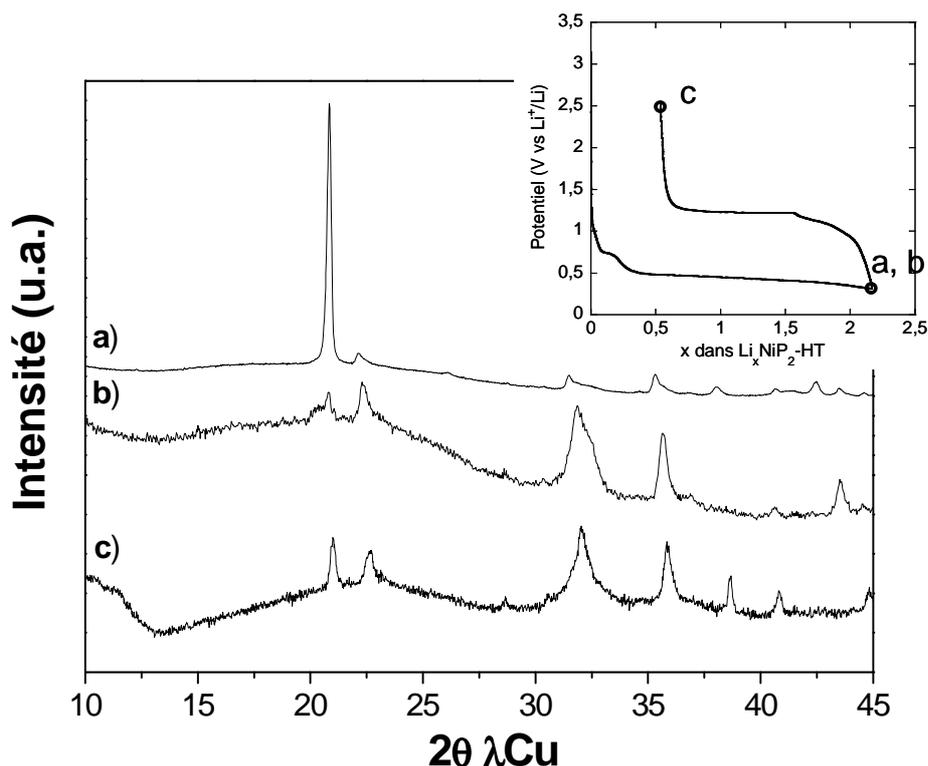


Fig. V.8 : Diffractogrammes de la batterie  $\text{NiP}_2$  déchargée à 0.31V, correspondant à  $\text{Li}_2\text{NiP}_2$ , a) ex-situ immédiatement après l'arrêt de la batterie, b) ex-situ un mois après l'arrêt de la batterie et c) in-situ en fin de charge sur la fenêtre [0,31-2V] immédiatement après l'arrêt de la batterie.

Ces phénomènes d'instabilité de l'électrode, soit du composite  $\text{Li}_3\text{P/M}$  en fin de décharge, soit des phases ternaires intermédiaires, devront être étudiées plus en avant, notamment pour évaluer l'impact sur le fonctionnement de la batterie. Par ailleurs il serait intéressant de savoir si cette instabilité est unique aux cas des phosphures ou de manière plus générale concerne tous les matériaux d'électrode subissant des conversions, pour lesquels des nanoparticules métalliques très réactives sont créées en fin de décharge.

Cette étude nous a révélé un certain nombre de paramètres importants dans la formulation et la mise en œuvre des phosphures d'éléments de transition (PET) pour anode dans les batteries lithium ion. Ces résultats encouragent la poursuite de la recherche d'autres phases binaires de PET et l'optimisation de leur mise en forme notamment concernant: les électrolytes, la structuration de l'électrode et l'étude plus approfondie de la relaxation et des mécanismes électrochimiques.

L'utilisation des phosphures d'élément de transition comme matériau d'électrode négative pour batterie Li-ion n'est que partiellement explorée, puisque très récente, et devrait réserver encore bien des surprises !!

## ANNEXES



# A : Les mesures électrochimiques

## 1) Dispositifs expérimentaux

Les tests électrochimiques ont été effectués sur un système d'enregistrement automatique multicanaux de type Mac Pile (Biologic S.A., Claix, France) piloté par un ordinateur Macintosh. Les tests au laboratoire sont effectués en configuration lithium métallique ce qui nous permet de connaître directement le potentiel du matériau (le couple redox  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  servant de référence). Les mesures d'impédance ont été effectuées sur un système d'enregistrement automatique multicanaux de type VSP (Biologic S.A., Claix, France) piloté par un logiciel EC-lab<sup>®</sup> qui permet de coupler différentes techniques électrochimiques.

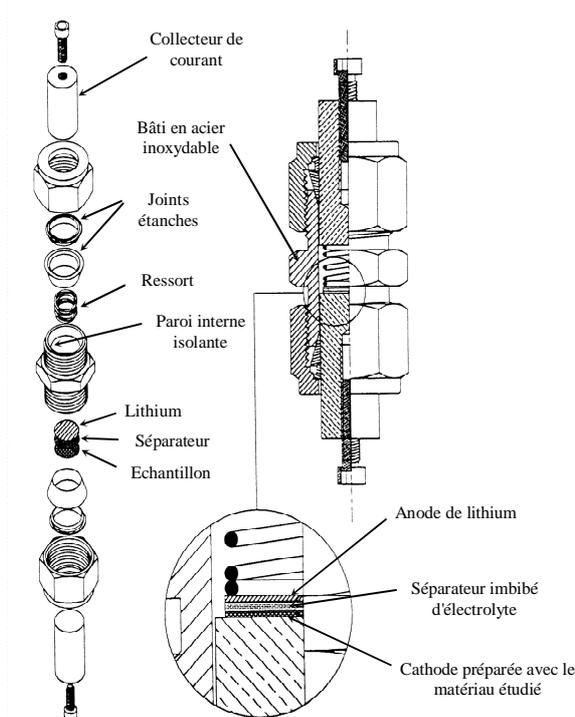


Fig. A.1 : Schéma d'une cellule électrochimique expérimentale de type Swagelok<sup>™</sup> (schéma de B. Gérard)

Les cellules électrochimiques utilisées pour la conception de batterie à électrolyte liquide sont de type Swagelok<sup>™</sup> (fig. A.1) [141]. L'assemblage de ces cellules est réalisé en boîte à gants sous atmosphère protectrice d'argon. Une fois scellées, ces cellules présentent l'avantage d'être parfaitement étanches et donc utilisables en dehors de la boîte à gants.

L'électrode négative est constituée d'un disque de lithium métallique (Aldrich, 99,9 %) de 6 mm de diamètre et 0,8 mm d'épaisseur. Le séparateur est constitué de trois couches de papier en fibre de verre (Whatman®), de 7 mm de diamètre, imbibé d'électrolyte :  $\text{LiPF}_6$  à  $1 \text{ mol.l}^{-1}$  dans un mélange de solvants EC/DMC (carbonate d'éthylène et carbonate de diméthyle).

Dans ce dispositif, le matériau étudié constitue l'électrode de travail et joue le rôle d'électrode positive puisque son potentiel de fonctionnement est plus élevé que celui du lithium. L'électrode positive est constituée d'un mélange obtenu par broyage de 85 % en masse du matériau actif, de 15 % de carbone Super P. La quantité de matériau introduite dans une électrode est de l'ordre de 5-8 mg.

Le matériau étant utilisé comme électrode positive de la batterie, la réaction du lithium avec ce matériau (la réduction) constitue l'étape de décharge de la batterie et l'extraction du lithium du matériau (l'oxydation) la charge de la batterie.

## 2) Nature des tests électrochimiques

### 2.1) Le mode galvanostatique

Le mode galvanostatique consiste à imposer un courant constant d'intensité  $I$  et à suivre l'évolution du potentiel  $V$  aux bornes de la batterie au cours du temps  $t$ . La mesure se fait en mode dynamique, c'est-à-dire que l'on ne laisse pas le temps au matériau d'électrode de revenir à l'équilibre thermodynamique.

Un courant de réduction, de valeur négative par convention, est imposé à la batterie jusqu'à ce que la différence de potentiel aux bornes de la batterie atteigne une valeur limite minimale fixée  $V_{\min}$ . Ensuite, le courant est inversé jusqu'à la valeur limite maximale fixée  $V_{\max}$  de la différence de potentiel.

Il est intéressant d'associer à un processus électrochimique par la variation de la différence de potentiel (ou potentiel mesuré par rapport à l'électrode de Li métal) en fonction de la quantité de lithium  $x$  ayant réagi par mole de matériau actif ou en fonction de la capacité  $Q$ . En effet, si une solution solide se forme lors de la réaction du lithium, le système reste monophasé et l'on observe une décroissance continue du potentiel. Au contraire, s'il y a

formation de phases intermédiaires ou de composés définis (système biphasé ou multiphasé), le potentiel d'équilibre doit rester constant tout au long du processus, on observe alors un plateau.

D'après la loi de Faraday, la quantité d'électricité  $Q$  (Ah) qui traverse l'électrolyte est donnée par la relation :

$$Q = \int_0^t I(t).dt = I.t \text{ en mode galvanostatique}$$

où  $I$  est le courant (A) et  $t$  le temps de réaction (s).

Dans le cas où le lithium réagit sous forme d'ion, il libère un électron ( $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + e^-$ ). Pour une mole de Li, la charge correspond à un Faraday ( $1 \text{ F} = 96487 \text{ C.mol}^{-1} = 96487 \text{ A.s.mol}^{-1} = 26,8 \text{ Ah.mol}^{-1}$ ). On peut alors exprimer la quantité de charges par mole de lithium ayant réagi ( $Q/n$ ) avec la relation :

$$x.F = \frac{Q}{n} = \frac{I.t}{\frac{m}{M}} = \frac{I.t.M}{m} \text{ donc } x = \frac{I.t.M}{26,8.m}$$

où  $x$  est le nombre de mole de lithium ayant réagi pour une mole de matériau actif,  $t$  le temps (h),  $M$  la masse molaire du matériau actif ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) et  $m$  la masse du matériau actif (g).

La capacité spécifique  $C$  du matériau étudié ( $\text{mAh.g}^{-1}$ ) peut alors s'écrire en fonction du nombre de mole de lithium ayant réagi pour une mole de matériau actif  $x$  :

$$C = \frac{Q}{m} = \frac{26,8.x}{M} * 1000$$

## 2.2) Le mode potentiodynamique

Le principe de ce mode est de balayer une plage de potentiel ( $V_{\max}-V_{\min}$ ) par des sauts successifs de potentiel  $\Delta V$  et d'enregistrer, en fonction du temps et pour chaque pas, le courant jusqu'à une valeur minimale  $|I_{\min}|$  prédéfinie [142]. Le potentiel est incrémenté de  $+\Delta V$  (ou  $-\Delta V$ ) quand  $|I| = |I_{\min}|$  et ceci jusqu'à la limite de potentiel  $V_{\max}$  ou  $V_{\min}$ . Avant inversion du sens du balayage de potentiel, un temps de relaxation en circuit ouvert peut alors être imposé au système afin de déterminer son potentiel d'équilibre thermodynamique.

Ainsi, à chaque fin de balayage et avant la mise en circuit ouvert, les valeurs du potentiel atteintes et de la charge  $Q$  qui s'est propagée dans le système, sont proches de celles qui auraient été obtenues à courant  $|I_{\min}|$ . Si les données sont enregistrées pour des états très proches de l'équilibre thermodynamique (effectivement obtenu pour  $|I_{\min}| = 0$ ) le gain de temps généré par cette technique est considérable dans la mesure où pour chaque pas de potentiel le courant est élevé au début puis décroît jusqu'à  $|I_{\min}|$ . De plus, pour les zones de potentiel où aucune activité électrochimique n'est décelable, le balayage est rapide. La vitesse de balayage peut aussi être accélérée en imposant une durée maximale par pas de potentiel. Mais alors, la consigne de courant  $|I_{\min}|$  n'est pas nécessairement atteinte avant qu'un nouvel incrément de potentiel ne soit imposé au système et le domaine de potentiel n'est pas exploré avec le même degré de proximité de l'équilibre thermodynamique.

Cet aspect cinétique du mode potentiodynamique a été très largement développé et expérimenté par Y. Chabre [143].

**Lors d'un processus d'insertion monophasé**, la cinétique de l'insertion est contrôlée par la diffusion des ions dans la matrice hôte. Pour des temps courts (diffusion semi-infinie), la dépendance temporelle du courant suivra une loi de Fick en  $t^{-1/2}$  [144]. En conséquence, tant que le système est une solution solide en l'absence d'interactions ions-ions et à condition que l'on reparte de l'équilibre thermodynamique à chaque pas de potentiel, les courbes  $i = f(t)$  ou chronoampérogrammes, seront uniformes. De plus, l'ampleur des fluctuations étant maximale et symétrique pour  $E = E^\circ$ , la valeur absolue de la moyenne des courants mesurés sur un pas de potentiel augmentera pour un balayage se rapprochant de  $E^\circ$  puis diminuera à l'identique jusqu'à la fin de la réaction. Les chronoampérogrammes seront donc constitués de courbes homothétiques (fig. A.2).

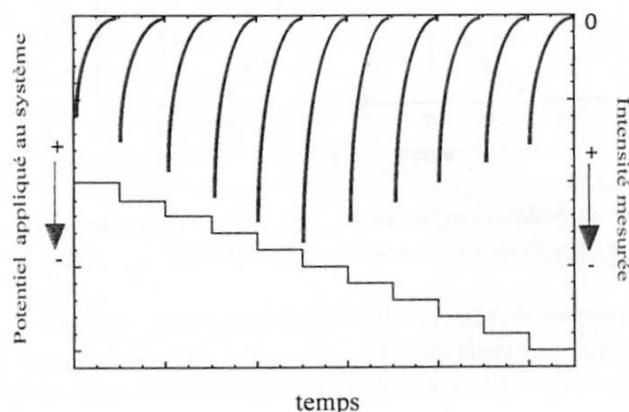


Fig. A.2 : Chronoampérogrammes obtenus lors d'un processus d'insertion en solution solide

Pour un système biphasé, la réponse à un pas de potentiel peut être calculée analytiquement pour un échantillon infini mais pas pour un échantillon fini [145]. Le système étudié est schématisé sur la fig. A.3 pour une transformation de phase du premier ordre  $\alpha \rightarrow \beta$ . Dans le circuit équivalent, en supposant que les conductivités électroniques dans les phases  $\alpha$  et  $\beta$  n'ont pas d'effet limitant, il faut prendre en compte l'impédance de l'électrolyte  $Z_e$ , l'impédance de transfert à l'interface électrolyte-électrode  $Z_t$  et les impédances  $Z_\alpha^D$  et  $Z_\beta^D$  qui représentent la diffusion des ions dans les phases  $\alpha$  et  $\beta$ . La résistance au déplacement de l'interface  $\alpha/\beta$  est représentée par l'impédance  $Z_{\alpha\beta}$ . Deux cas sont alors envisageables selon que l'étape limitante est la cinétique de la transformation de phase ( $Z_{\alpha\beta} \gg Z_\alpha^D, Z_\beta^D$ ) ou la diffusion des ions dans chacune des deux phases ( $Z_\alpha^D, Z_\beta^D \gg Z_{\alpha\beta}$ ).

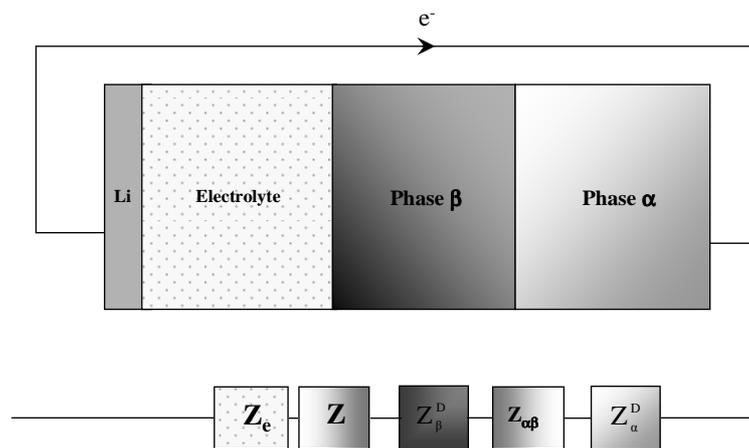


Fig. A.3 : Schéma du système étudié pour une transformation de phase du premier ordre  $\alpha \rightarrow \beta$

Dans le premier cas, le courant mesuré est tel que :

$$I = \mu_i \cdot S^{\alpha\beta} \cdot (E - E^0)$$

où  $\mu_i$  est la mobilité des porteurs de charge,  $S^{\alpha\beta}$  est l'aire de l'interface  $\alpha/\beta$  tandis que  $E - E^0$  négatif (positif) en réduction (oxydation) représente la force motrice de la réaction ( $E$  étant le potentiel appliqué au système et  $E^0$  le potentiel caractéristique de la transition de phase  $\alpha \rightarrow \beta$ ). Après un fort courant initial de nature capacitive, lié à des phénomènes de double couche, le courant mesuré est constant pour une marche de potentiel ( $E - E^0$ ) donnée. Si le potentiel est maintenu pendant toute la durée de la transition de phase, dès que celle-ci

s'achèvera le courant diminuera brutalement. L'allure du chronoampérogramme correspondant est représentée (figure A.4a).

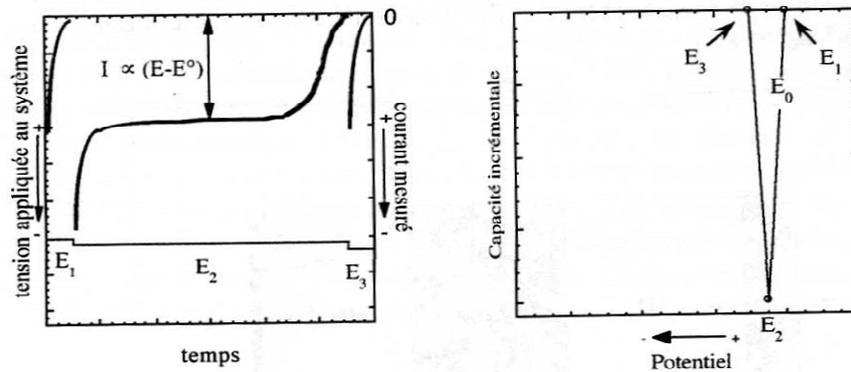


Fig. A.4 : a) Chronoampérogramme obtenu lors d'un processus d'intercalation biphasé (avec  $\mu_i$  et  $S^{\alpha\beta}$  constants lorsque le potentiel initiant la transformation de phase E<sub>2</sub> est maintenu pendant toute la durée de la réaction) et b) pic de capacité incrémentale,  $\Delta Q/\Delta E = f(E)$  correspondant à ce balayage de potentiel

En admettant, pour simplifier, qu'aucune insertion-désinsertion n'intervienne pour les marches de potentiel précédent (E<sub>1</sub>) et succédant (E<sub>2</sub>) cette transformation (courant nul), le pic de capacité incrémentale  $\Delta Q/\Delta E = f(E)$  correspondant est alors formé de trois points successifs (fig. A.4b).

Dans le cas où le potentiel est incrémenté avant la fin de la transition de phase, tant que celle-ci s'effectue, le courant mesuré est également constant pour chaque saut de potentiel. Cependant, comme indiqué par l'équation précédente, sa valeur dépendra linéairement de la différence entre le potentiel appliqué (E) et le potentiel d'équilibre des deux phases (E<sup>0</sup>). L'allure des chronoampérogrammes correspondants est schématisée fig. A.5.

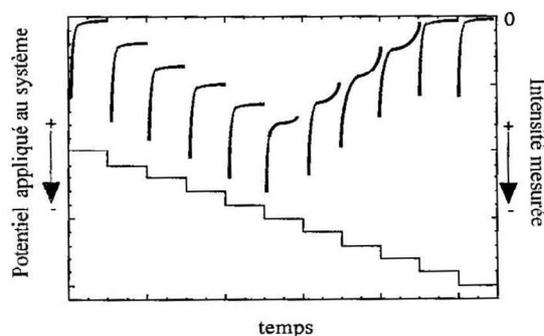


Fig. A.5 : Chronoampérogramme obtenu lors d'un processus d'intercalation biphasé (avec  $\mu_i$  et  $S^{\alpha\beta}$  constants) lorsque le potentiel est incrémenté avant la fin de la transition de phase)

La forme du pic  $\Delta Q/\Delta E = f(E)$  des capacités incrémentales calculées pour chacun des paliers de potentiel est donc asymétrique, et présente une variation initiale linéaire dont l'intersection avec l'axe des potentiels à capacité incrémentale nulle, donne le potentiel caractéristique de la transition de phase ( $E^0$ ). Pour une vitesse de balayage de plus en plus rapide, la réaction va "s'étaler" sur la plage de potentiel. La pente initiale sera donc de plus en plus faible (fig. A.6).

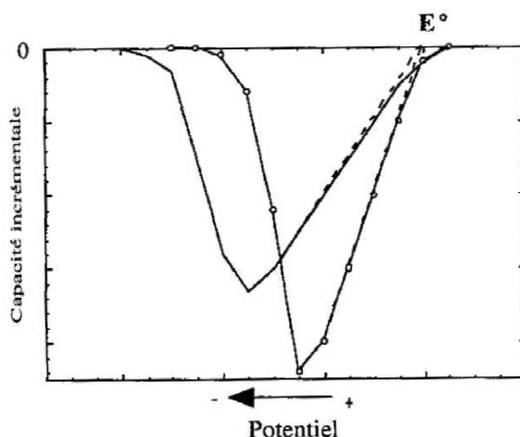


Fig. A.6 : Pics de capacité incrémentale,  $\Delta Q/\Delta E = f(E)$ , obtenus lorsque le potentiel est incrémenté avant la fin de la transition de phase (-o-) et pour un balayage de potentiel plus rapide

Dans le cas où  $Z_{\alpha\beta} \ll Z_{\alpha}^D, Z_{\beta}^D$ , la cinétique est contrôlée par la diffusion des ions soit dans la phase  $\beta$ , soit dans la phase  $\alpha$ . L'allure des premiers chronoampérogrammes est donc analogue à celle rencontrée dans le cas d'une réaction en phase unique. Cependant, comme pour les processus biphasés précédemment décrits, la décroissance du courant est contrôlée par  $D_{\alpha}$  et  $D_{\beta}$  selon le sens de traversée de la transformation (fig. A.7).

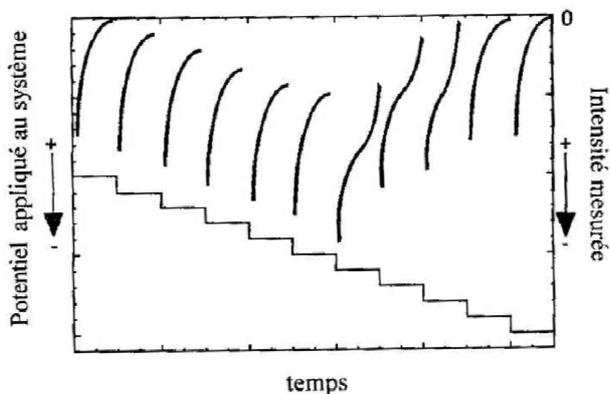


Fig. A.7 : Chronoampérogrammes obtenus lors d'un processus d'intercalation biphasé (avec  $\mu_i$  et  $S^{\alpha\beta}$  constants) lorsque la cinétique est contrôlée par la diffusion des ions. Le potentiel est incrémenté avant la fin de la transition de phase

En conclusion, le mode potentiodynamique permet de déterminer avec une grande précision et relativement rapidement, les propriétés thermodynamiques et cinétiques d'un système redox, et cela conjointement, par une seule technique expérimentale.

## **B : La diffraction des rayons X (DRX)**

### **1) Généralités**

La diffraction des rayons X a pour but l'étude des rayonnements émis ou absorbés par la matière, elle se ramène donc à des mesures de longueur d'onde et d'intensités. Les diffractogrammes ainsi obtenus dépendent des électrons qui entourent les noyaux atomiques. L'utilisation des méthodes de rayon X est un outil très performant et universel pour déterminer la structure des cristaux [146-148].

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes ; ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence. Ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh.

En radiocristallographie la longueur d'onde des rayons X utilisée est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (0,5 à 2,5 Å), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de **diffraction X**. Ce phénomène a été découvert par Max von Laue (Prix Nobel en 1914), et longuement étudié par Sir William Henry Bragg et son fils Sir William Lawrence Bragg (prix Nobel commun en 1915).

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées "pics de diffraction", peuvent être déterminées par la **loi de Bragg** :

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

$d$ : distance interatomique (distance entre deux plans cristallographique).

$\theta$  : demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).

$n$  = ordre de réflexion (nombre entier)

$\lambda$  = longueur d'onde des rayons X

Chaque pic de diffraction à une position  $2\theta$  qui correspond à un plan cristallographique, lequel peut être repéré par les indices de Miller hkl.

## 2) Dispositifs expérimentaux

Les rayons X sont produits lors de l'impact d'électrons, accélérés par un champ électrique, sur une cible (anode) appelée anticathode, dans une enceinte sous vide. Le faisceau passe successivement par un filtre de nickel, afin d'éliminer la raie  $K_{\beta}$  sans modifier la raie  $K_{\alpha}$  ( $\lambda_{K_{\alpha}} = 1,5418 \text{ \AA}$ ), et généralement par un monochromateur pour supprimer les phénomènes de fluorescence et pour sélectionner une radiation de longueur d'onde particulière ( $K_{\alpha 1}$  exemptée de  $K_{\alpha 2}$ ).

Le faisceau de rayons X filtré converge alors sur l'échantillon, qui dans notre étude, se présente sous forme de poudre finement broyée. Le compteur et l'échantillon sont en rotation autour de l'axe du goniomètre. Lorsque l'échantillon tourne d'un angle  $\theta$ , le compteur effectue une rotation de  $2\theta$  (fig. B.1).

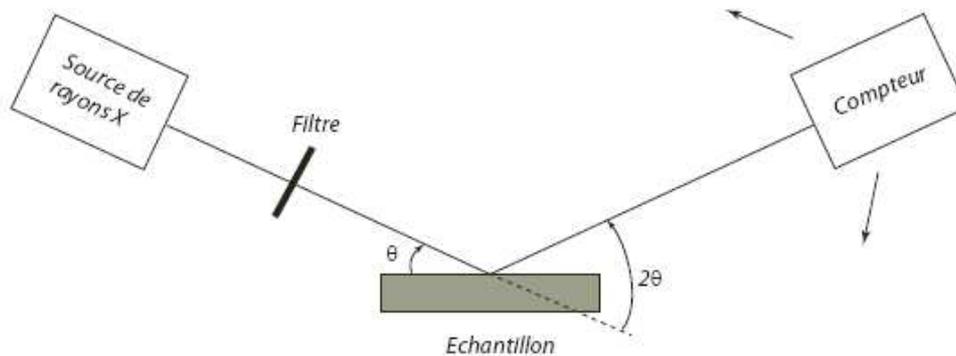


Fig. B.1 : Schéma d'un diffractomètre sur poudre

Les diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés grâce à un appareil Philips X'Pert MPD équipé d'un détecteur X'celerator et d'un filtre de nickel et utilisant la raie  $K_{\alpha}$  du cuivre.

## 3) Exploitation des diffractogrammes

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre nous renseigne sur le groupe d'espace et les paramètres de maille des matériaux cristallisés. Pour chaque composé, le diagramme de diffraction est superposé avec le diagramme de référence dans la base de données à l'aide du programme X'Pert High Score [149], à partir des analyses cristallographiques des composés faites dans la première partie du Chapitre II. L'affinement des positions des raies de

diffraction, grâce au programme Rietica [150], permet de déterminer les paramètres de maille et le type structural de chaque composé étudié.

Les poudres cristallisées se présentent sous formes de particules composées par l'agglomération de cristallites plus petites (fig. B.2). L'évaluation de la taille de ces cristallites (domaines cohérents) est possible grâce à l'exploitation du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre.

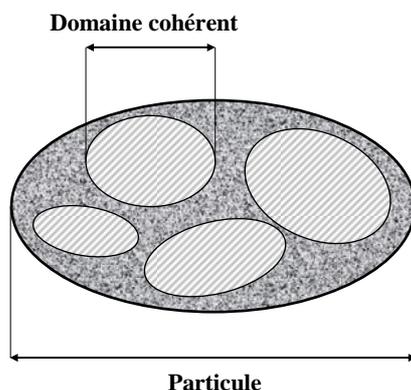


Fig. B.2 : Particule formée par l'amas de cristallites

L'évaluation de la taille des domaines cohérents a été réalisée grâce au programme d'affinement de profil de raies de diffraction Xfit [151]. Dans cette approche, les profils de raies sont affinés à l'aide de lorentziennes déconvoluées des raies  $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$  du cuivre. Pour chaque raie, on obtient un jeu de paramètres : position  $\theta$ , aire A et largeur de raie à mi-hauteur  $\Delta\theta$  qui servent à la détermination de la taille des domaines cohérents de diffraction  $\beta$ . La taille des domaines cohérents est donnée par la relation de Scherrer :

$$\Delta\theta = \frac{180 \cdot \lambda_{K\alpha}}{\pi \cdot \beta \cdot \cos \theta}$$

## C : La microscopie électronique

### 1) La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules.

La fig. C.1 montre le schéma de principe d'un MEB : un faisceau d'électrons est projeté sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond ainsi un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

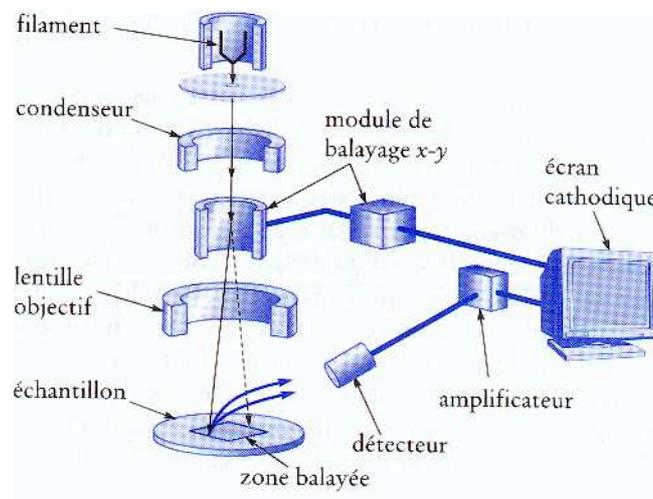


Fig. C.1 : Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage [152]

Le faisceau d'électrons est produit par un canon à électrons (filament), qui joue le rôle de source, et réduit par des lentilles électroniques, le but étant d'avoir un faisceau d'électrons le plus fin possible pour avoir une image avec la meilleure résolution possible. Des bobines, disposées selon les deux axes perpendiculaires à l'axe du faisceau et parcourues par des courants synchronisés, permettent de soumettre le faisceau à un balayage du même type que celui de la télévision. Les lentilles électroniques, qui sont généralement des lentilles

magnétiques, et les bobines de balayage forment un ensemble que l'on appelle la colonne électronique. La colonne doit être sous vide pour éviter d'éventuels chocs entre les molécules d'air et les électrons, pouvant empêcher l'accès à l'échantillon.

Avec un MEB, on obtient des images de différents contrastes en fonction du détecteur sélectionné :

- ✓ **des images topographiques** en utilisant un détecteur d'électrons secondaires ;
- ✓ **un contraste chimique** en utilisant un détecteur rétrodiffusé.

Le pouvoir de résolution d'un MEB dépend de la taille de la zone d'où provient le signal utilisé pour former l'image au niveau de la poire d'interaction : environ 1 à 4  $\mu\text{m}$  avec les électrons rétrodiffusés et les rayons X ; 5 nm avec les électrons secondaires, ce qui permet d'atteindre des grossissements utiles de 50000 X. La profondeur de champ d'un MEB est environ 100 fois supérieure à celle d'un microscope optique (500  $\mu\text{m}$  à 100 X et 30  $\mu\text{m}$  à 2000 X), ce qui permet d'observer des surfaces présentant des reliefs, telles que des surfaces de rupture.

Les photographies ont été enregistrées au "Service Commun de Microscopie Electronique" de l'université Montpellier II à l'aide d'un microscope JEOL 6300 F.

## 2) La microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR)

La microscopie électronique en transmission est une technique de microscopie basée sur le principe de diffraction des électrons et pouvant atteindre un grossissement de X 5000000. Le microscope électronique en transmission utilise comme rayonnement des électrons. Un système de lentilles magnétiques permet de dévier ou focaliser le rayon d'électrons sur un échantillon "extrêmement fin".

Le microscope électronique en transmission a deux principaux modes de fonctionnement :

- ✓ **mode image** : le faisceau d'électrons traverse l'échantillon. Suivant l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de celui-ci, les électrons sont plus ou moins absorbés. En plaçant le détecteur dans le plan image, on peut, par transparence, observer une image de la zone irradiée ;

- ✓ **mode diffraction** : ce mode utilise le comportement ondulatoire des électrons (onde de Broglie). Lorsqu'ils rencontrent de la matière organisée (des cristaux), ils vont donc être diffractés, c'est-à-dire déviés dans certaines directions dépendant de l'organisation des atomes. Le faisceau est diffracté en plusieurs petits faisceaux, et ceux-ci se recombinent pour former l'image, grâce à des lentilles magnétiques (électro-aimants qui dévient les électrons).

Les expériences METHR ont été réalisées au LRCS de l'université de Jules Verne (Amiens, France), en collaboration avec L. Dupont grâce à un projet déposé dans le cadre du réseau européen d'excellence ALISTORE. Les clichés en mode image ont été obtenus grâce à un appareil Philips field effect gun (FEG) XL-30. L'analyse par METHR/MET a été effectuée sur Technai F20 ST équipé d'un spectromètre EDS. Les échantillons sensibles ont été préparés en boîte à gants sous atmosphère d'argon. Les poudres, finement broyées dans un mortier en agate, ont été diluées dans du DMC (diméthyle carbonate) pour obtenir une suspension. Quelques gouttes de cette suspension ont été déposées sur le "porte échantillon" (microgrille de cuivre). Après évaporation du solvant à température ambiante, la grille est introduite dans le microscope en utilisant un porte échantillon spécialement conçu pour le transfert sous atmosphère inerte.

## D : La spectrométrie Mössbauer

### 1) Principe

La spectrométrie Mössbauer est une technique d'étude des transitions nucléaires basée sur l'émission et l'absorption sans recul d'un rayonnement gamma. Les rayons sont produits par des noyaux métastables qui passent d'un état excité à l'état fondamental. Ceux-ci peuvent être absorbés par des noyaux du même isotope se trouvant à un état énergétique plus bas, grâce au phénomène de résonance. Cependant dans le domaine du nucléaire, l'observation de ce phénomène est rendue difficile pour deux raisons principales : le phénomène de recul et la faible largeur d'émission et d'absorption.

#### 1.1) Le phénomène de recul

Les énergies mises en jeu (10 à 150 keV) sont très élevées et induisent un phénomène de recul. En effet, le photon considéré comme un "boulet de canon" provoque un effet de recul sur le noyau qui l'émet et sur celui qui l'absorbe.

Après l'émission, le noyau, d'énergie nucléaire  $E_1$  telle que  $E_2 - E_1 = E_0$ , recule avec une vitesse  $v$  et le photon emporte une énergie  $E$  (fig. D.1).

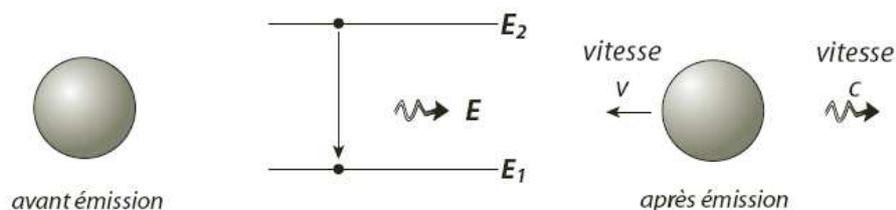


Fig. D.1 : Effet de recul sur le noyau lors de la transition  $E_2 \rightarrow E_1$  [153]

La conservation de la quantité de mouvement s'écrit :

$$0 = -Mv + \frac{E}{c} \text{ d'où } v = \frac{E}{Mc}$$

$M$  : masse du noyau

$v$  : vitesse de recul

$E$  : Energie du photon

$c$  : célérité de la lumière dans le vide

Le noyau possède alors l'énergie cinétique de recul :

$$E_r = \frac{E^2}{2Mc^2}$$

Et la conservation de l'énergie s'écrit :

$$E_2 = E_1 + E_r + E \text{ d'où } E = (E_2 - E_1) - E_r = E_0 - E_r$$

L'énergie du photon se trouve ainsi diminuée de la valeur de l'énergie de recul par rapport à l'énergie de la transition  $E_0$  prévue au départ.

### 1.2) Les largeurs de raies

Selon le principe d'incertitude de Heisenberg :  $\Delta E \cdot \Delta t \approx \hbar$ , l'émission d'une onde électromagnétique à partir d'un état excité de durée de vie  $\tau$  est caractérisée par une distribution spectrale de largeur  $\Delta E \approx \hbar/\tau$ . Les largeurs des raies observées dans le domaine nucléaire sont de l'ordre de  $10^{-5}$  à  $10^{-17}$  eV, celles-ci sont très inférieures aux énergies de recul ( $10^{-3}$  à  $10^{-1}$  eV). La comparaison entre ces valeurs montre que le phénomène de recul peut supprimer toute probabilité de recouvrement des raies d'émission et d'absorption et donc de résonance (fig. D.2).

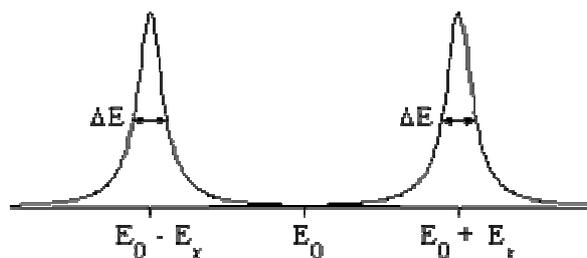


Fig. D.2 : Energies d'émission et d'absorption comparées à l'énergie de transition  $E_0$

Lors de ses expériences, R.L. Mössbauer constata un phénomène de résonance qui pourrait compenser le phénomène de recul [154,155]. Ce phénomène s'explique par le fait que dans un solide, le noyau émetteur ou absorbeur est lié à ses voisins, ses mouvements ne sont donc pas indépendants de ces derniers et l'énergie de recul va provoquer une vibration de l'ensemble du réseau et conduire à l'excitation des phonons. La quantification des phonons implique qu'il y a une probabilité non nulle qu'un noyau ne subisse pas de recul et effectue

une transition. Cette probabilité  $f$ , appelée **facteur de Lamb-Mössbauer**, peut s'exprimer par :

$$f = \exp(-k^2 \langle X^2 \rangle)$$

où  $k$  est le vecteur d'onde du photon et  $\langle X^2 \rangle$  le déplacement quadratique moyen dans la direction de propagation du photon. Comme le déplacement quadratique moyen décroît avec la température, le facteur de Lamb-Mössbauer augmente lorsque la température diminue.

## 2) Dispositifs expérimentaux

### 2.1) Appareillage

La réalisation d'une expérience de spectrométrie Mössbauer nécessite comme éléments principaux une source de rayonnement, un dispositif de modulation de l'énergie, un absorbeur, un dispositif de comptage et un système de stockage de données (fig. D.3).

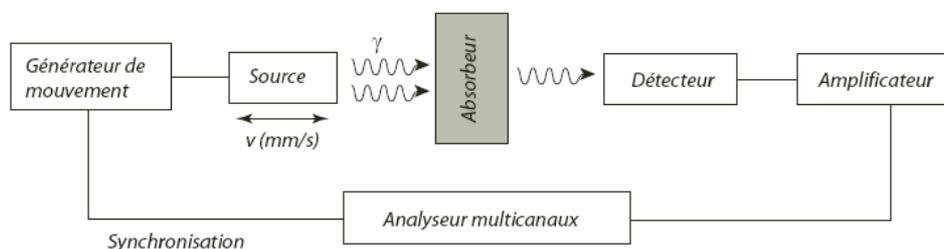


Fig. D.3 : Schéma du dispositif expérimental de spectrométrie Mössbauer en mode transmission

Les sources monochromatiques sont caractérisées par des raies d'émission très fines, avec un rapport largeur/énergie de la transition de l'ordre de  $10^{-13}$ , constituant la grande sélectivité et l'intérêt de la spectrométrie Mössbauer.

Le balayage d'énergie est réalisé par effet Doppler, en rapprochant ou en éloignant la source de l'échantillon absorbeur. L'énergie du rayonnement reçu par l'échantillon est donnée par :

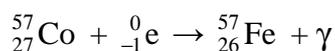
$$E_{\text{reçue}} = E_{\text{transition}} \left(1 + \frac{v}{c}\right)$$

où  $v$  est la vitesse du déplacement relatif source-absorbeur et  $c$  la célérité de la lumière dans le vide. L'énergie perçue par l'échantillon est donc directement reliée à la vitesse de la source. C'est pourquoi les spectres Mössbauer sont gradués habituellement en vitesse et non en



Dans ce travail, des matériaux contenant l'isotope  $^{57}\text{Fe}$  ont été étudiés.

Le parent radioactif du  $^{57}\text{Fe}$  est le  $^{57}\text{Co}$  ( $t_{1/2} = 270$  jours), qui produit le noyau émetteur dans l'état excité  $I = 5/2$  par capture d'un électron de sa couche K selon la réaction :



La radiation utilisée ensuite (14,4 keV) correspond à la transition  $3/2 \rightarrow 1/2$  (fig. D.5). Le  $^{57}\text{Co}$  est dispersé dans une matrice métallique (Rh par exemple) pour satisfaire aux conditions citées précédemment. Le tableau I regroupe les caractéristiques nucléaires du  $^{57}\text{Fe}$ .

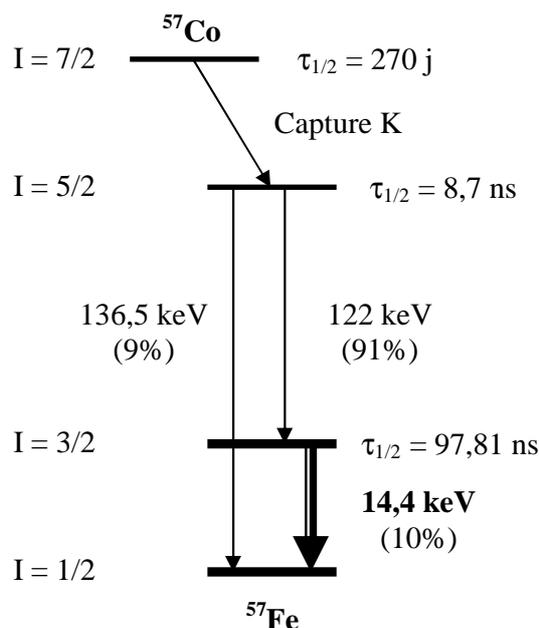


Fig. D.5 : Source Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$  et émission à 14,4 keV obtenue à partir du  $^{57}\text{Co}$  [157]

Isotope	$^{57}\text{Fe}$
Abondance naturelle (%)	2,19
$E_\gamma$ (keV)	14,4
$t_{1/2}$ excité (ns)	97,81
Spin état fondamental	+1/2
Spin état excité	+3/2
Largeur à mi-hauteur (mm/s)	0,194
Section efficace ( $\text{cm}^2$ )	$2,57 \cdot 10^{-18}$
Parent radioactif	$^{57}\text{Co}$
$t_{1/2}$ parent	270 j

Tableau D.1 : Caractéristiques nucléaires du  $^{57}\text{Fe}$  [158]

### 3) Les paramètres hyperfins

L'excitation  $\gamma$  implique des transitions entre deux niveaux d'énergies différentes : l'état fondamental et l'état excité. La complexité du spectre est gouvernée par les états de spin du noyau étudié et par la présence ou l'absence de champ électrique ou magnétique.

Les différents paramètres hyperfins sont :

- le déplacement isomérique  $\delta$
- l'éclatement quadripolaire  $\Delta$
- les interactions magnétiques  $\Delta E_m$

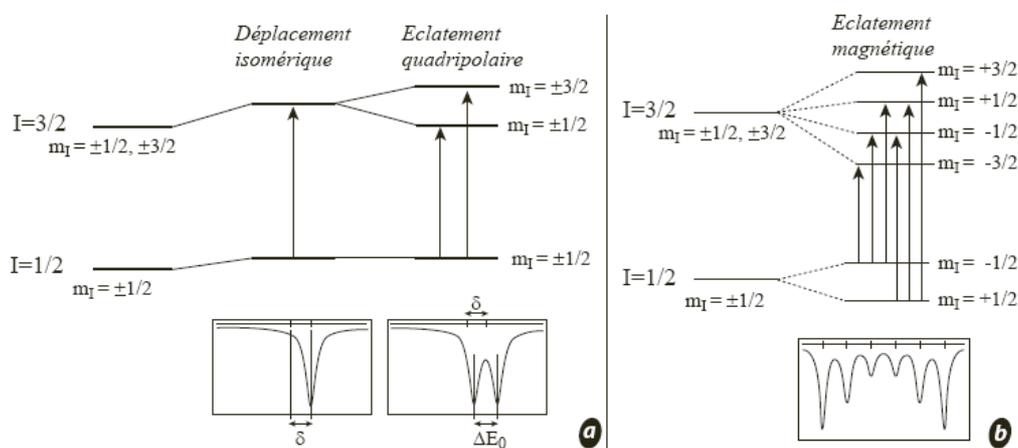


Fig. D.6 : Influence de l'interaction électrique (a) et magnétique (b) sur les niveaux d'énergie nucléaires dans le cas d'une transition  $1/2 \rightarrow 3/2$ . Spectres Mössbauer correspondants [5]

Dans la plupart des cas, le spectre Mössbauer obtenu sera le résultat des trois interactions décrites (fig. D.6) : déplacement isomérique, éclatement quadripolaire et éclatement magnétique.

#### 3.1) Le déplacement isomérique

L'interaction des électrons entre le noyau et les charges affecte les niveaux d'énergie nucléaires. On obtient ainsi un décalage d'énergie dû à l'effet de taille du noyau (différents rayons dans l'état fondamental et excité), proportionnel à la densité électronique au noyau et au carré du rayon du noyau.

Le déplacement isomérique mesure le décalage d'énergie de la transition entre la source et l'absorbeur :

$$\delta = \frac{1}{6\epsilon_0} Ze^2 \Delta \langle R^2 \rangle \{ |\psi_a(0)|^2 - |\psi_s(0)|^2 \}$$

$\epsilon_0$  : permittivité diélectrique du vide

$Z$  : numéro atomique du noyau

$e$  : charge élémentaire

$\Delta \langle R^2 \rangle$  : variation du rayon quadratique moyen du noyau entre l'état fondamental et l'état excité ( $\approx -4.10^{-2} \text{ fm}^2$  pour  $^{57}\text{Fe}$  [159])

$|\psi_a(0)|^2, |\psi_s(0)|^2$  : densités électroniques au noyau absorbeur et au noyau source

Le déplacement isomérique  $\delta$  est donc le produit d'un facteur nucléaire ne dépendant que du type de noyau étudié et d'un facteur électronique dépendant de l'environnement du noyau. Pour un noyau donné, ce paramètre traduit la différence de densité électronique entre l'absorbeur et la source. Il est exprimé en vitesse (mm/s) par rapport à une référence ( $\alpha\text{-Fe}$  pour Fe)

Le déplacement isomérique est très fortement lié à la structure électronique de la couche de valence, c'est-à-dire aux états d'oxydation, de spin, et aux liaisons chimiques. Ce sont principalement les électrons s qui sont à l'origine du déplacement isomérique, car leur probabilité de présence au noyau est non nulle. La variation de la densité des électrons s au noyau peut avoir plusieurs origines :

- **directes** : par le changement de la population des électrons s dans la couche de valence ;
- **indirectes** : via l'effet d'écran que peuvent exercer les électrons de valence de moment angulaire non nul (électrons de type p, d, f) sur les électrons s. Une augmentation (diminution) de la densité de ce type d'électrons entraînera une plus faible (forte) attraction noyau-électrons s ;
- **par effet de covalence** : pour un état d'oxydation donné, le déplacement isomérique dépend de la nature et de l'électronégativité des ligands. Une diminution de cette dernière entraîne une diminution du caractère ionique de la liaison et donc une augmentation de la population de la couche de valence.

### 3.2) L'éclatement quadripolaire

L'effet quadripolaire résulte de l'existence d'un moment quadripolaire non nul pour les noyaux ayant un spin nucléaire  $I > 1/2$ , pour lesquels la distribution de charge nucléaire est de symétrie non sphérique. Ce paramètre est donc une source d'informations concernant l'environnement du noyau, les liaisons avec les atomes voisins et l'état d'oxydation.

L'interaction de ce moment quadripolaire avec un gradient de champ électrique créé par les charges environnantes peut s'écrire de la façon suivante :

$$\Delta = \frac{1}{4} Qe \left( \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0 \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{I(2I-1)} \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$I, m_I$  : spin nucléaire et nombre quantique magnétique

$Q$  : moment quadripolaire nucléaire

$V$  : potentiel créé par les charges environnantes

$\eta$  : paramètre d'asymétrie défini par la relation :

$$\eta = \frac{\left( \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_0 - \left( \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right)_0}{\left( \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0} \quad (\text{pour un gradient de champ électrique axial, } \eta = 0)$$

Cette interaction a pour effet de lever partiellement la dégénérescence des niveaux d'énergie nucléaire  $|I, m_I\rangle$ . Dans le cas d'une transition  $1/2 \rightarrow 3/2$ , le niveau excité éclate en deux sous-niveaux  $|3/2, \pm 1/2\rangle$  et  $|3/2, \pm 3/2\rangle$  (fig. 4a)

Etant donné les règles de sélection de la transition nucléaire :  $\Delta m_I = 0, \pm 1$ , il apparaît deux transitions d'énergies différentes, et il y a dédoublement de la raie observée dans le spectre Mössbauer. Les intensités relatives des deux composantes dépendent de l'orientation du gradient de champ par rapport au rayonnement  $\gamma$ .

Plusieurs contributions sont à l'origine du gradient de champ électrique, parmi lesquelles :

- **la répartition anisotrope des ligands dans la sphère de coordination.** Si la répartition des ligands autour du noyau n'est pas de symétrie cubique, il en résulte un gradient de champ électrique ;
- **la répartition anisotrope des électrons dans les orbitales moléculaires autour du noyau.** Cet effet peut être dû à une population inégale des niveaux électroniques à cause d'une levée de dégénérescence par le champ cristallin. Il peut être également dû à une population inégale des orbitales moléculaires lors de liaisons avec des ligands d'électronégativités différentes.

### 3.3) L'interaction magnétique

L'interaction magnétique, ou effet Zeeman nucléaire, résulte du couplage entre le moment magnétique du noyau  $\vec{\mu}$  et un champ magnétique  $\vec{B}$  appliqué au noyau, pouvant être externe, ou interne dans le cas de composés ferromagnétiques.

L'énergie d'interaction magnétique s'écrit :

$$\Delta E_m = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \text{ où } \vec{\mu} = g \cdot \mu_n \cdot \vec{I}$$

$g$  : rapport gyromagnétique (dépendant du niveau d'énergie)

$\mu_n$  : magnéton de Bohr nucléaire

$\vec{I}$  : spin nucléaire

Si l'on choisit  $\vec{B}$  selon l'axe  $z$ , l'hamiltonien de cette interaction s'écrit :

$$H_m = -\mu_z \cdot B = -g \cdot \mu_n \cdot B \cdot I_z$$

On en déduit l'expression de l'énergie d'interaction :

$$\Delta E_m = -g \cdot \mu_n \cdot B \cdot m_I$$

La dégénérescence des niveaux nucléaires est alors totalement levée en  $2I+1$  sous-niveaux  $|I, m_I\rangle$ . Dans le cas d'une transition  $1/2 \rightarrow 3/2$ , les règles de sélection permettent six transitions dont les intensités relatives dépendent de l'orientation du champ magnétique par rapport au rayonnement  $\gamma$ . Pour un échantillon polycristallin, les intensités relatives sont 3,2,1,1,2,3 (fig. 4b).

## **E : RMN du solide, généralités**

### ***1) Introduction***

La résonance Magnétique Nucléaire du solide est une technique récente, capable de fournir des informations, à la fois sur l'aspect structural et dynamique des matériaux, à l'ordre local. Cet ordre local résulte de la sélectivité de la technique. En effet, contrairement aux autres méthodes spectroscopiques, la Résonance Magnétique Nucléaire est basée sur l'étude individuelle de chaque noyau, d'où des renseignements sur l'environnement local du noyau spécifique observé. Cette spectroscopie à l'état solide se différencie de celle à l'état liquide par la présence de spectres larges, voir très larges pour les composés non cristallins, ce qui rend difficile les interprétations. Toutefois, l'apparition de la technique MAS a permis de minimiser cet élargissement. De plus, l'arrivée de nouvelles méthodologies (développement de séquences de pulse plus complexe) et de hauts champs magnétiques a fortement amélioré les problèmes de résolution et de sensibilité, ainsi qu'à fournir des informations plus spécifiques telles que les connectivités entre atomes ou encore les longueurs de liaisons...

### **2) Principe de la résonance magnétique nucléaire**

Les noyaux ne sont pas tous observables en RMN : seuls ceux pourvus d'un spin nucléaire  $I$  (propriété quantique intrinsèque de toute particule) non nul sont actifs. Ces noyaux possèdent en plus d'un moment cinétique de spin  $I$ , un moment magnétique nucléaire  $\mu$  car chargés électriquement (une charge électrique en mouvement engendre un champ magnétique autour d'elle-même) et c'est l'existence de celui-ci qui est à l'origine du phénomène de résonance magnétique nucléaire. La relation définissant le moment magnétique nucléaire  $\mu$  d'un spin est :

$$\mu = \gamma \cdot \hbar \cdot I$$

où  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique nucléaire caractéristique du noyau considéré et  $\hbar$  la constante de Planck réduite ( $\hbar = h/2\pi$ ). Les noyaux peuvent ainsi être assimilés à de petits dipôles magnétiques et peuvent réagir à l'application d'un champ magnétique extérieur. En effet, l'action d'un champ magnétique statique externe  $B_0$  provoque l'éclatement des niveaux d'énergie du système de spins, qui est due à l'interaction entre le champ  $B_0$  et les moments magnétiques nucléaires individuels (figure 1). Cette interaction est appelée interaction

Zeeman dont l'énergie totale  $E = -\mu \cdot B_0$ . Quant à l'énergie Zeeman correspondant aux  $2I+1$  niveaux d'énergie possibles, elle vaut :

$$E_m = m \cdot \gamma \cdot \hbar \cdot B_0$$

avec  $m$  le nombre quantique magnétique ( $m = I, I-1, \dots, -I$ ). Quelque soit le spin considéré, ces  $2I+1$  niveaux d'énergie possibles sont équidistants les uns aux autres, et la différence d'énergie entre deux niveaux adjacents est  $\Delta E = \gamma \cdot \hbar \cdot B_0$ .

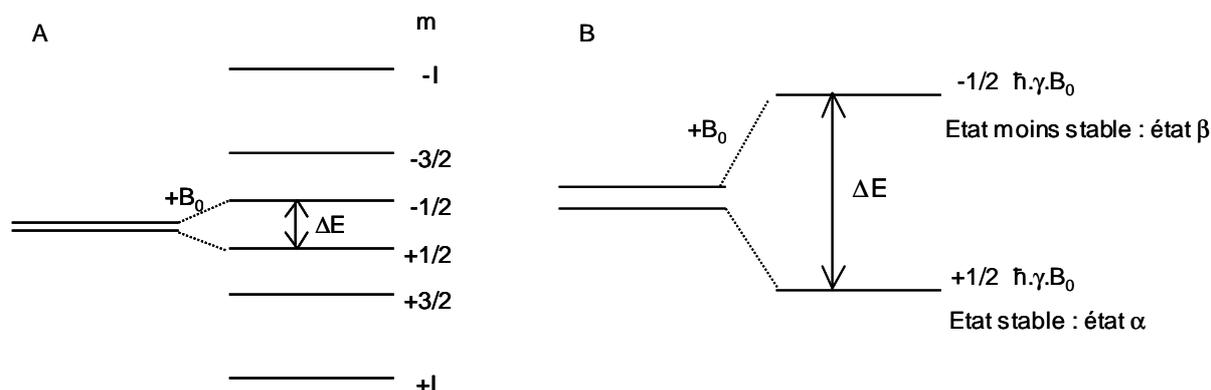


Fig. E.1: Levée de dégénérescence des niveaux d'énergie d'un système de spins  $I$  (A) et  $1/2$  (B) par application d'un champ magnétique statique externe  $B_0$  : Effet Zeeman

C'est la répartition des populations de spins sur les  $2I+1$  niveaux d'énergie Zeeman qui est la cause de la détection d'un signal RMN. En effet, cette répartition suit la loi de Boltzmann (calcul de la différence de population entre deux niveaux d'énergie), et désigne la place préférentielle des spins pour les niveaux de plus basse énergie, d'où un léger excès de populations pour ces niveaux. Lorsque le système de spins est en équilibre, il y a donc un plus grand nombre de spins dans la direction du champ magnétique extérieur  $B_0$  que dans le sens contraire. Il en résulte la création d'une aimantation nucléaire totale macroscopique et plus précisément d'un paramagnétisme nucléaire  $M_0$  : les moments magnétiques  $\mu$  de chaque spin tendent à s'orienter selon la direction du champ  $B_0$ , ce qui augmente localement la valeur du champ magnétique appliqué, provoquant un signal RMN de très faible intensité. L'intensité de ce signal, proportionnelle au champ  $B_0$  et au nombre de spins nucléaire dans l'échantillon, varie en fonction de la température selon la loi de Curie :

$$M_0 = \frac{N \cdot \gamma^2 \cdot \hbar^2 \cdot I(I+1)}{3k \cdot T} B_0$$

où  $M_0$  est l'aimantation à l'équilibre et  $N$  le nombre d'atomes par unité de volume.

### 3) RMN en mode pulse

La RMN en mode pulsée, qui repose sur le phénomène de résonance, permet d'augmenter le paramagnétisme nucléaire et par la même le signal RMN, l'obtention de celui-ci dépendant de la détection de l'autre.

Le principe est d'induire des transitions entre les différents niveaux d'énergie Zeeman  $E_m$  par absorption d'un rayonnement électromagnétique. Pour cela, le système de spins est irradié par application d'un petit champ magnétique  $B_1$  (champ radiofréquence) perpendiculaire au champ magnétique statique  $B_0$ .

La création d'une impulsion radiofréquence entraîne l'inclinaison de l'aimantation nucléaire totale  $M_0$  de sa position d'équilibre. Cette aimantation nucléaire totale, notée  $M$  (n'est plus à l'équilibre) est animée d'un mouvement de précession (précession de Larmor) autour de  $B_0$ , à une certaine vitesse et dont la fréquence angulaire est donnée par :

$$\omega_0 = \gamma \cdot B_0 \quad \text{avec } \omega_0 = 2\pi \cdot \nu_0$$

$\nu_0$  est la fréquence de Larmor (figure 2).

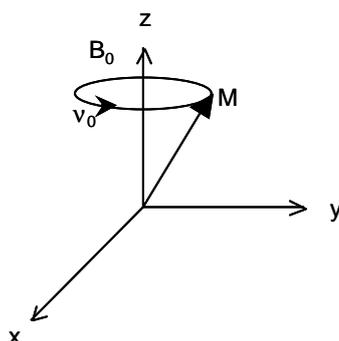


Fig. E.2: Précession de l'aimantation totale nucléaire  $M$  autour du champ magnétique statique externe  $B_0$

C'est cette fréquence de Larmor qui assure les transitions et qui est mesurée dans une expérience RMN et le fait qu'elle soit affectée par l'environnement électronique pour un noyau  $X$  donné explique pourquoi tous les noyaux  $X$  d'un composé ne résonnent pas à la même fréquence d'où l'apparition de raies de résonances caractéristiques des noyaux  $X$  excités.

La condition de résonance satisfaite, les transitions induites entre les niveaux Zeeman sont alors permises, et ces transitions sont optimales lorsque l'aimantation  $M$  se situe dans le plan transverse (plan  $xOy$  perpendiculaire à  $B_0$  pour une durée d'impulsion  $\pi/2$ ) (figure 3).

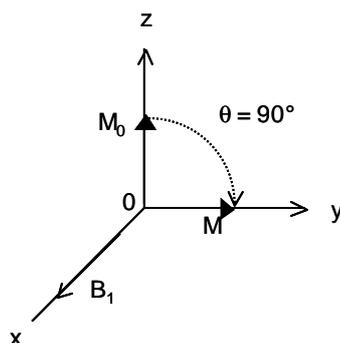


Fig. E.3: Mouvement de l'aimantation  $M_0$  pendant une impulsion  $\pi/2$

Une fois l'action du champ radiofréquence terminé, il y a déphasage du système de spins dans le plan  $(xOy)$  dont le temps de relaxation est noté  $T_2$ , puis retour à la position d'équilibre (le long de l'axe  $z$ ) avec un temps de relaxation  $T_1$ . Ces temps de relaxation des spins, introduit par Bloch, sont dus aux différentes interactions du noyau avec son environnement, provoquant des élargissements des raies spectrales. Après l'impulsion, l'aimantation transversale induit un signal électrique dans la bobine (placée autour de l'échantillon), qui est enregistrée comme une fonction de temps, nommée FID (Free Induction Delay). L'obtention du spectre RMN est obtenu par la transformée de Fourier du signal FID. A noter que l'irradiation de l'échantillon avec plusieurs impulsions permet d'obtenir un spectre dont le rapport signal/bruit est amélioré du à la sommation des signaux résultants. Plusieurs constantes de temps définissent une expérience RMN :

- $T_1$ , le temps de relaxation longitudinal ou spin-réseau. Il définit le temps de retour à l'équilibre de l'aimantation  $M_0$ , le long de l'axe  $z$ . Le temps d'attente, entre deux expériences successives, doit être suffisamment long ( $\approx 3$  à  $5 T_1$ ) pour que le système de spins soit presque totalement revenu à l'équilibre afin d'obtenir un spectre quantitatif.

- $T_2$ , le temps de relaxation transversale ou spin-spin. Il est à l'origine des élargissements. Il définit le déclin de la précession dans le plan  $(xOy)$ . En pratique, le signal de précession libre décroît exponentiellement avec une constante de temps  $T_2^*$ , appelée  $T_2$  apparent. Il est différent du véritable  $T_2$  étant donné la dépendance de la décroissance de la relaxation transversale avec les paramètres expérimentaux (i.e. vitesse de rotation) et la contribution due à l'inhomogénéité du champ statique  $B_0$  :  $1/T_2^* = 1/T_2 + \text{inhomogénéité de } B_0$ .

- $T_{1\rho}$ , le temps de relaxation de l'aimantation pendant l'application d'un champ radiofréquence.

#### 4) La rotation à l'angle magique (MAS : Magic Angle Spinning)

L'anisotropie de déplacement chimique et l'interaction dipolaire s'expriment en fonction du polynôme de Legendre :

$$P_2(\cos\theta) = \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1)$$

où  $\theta$  est l'angle entre l'axe du champ magnétique appliqué et le principal axe de l'interaction. A l'angle magique, c'est-à-dire lorsque l'échantillon tourne autour d'un axe incliné de  $\theta = 54,74^\circ$  par rapport au champ  $B_0$  (figure 5),  $\cos\theta = 1/\sqrt{3}$  et le terme  $P_2(\cos\theta)$  s'annule. La rotation à l'angle magique (MAS) supprime ainsi les interactions dipôle-dipôle et le déplacement chimique anisotropique (CSA), de même que les interactions quadripolaires du premier ordre d'où un rétrécissement significatif des pics de résonances. Toutefois, le MAS ne permet pas la suppression des interactions quadripolaires de 2<sup>nd</sup> ordre qui sont dépendants de terme angulaire autre le terme  $(3\cos^2\theta - 1)$  éliminé par le MAS.

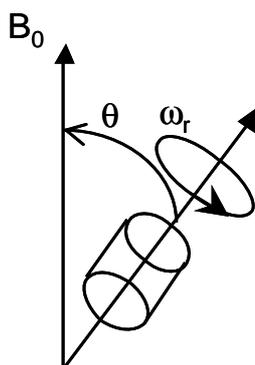


Fig. E.4: Rotation du rotor à une vitesse  $\omega_r$  autour d'un axe incliné d'un angle  $\theta$  par rapport à l'axe du champ magnétique  $B_0$

Les interactions anisotropes sont moyennées par le mouvement périodique seulement lorsque la vitesse de rotation  $\omega_r$  est supérieure à la largeur de raie c'est-à-dire à l'intensité de l'interaction. Dans la cas contraire, les effets anisotropes résiduels se manifestent par l'apparition de bandes de rotations, espacées à des fréquences multiples de  $\omega_r$ . Lorsque l'interaction dipolaire est totalement moyennée, la forme de l'enveloppe des bandes de rotation est liée à l'anisotropie de déplacement chimique.

### 5) Interaction dipolaire magnétique : $H_D$

Cette interaction résulte du couplage entre deux dipôles magnétiques (i et j) proches à travers l'espace. Ces dipôles peuvent être identiques ou différents. Le dipôle i crée à l'emplacement du second dipôle j un champ magnétique local s'ajoutant (ou se retranchant) au champ magnétique  $B_0$ .

La constante de couplage dipolaire D, exprimée en Hz, vaut :

$$D \approx \frac{h \cdot \gamma_i \cdot \gamma_j}{2\pi \cdot r_{ij}^3}$$

où  $\gamma_i$  et  $\gamma_j$  sont les rapports gyromagnétiques respectifs des spins couplés i et j, et r la distance internucléaire entre les deux noyaux.

Le couplage dipolaire, qu'il soit homonucléaire ou hétéronucléaire, dépend donc essentiellement de la distance internucléaire. Ainsi, avec la dépendance en  $1/r^3$ , plus les spins sont proches et plus le couplage dipolaire est fort.

### 6) Interaction de déplacement chimique : $H_{CS}$

Lorsque le noyau se trouve en présence d'un champ magnétique  $B_0$ , le nuage électronique entourant le noyau génère un champ magnétique local  $B_{ind}$ , qui peut soit se superposer soit se soustraire au champ appliqué (effet paramagnétique ou diamagnétique respectivement). Le noyau perçoit alors un champ magnétique plus important ou plus faible que le champ  $B_0$ . La différence est reflétée par le paramètre d'écran chimique  $\sigma$ . L'effet d'écran qui en résulte modifie la fréquence de résonance  $\nu$  et s'exprime selon la relation :

$$\nu = \nu_0(1 - \sigma)$$

Cet effet qui est seulement dépendant de l'environnement dans lequel le noyau se trouve, montre toutefois des variations trop faibles par rapport à  $\nu_0$  (quelques centaines de hertz). C'est pourquoi le déplacement chimique est exprimé en ppm (partie par million), de manière indépendante du champ principal, et par rapport à la fréquence de résonance d'un échantillon de référence ( $\nu_{ref}$ ) :

$$\delta(\text{ppm}) = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \times 10^6$$

avec  $\nu$  la fréquence de Larmor de l'échantillon.

Le déplacement chimique isotrope est utilisé pour identifier les espèces chimiques. Par ailleurs, il peut apporter des informations sur les liaisons chimiques du noyau. En effet, plus la liaison que forme le noyau avec d'autres espèces est ionique, plus son déplacement chimique est faible : l'effet d'écran est plus important pour les résonances situées le plus à droite, c'est à dire à des champs plus forts.

On peut remarquer que l'interaction de déplacement chimique est proportionnelle au champ magnétique. Ainsi, l'augmentation du champ  $B_0$  peut conduire à une meilleure résolution c'est à dire à une meilleure séparation des résonances.

### 7) *Interaction quadripolaire : $H_Q$*

L'interaction quadripolaire est uniquement présente pour des noyaux ayant des spins  $I > 1/2$ . Ces noyaux, appelés « noyaux quadripolaires » et représentant plus de 2/3 des noyaux à spin non nul, possèdent en plus de leur moment dipolaire magnétique un moment quadripolaire électrique nucléaire (eQ). Ce moment quadripolaire électrique nucléaire est dû à la distribution non sphérique des charges électriques composant ces noyaux. Le gradient de champ électrique (eq) est déterminé par la distribution des charges des électrons, elle aussi non sphérique. Le moment quadripolaire électrique du noyau observé interagit alors avec le gradient de champ électrique, créé par les charges environnantes (cortège électronique et atomes voisins) : c'est l'effet quadripolaire. Bien que ce soit une interaction électrique, elle dépend du nombre magnétique quantique et affecte ainsi le spectre RMN (perturbation des niveaux d'énergie Zeeman).

L'interaction quadripolaire est décrite par une constante de couplage quadripolaire  $C_Q$  ou sa fréquence de couplage quadripolaire associée  $\nu_Q$  et un paramètre d'asymétrie quadripolaire  $\eta_Q$  :

$$C_Q = e^2qQ / h \quad \text{avec } eQ \text{ le moment quadripolaire électrique} \\ \text{et } eq \text{ le gradient de champ électrique}$$

$$\nu_Q = 3C_Q / (2I(2I-1)) \text{ où } \nu_Q \text{ représente la fréquence quadripolaire}$$

$$P_Q = C_Q(1+\eta^2/3)^{1/2} \text{ où } P_Q \text{ est le produit quadripolaire}$$

Le paramètre d'asymétrie  $\eta_Q$  caractérise l'écart à la symétrie cylindrique du tenseur de gradient de champ électrique (V) :  $\eta_Q = (V_{XX}-V_{YY}) / V_{ZZ}$

On observe une symétrie sphérique lorsque  $\eta_Q = 0$  alors qu'une symétrie cylindrique est présente pour un paramètre d'asymétrie quadripolaire  $\eta_Q = 1$ .

Cette interaction quadripolaire renseigne ainsi sur la distribution des charges autour du noyau c'est-à-dire notamment sur sa coordinence et sa symétrie.

A noter que les effets quadripolaires de second ordre sont inversement proportionnel au champ magnétique  $B_0$ .

### **8) Interaction de couplage scalaire : $H_J$**

L'interaction scalaire (appelée également couplage spin-spin ou couplage indirect J) résulte du couplage indirect entre deux noyaux par l'intermédiaire des électrons de liaison (différent du couplage dipolaire, qui lui, est une interaction via l'espace).

Cette interaction, très faible (quelques centaines de hertz), est cachée par les autres interactions. C'est pourquoi, en RMN du solide, bien que cette interaction ait une partie isotrope, elle est également négligeable.

### **9) Interaction de couplage paramagnétique : $H_K$**

Comme pour l'interaction du couplage scalaire, cette interaction résulte du couplage indirect entre deux noyaux par l'intermédiaire des électrons de liaison. Toutefois, c'est un couplage lié à la présence d'électrons paramagnétiques c'est-à-dire d'électrons célibataires. La présence d'ions paramagnétiques, dans les matériaux jusqu'à 0,1% en masse (sinon perte de résolution), permet de diminuer le temps de relaxation  $T_1$  des noyaux observés. Il y a cependant un inconvénient : ces électrons perturbent le champ magnétique  $B_0$  d'où un élargissement des spectres RMN et un déplacement chimique des résonances.

## F : Les mesures magnétiques

### 1) Rappels sur le magnétisme

Le magnétisme est l'ensemble des phénomènes produits à partir d'une substance ou d'un corps soumis à un champ d'induction dû à un courant électrique ou un aimant orientant de manière plus ou moins sensible le mouvement des électrons des atomes. Cette orientation suivant les corps étant de type différent, on observe plusieurs comportements :

- ✓ **le diamagnétisme**, propriété de substances qui, soumises à un champ magnétique, prennent une aimantation proportionnelle au champ, mais de plus faible intensité et dirigée en sens inverse ;
- ✓ **le paramagnétisme**, propriété de corps ou de substances de s'aimanter faiblement dans le sens du champ magnétisant quand ils y sont placés ;
- ✓ **le ferromagnétisme**, propriété qu'ont certains corps de s'aimanter très fortement sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, et pour certains (les aimants, matériaux magnétiques durs) de garder une aimantation importante même après la disparition du champ extérieur ;
- ✓ **l'antiferromagnétisme**, propriété de certaines substances magnétiques constituées de deux sous-réseaux où tous les moments magnétiques sont alignés spontanément dans deux directions opposées. Le système s'ordonne sans application de champ externe.
- ✓ **le ferrimagnétisme**, propriété de certaines substances magnétiques constituées de deux sous-réseaux dont les moments magnétiques respectifs sont différents et s'alignent dans des directions opposées. Sous l'effet d'un champ externe, une substance ferrimagnétique présente une aimantation spontanée.

Enfin, L. Néel a analysé un phénomène qu'il a nommé **superparamagnétisme** [160]. Lorsque la température est supérieure à une certaine température de blocage, un ensemble de particules ferromagnétiques monodomaines peuvent acquérir un moment magnétique plusieurs milliers de fois supérieur à celui d'un corps paramagnétique.

## 2) Dispositif expérimental

Les mesures magnétiques ont été réalisées au sein de l'institut Charles Gerhardt de Montpellier par David Zitoun (MC) de l'équipe "Agrégats, Interfaces, Matériaux pour l'Énergie" (UMR 5253). Le spectromètre est de type SQUID (SuperQUantum Interference Device) et permet d'obtenir des mesures jusqu'à  $10^{-7}$  emu avec une précision de  $10^{-8}$  emu. La température peut varier de 1,7 K (détente de joule de l'hélium liquide) à 400 K (résistance thermique). Le champ magnétique est imposé par une bobine supraconductrice qui permet d'atteindre un champ de 7 T. A champ faible, l'incertitude est inférieure à 0,01 mT. Le temps caractéristique de mesure est de l'ordre de la seconde, ces mesures sont donc statiques au regard du temps caractéristique de relaxation des nanoparticules.

Les échantillons sous forme de poudre ( $\approx 10$  mg) sont préparés dans des gélules de gélatine insérées dans une paille dans le cas des phases synthétisées. Pour les échantillons sensibles à l'air (électrodes), la préparation a été effectuée en boîte à gants sous atmosphère d'argon. La gélule est scellée par un film adhésif de Kapton<sup>®</sup> pour éviter toute oxydation.

## 3) Modélisation des courbes ZFC/FC [161]

La procédure ZFC/FC consiste en deux étapes. Dans un premier temps, l'échantillon est refroidi sous champ nul, l'aimantation est mesurée à bas champ de 2 K à 300 K (ZFC : Zero Field Cooling), puis à nouveau de 300 K à 2 K (FC : Field Cooling). Cette procédure donne accès à la température de blocage du système ( $T_B$ , maximum de la ZFC en première approximation) et à la température de déviation entre la ZFC et la FC ( $T_D$ ). La taille des nanoparticules des métaux de transition peut s'obtenir grâce à l'ajustement sur ces courbes expérimentales ZFC/FC d'un modèle de nanoparticules de Stoner-Wolfarth de volume  $v$  avec de possibles couplages dipolaires [162]. L'anisotropie effective ( $K_{eff}$ ) est uniaxiale et le retournement synchrone. Le paramètre de relaxation ( $\tau$ ) entre les deux états accessibles s'exprime comme :

$$\tau = \tau_o \exp\left(\frac{K_{eff} v}{k_B (T - \theta)}\right)$$

où  $\tau_o \approx 10^{-9}$  s et  $\theta$  est la température de Weiss.

La distribution en taille induit une distribution des températures de blocage. L'aimantation à bas champ est alors la somme des moments des nanoparticules dans l'état bloqué et dans l'état superparamagnétique selon :

$$m_{ZFC}(H, T) = \frac{M_S^2(T) H}{3V} \left[ \frac{1}{k_B(T-\theta)} \int_0^{v_m(T)} v^2 f(v) dv + \frac{1}{3K_{eff}} \int_{v_m(T)}^{\infty} v f(v) dv \right]$$

$$m_{FC}(H, T) = \frac{M_S^2(T) H}{3V} \left[ \frac{1}{k_B(T-\theta)} \int_0^{v_m(T)} v^2 f(v) dv + \frac{\ln(\tau_m / \tau_0)}{3K_{eff}} \int_{v_m(T)}^{\infty} v f(v) dv \right]$$

où  $V = \int_0^{\infty} v f(v) dv$ ,  $f(v)$  est la détermination en volume des particules,  $M_S$  est l'aimantation spontanée,  $v_m(T)$  le volume maximal pour lequel la particule est superparamagnétique. Pour un temps de mesure  $\tau_m = \tau$ ,  $v_m(T)$  est défini par :

$$v_m(T) = \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_0}\right) \frac{k_B(T-\theta)}{K_{eff}}$$

La température de Weiss est déduite de la courbe  $M^{-1}(T)$ . Les courbes ZFC/FC expérimentales sont alors modélisées par une distribution volumique lognormale ( $f(v)$ ). Ce modèle comporte quatre paramètres :  $K_{eff}$ ,  $M_S(T)$ ,  $v_0$  (diamètre moyen) et  $\sigma_0$  (largeur de la distribution).

## G : La spectroscopie d'absorption X (XANES)

### 1) Principe

Dans le cas de la spectroscopie d'absorption X par transmission, la détection du signal est réalisée par mesure directe du flux de photons  $I$  transmis par l'échantillon (absorption du flux incident  $I_0$ ). La relation entre l'intensité incidente ( $I_0$ ) et l'intensité transmise ( $I$ ) est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \exp(-\mu x)$$

$I_0$  : intensité du faisceau incident

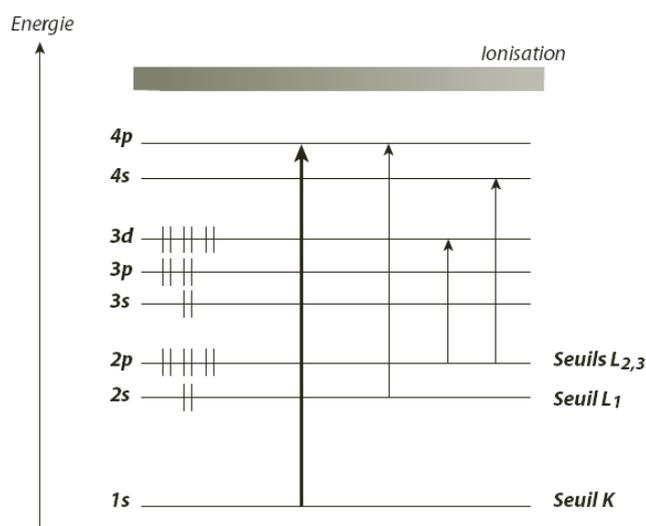
$\mu$  : coefficient d'absorption

$X$  : épaisseur de l'échantillon

Dans le cas de la spectroscopie d'absorption X par fluorescence, la détection du signal de fluorescence consiste à dénombrer les photons de fluorescence produits par désexcitation radiative du niveau excité de l'élément sondé. Le processus de désexcitation correspond au remplissage du trou profond par un électron provenant d'une couche externe. Ce phénomène, tributaire de l'existence du trou de cœur, est directement proportionnel au signal d'absorption.

Lorsque l'on varie la longueur d'onde des rayons X sur un domaine large, on observe des discontinuités de l'absorption à des longueurs d'ondes fixées, caractéristiques pour transition électronique. Une telle discontinuité est observée à chaque fois que l'énergie des photons est suffisante pour provoquer la transition d'un électron de cœur vers les premiers états liés inoccupés ou vers le continuum. Dans l'approximation dipolaire, les transitions obéissent aux règles de sélection  $\Delta l = \pm 1$  et  $\Delta s = 0$ . On parle d'une discontinuité K (ou d'un seuil K) lorsque l'électron excité provient de l'orbitale 1s, du seuil  $L_I$  pour un électron de l'orbitale 2s, etc (fig. G.1).

Les états finaux sont influencés par les atomes voisins de l'atome absorbeur. Le spectre d'absorption reflète donc la symétrie du champ cristallin, la nature de la liaison et la configuration électronique de l'atome absorbeur sous forme d'une structure fine observée dans une zone s'étendant quelques eV au delà du seuil d'absorption, appelée XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) [163].



**Fig. G.1 :** Représentation schématique des transitions autorisées dans l'approximation dipolaire électrique pour différents seuils d'absorption

Grâce à la sélectivité de cette technique à la fois par rapport à l'élément (énergie caractéristique des seuils pour chaque élément) et par rapport à la symétrie de l'état final (règles de sélection) l'étude des spectres XANES de tous les éléments d'un composé pour les états finals de symétrie s, p et d permet d'établir une image cohérente de la bande de conduction du matériau. La position des pics d'absorption peut ensuite être comparée à des densités d'états partielles calculés, par exemple, par la méthode LAPW ou DFT.

## 2) Dispositif expérimental

Les spectres d'absorption X ont été enregistrés en mode transmission au laboratoire CCLRS de Daresbury (Grande-Bretagne), à partir du rayonnement synchrotron fourni par Synchrotron Radiation Department grâce à un projet déposé dans le cadre du réseau européen d'excellence ALISTORE et en collaboration avec A. Chadwick. Le dispositif expérimental comprend (fig. G.2) :

- ✓ **une source de rayons polychromatiques intense**, produit par un anneau de stockage, opérant à 2 GeV avec un courant moyen dans l'anneau de 150 mA ;
- ✓ **un monochromateur** à double réflexion de Bragg constitué de deux cristaux parallèles Si (111) qui sélectionne une énergie  $E = h\nu$  et la fait varier linéairement au cours de l'acquisition ;
- ✓ **des chambres d'ionisation** remplies de gaz He/Ne pour détecter les photons par mesure des intensités incidente et transmise. Pour assurer une bonne reproductibilité des mesures

XANES, le calibrage du monochromateur a été vérifié pendant l'enregistrement des données en utilisant une feuille métalliques de Ni ou de la poudre de P rouge selon le seuil mesuré.

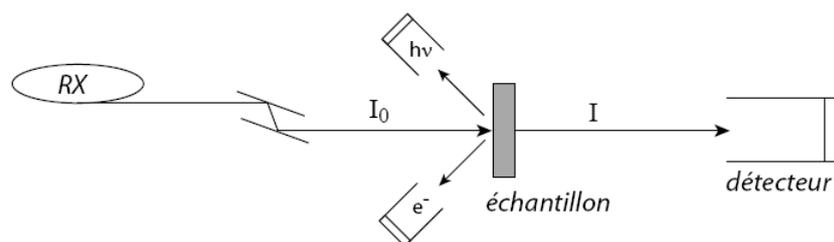


Fig. G.2 : Schéma du dispositif expérimental pour les mesures XANES en mode transmission

Le traitement des données consiste à calculer le coefficient d'absorption :  $\mu(E) = \log \frac{I_0}{I}$ , puis à retrancher le fond continu du spectre et enfin à le normaliser.

## REFERENCES



## REFERENCES

- [1] J.M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, **414**, 359, (2001).
- [2] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **15**, 783, (1980).
- [3] D.W. Murphy, F.J. Di Salvo, J.N. Carides, J.V. Waszczak, *Mater. Res. Bull.*, **13**, 1395, (1978).
- [4] A. de Guibert, *Lettres des sciences chimiques 65/ L'Actualité chimique*, **3**, 15, (1998).
- [5] M. Broussely, *L'Actualité chimique*, **1-2**, 25, (1994).
- [6] <http://www.batterybusters.com>.
- [7] J.-M. Tarascon, *ANR Stockage électrochimique de l'énergie*, (2008).
- [8] J.M. Tarascon, D. Guyomard, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2864, (1991).
- [9] A.R. Armstrong, P.G. Bruce, *Nature*, **381**, 499, (1996).
- [10] B. Ammundsen, D.J. Jones, J. Roziere, F. Villain, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 7939, (1998).
- [11] Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, T. Miyasaka, *Science*, **276**, 1395, (1997).
- [12] J. Yang, M. Wachtler, M. Winter, J.O. Besenhard, *Electrochem. Solid State Lett.*, **2**, 161, (1999).
- [13] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.M. Tarascon, *Nature*, **407**, 496, (2000).
- [14] M. Endo, C. Kim, K. Nishimura, T. Fujino, K. Miyashita, *Carbon*, **38**, 183, (2000).
- [15] H. Azuma, H. Imoto, S. Yamada, K. Sekai, *J. Power Sources*, **82**, 1, (1999).
- [16] V.A. Nalimova, D. Guerard, M. Lelaurain, O.V. Fateev, *Carbon*, **33**, 177, (1995).
- [17] T.D. Tran, L.C. Murguia, X. Song, K. Kinoshita, *192th Joint Meeting of the Electrochemical Society Proc. Extended Abstract*, 82, (1997).
- [18] E. Peled, C. Menachem, D. BarTow, A. Melman, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L4, (1996).
- [19] C. Menachem, E. Peled, L. Burstein, Y. Rosenberg, *J. Power Sources*, **68**, 277, (1997).
- [20] F. Disma, L. Aymard, L. Dupont, J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3959, (1996).
- [21] F. Disma, C. Lenain, B. Beaudoin, L. Aymard, J.-M. Tarascon, *Solid State Ion.*, **98**, 145, (1997).
- [22] B.M. Way, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 907, (1994).
- [23] W.J. Weydanz, B.M. Way, T. Vanbuuren, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 900, (1994).
- [24] J.S. Xue, K. Myrtle, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2927, (1995).

- [25] W.B. Xing, A.M. Wilson, K. Eguchi, G. Zank, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2410, (1997).
- [26] A.M. Wilson, G. Zank, K. Eguchi, W. Xing, B. Yates, J.R. Dahn, *Chem. Mat.*, **9**, 2139, (1997).
- [27] B.A. Boukamp, G.C. Lesh, R.A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 725, (1981).
- [28] M. Winter, J.O. Besenhard, *Electrochim. Acta*, **45**, 31, (1999).
- [29] S. Naille, C.M. Ionica-Bousquet, F. Robert, F. Morato, P.-E. Lippens, J. Olivier-Fourcade, *Journal of Power Sources 11th International Meeting on Lithium Batteries*, **174**, 1091, (2007).
- [30] O. Mao, R.A. Dunlap, I.A. Courtney, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 4195, (1998).
- [31] P. Kubiak, A. Garcia, M. Womes, L. Aldon, J. Olivier-Fourcade, P.E. Lippens, J.C. Jumas, *J. Power Sources*, **119**, 626, (2003).
- [32] S.Y. Huang, L. Kavan, I. Exnar, M. Grätzela, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L142, (1995).
- [33] P.P. Prosini, R. Mancini, L. Petrucci, V. Contini, P. Villano, *Solid State Ion.*, **144**, 185, (2001).
- [34] B. Laik, P. Poizot, J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A251, (2002).
- [35] D. Larcher, G. Sudant, J.B. Leriche, Y. Chabre, J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A234, (2002).
- [36] M. Baudler, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.*, **26**, 419, (1987).
- [37] M. Baudler, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.*, **21**, 492, (1982).
- [38] H.G. von Schnering, W. Honle, *Chem. Rev.*, **88**, 243, (1988).
- [39] R. Juza, K. Langer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **361**, 58, (1968).
- [40] R. Juza, K. Langer, K. Vonbenda, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **7**, 360, (1968).
- [41] F. Gillot, "*Nouvelle classe de matériaux d'insertion à base d'entités structurales et électroniques tétraédriques: applications aux batteries à ion lithium*", Thèse, Université de Montpellier II, (2003).
- [42] M.P. Bichat, "*Nouveaux phosphures de métaux de transition, matériaux d'anode pour batterie lithium-ion*", Thèse, Université de Montpellier II, (2005).
- [43] L. Monconduit-Jegou, F. Gillot, M.-L. Doublet, "*Lithium-material comprising an intermetallic lithium/transition metal pnictide phase for lithium batteries*", Brevet US 2003113631, A1 20030619, CAN 139:39167, AN 2003:473084, (2003).
- [44] F. Gillot, L. Monconduit, M.L. Doublet, *Chem. Mat.*, **17**, 5817, (2005).
- [45] F. Gillot, M. Menetrier, E. Bekaert, L. Dupont, M. Morcrette, L. Monconduit, J.M. Tarascon, *Journal of Power Sources*, **172**, 877, (2007).
- [46] D.C.C. Silva, O. Crosnier, G. Ouvrard, J. Greedan, A. Safa-Sefat, L.F. Nazar, *Electrochem. Solid State Lett.*, **6**, A162, (2003).
- [47] K. Wang, J. Yang, J.Y. Xie, B.F. Wang, Z.S. Wen, *Electrochem. Commun.*, **5**, 480, (2003).

- [48] V. Pralong, D.C.S. Souza, K.T. Leung, L.F. Nazar, *Electrochem. Commun.*, **4**, 516, (2002).
- [49] D.C.S. Souza, V. Pralong, A.J. Jacobson, L.F. Nazar, *Science*, **296**, 2012, (2002).
- [50] M.P. Bichat, T. Politova, H. Pfeiffer, F. Tancret, L. Monconduit, J.L. Pascal, T. Brousse, F. Favier, *J. Power Sources*, **136**, 80, (2004).
- [51] M.P. Bichat, T. Politova, J.L. Pascal, F. Favier, L. Monconduit, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A2074, (2004).
- [52] M.P. Bichat, J.L. Pascal, F. Gillot, F. Favier, *Chem. Mat.*, **17**, 6761, (2005).
- [53] M.P. Bichat, L. Monconduit, J.L. Pascal, F. Favier, *Ionics*, **11**, 66, (2005).
- [54] R. Alcantara, J.L. Tirado, J.C. Jumas, L. Monconduit, J. Olivier-Fourcade, *J. Power Sources*, **109**, 308, (2002).
- [55] H. Nowotny, E. Henglein, *Z. Physik. Chem.*, **B40**, 281, (1938).
- [56] N. Konstantinow, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **60**, 405, (1908).
- [57] W. Biltz, M. Heimbrecht, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **237**, 132, (1938).
- [58] E. Larsson, *Arkiv För Kemi*, **23**, 335, (1964).
- [59] J.L. Haughton, *J. Iron Steel Inst.*, **115**, 417, (1927).
- [60] H.P. Hofmann, K. Lohberg, W. Reif, *Arch. Eisenhüttenwes.*, **41**, 975, (1970).
- [61] E. Wachtel, G. Urbain, Ubelacke.E, *Compt. Rend.*, **257**, 2470, (1963).
- [62] M. Ko, T. Nishazawa, *J. Jpn. Inst. Met.*, **43**, 118, (1979).
- [63] E. Schurmann, H.P. Kaiser, U. Hensgen, *Arch. Eisenhüttenwes.*, **52**, 51, (1981).
- [64] G. Brauer, E. Zintl, *Z. Phys. Chem.*, **37**, 323, (1937).
- [65] K. Langer, R. Juza, *Naturwissenschaften*, **54**, 225, (1967).
- [66] V. Manriquez, W. Hoenle, H.G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **539**, 95, (1986).
- [67] H.G. von Schnering, W. Wichelhaus, *Naturwissenschaften*, **59**, 78, (1972).
- [68] V.V. Pavlyuk, O.I. Bodak, *Inorg. Mater.*, **28**, 768, (1992).
- [69] C. Welzl, H.U. Schuster, *Z. Kristall.*, **196**, 179, (1991).
- [70] K.T. Wojciechowski, *Mater. Res. Bull.*, **37**, 2023, (2002).
- [71] H.D. Lutz, G. Kliche, *Phys. Status Solidi B-Basic Res.*, **112**, 549, (1982).
- [72] J.F. Fan, L.D. Chen, S.Q. Bai, X. Shi, *Mater. Lett.*, **58**, 3876, (2004).
- [73] L.J. Zhang, X.B. Zhao, X.B. Jiang, C.P. Lv, G.S. Cao, *J. Power Sources*, **94**, 92, (2001).
- [74] L. Aldon, A. Garcia, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, F.J. Fernández-Madrigal, P. Lavela, C.P. Vicente, J.L. Tirado, *Journal of Power Sources*, **119-121**, 585, (2003).
- [75] P.C. Donohue, T.A. Bither, H.S. Young, *Inorg. Chem.*, **7**, 998, (1968).
- [76] S. Rundqvist, *Acta Chem. Scand.*, **16**, 287, (1962).
- [77] R. Wappling, Haggstro.L, Rundqvis.S, E. Karlsson, *J. Solid State Chem.*, **3**, 276, (1971).

- [78] D. Bellavance, M. Vlasse, B. Morris, A. Wold, *J. Solid State Chem.*, **1**, 82, (1969).
- [79] K. Schubert, *Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg*, (1964).
- [80] F. Hulliger, E. Mooser, *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 429, (1965).
- [81] W. Jeitschko, D.J. Braun, *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Commun.*, **34**, 3196, (1978).
- [82] F. Grandjean, A. Gérard, U. Krieger, C. Heiden, D.J. Braun, W. Jeitschko, *Solid State Commun*, **33**, 261, (1979).
- [83] F. Belliard, J.T.S. Irvine, *J. Power Sources*, **97-8**, 219, (2001).
- [84] F. Gillot, J.-M. Tarascon, L. Monconduit, "Transition metal sponge containing transition metal phosphides as anodes for secondary lithium batteries." Brevet WO 2006-FR1100 20060516, (2006).
- [85] L. Taberna, S. Mitra, P. Poizot, P. Simon, J.M. Tarascon, *Nat. Mater.*, **5**, 567, (2006).
- [86] S. Boyanov, K. Annou, C. Villevieille, M. Pelosi, D. Zitoun, L. Monconduit, *Ionics*, **14**, 183, (2008).
- [87] C. Villevieille, F. Robert, P.L. Taberna, L. Bazin, P. Simon, L. Monconduit, *Soumis à Mat. Chem.*, (2008).
- [88] J. Xie, X.B. Zhao, H.M. Yu, H. Qi, G.S. Cao, J.P. Tu, *J. Alloy. Compd.*, **441**, 231, (2007).
- [89] Y. Li, H. Zhao, Z. Tian, W. Qiu, X. Li, *J. Alloy. Compd.*, (2007).
- [90] J.A. Aitken, V. Ganzha-Hazen, S.L. Brock, *J. Solid State Chem.*, **178**, 970, (2005).
- [91] K.L. Stamm, J.C. Gamo, G.Y. Liu, S.L. Brock, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4038, (2003).
- [92] J. Park, B. Koo, K.Y. Yoon, Y. Hwang, M. Kang, J.G. Park, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8433, (2005).
- [93] C. Qian, F. Kim, L. Ma, F. Tsui, P.D. Yang, J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1195, (2004).
- [94] A.E. Henkes, R.E. Schaak, *Chem. Mat.*, **19**, 4234, (2007).
- [95] W. Kündig, *Nucl. Instrum. Methods*, **75**, 336, (1969).
- [96] J. Le Caer, J.M. Dubois, *J. Phys. E : Sci. Instrum.*, **12**, 1083, (1979).
- [97] M. Cruz, J. Morales, L. Sanchez, J. Santos-Pena, F. Martin, *J. Power Sources*, **171**, 870, (2007).
- [98] C. Villevieille, C.M. Ionica-Bousquet, B. Ducourant, J.C. Jumas, L. Monconduit, *J. Power Sources*, **172**, 388, (2007).
- [99] J. Xie, X.B. Zhao, G.S. Cao, M.J. Zhao, S.F. Su, *J. Alloy. Compd.*, **393**, 283, (2005).
- [100] F. Gillot, S. Boyanov, L. Dupont, M.L. Doublet, A. Morcrette, L. Monconduit, J.M. Tarascon, *Chem. Mat.*, **17**, 6327, (2005).
- [101] J.P. Odile, S. Soled, C.A. Castro, A. Wold, *Inorg. Chem.*, **17**, 283, (1978).
- [102] F. Barde, M.R. Palacin, Y. Chabre, O. Isnard, J.M. Tarascon, *Chem. Mat.*, **16**, 3936, (2004).

- [103] V. Legagneur, A. Le Gal La Salle, A. Verbaere, Y. Piffard, D. Guyomard, *Electrochimica Acta*, **47**, 1153, (2002).
- [104] M. Morcrette, C. Wurm, C. Masquelier, *Solid State Sci.*, **4**, 239, (2002).
- [105] D. Guyomard, *Stockage de L'Energie* (2000).
- [106] S. Patoux, G. Rousse, J.B. Leriche, C. Masquelier, *Solid State Sci.*, **6**, 1113, (2004).
- [107] V. Legagneur, J.H. Liao, Y. An, A.L. La Salle, A. Verbaere, Y. Piffard, D. Guyomard, *Solid State Ion.*, **133**, 161, (2000).
- [108] S. Grugeon, S. Laruelle, L. Dupont, J.M. Tarascon, *Solid State Sci.*, **5**, 895, (2003).
- [109] E. del Barco, J. Asenjo, X.X. Zhang, R. Pieczynski, A. Julia, J. Tejada, R.F. Ziolo, D. Fiorani, A.M. Testa, *Chem. Mat.*, **13**, 1487, (2001).
- [110] D.L. LesliePelecky, X.Q. Zhang, R.D. Rieke, *J. Appl. Phys.*, **79**, 5312, (1996).
- [111] Y. Xiong, J. Ye, X.Y. Gu, Q.W. Chen, *J. Magn. Magn. Mater.*, **320**, 107, (2008).
- [112] J. Bernardi, F. Lemoigno, M. Doublet, *Ionics*, (2007).
- [113] B. Leon, J.I. Corredor, J.L. Tirado, C. Perez-Vicente, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A1829, (2006).
- [114] C.M. Ionica, Anodes intermétalliques pour accumulateurs Lithium-ion. Synthèse, caractérisations et mécanismes, (2005).
- [115] G.J. Cheng, J.D. Carter, T. Guo, *Chem. Phys. Lett.*, **400**, 122, (2004).
- [116] R. van Hardeveld, F. Hartog, *Surf. Sci.*, **15**, 189, (1969).
- [117] E. Potiron, A.L. Salle, A. Verbaere, Y. Piffard, D. Guyomard, "New Materials for Batteries and Fuel Cells", Materials Research Society Symposium Proceedings, (2000) 31.
- [118] S. Rundqvist, N.-O. Ersson, *Ark. Kemi*, **30**, 103.
- [119] I. Shirovani, T. Adachi, K. Tachi, S. Todo, K. Nozawa, T. Yagi, M. Kinoshita, *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 211, (1996).
- [120] K. Zeppenfeld, W. Jeitschko, *J. Phys. Chem. Solids*, **54**, 1527, (1993).
- [121] M.P. Bichat, F. Gillot, L. Monconduit, F. Favier, M. Morcrette, F. Lemoigno, M. Doublet, *Chem. Mat.*, **16**, 1002, (2004).
- [122] L. Gireaud, S. Grugeon, S. Pilard, P. Guenot, J.-M. Tarascon, S. Laruelle, *Anal. Chem.*, **78**, 3688, (2006).
- [123] R. Dedryvere, L. Gireaud, S. Grugeon, S. Laruelle, J.M. Tarascon, D. Gonbeau, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 15868, (2005).
- [124] R. Dedryvere, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Gireaud, J.M. Tarascon, D. Gonbeau, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A689, (2005).
- [125] S. Naille, R. Dedryvere, H. Martinez, S. Leroy, P.-E. Lippens, J.-C. Jumas, D. Gonbeau, *Journal of Power Sources*, **174**, 1086, (2007).
- [126] T. Kawamura, S. Okada, J.-i. Yamaki, *Journal of Power Sources*, **156**, 547, (2006).
- [127] R. Franke, *Spectrochimica Acta*, **A53**, 933, (1997).

- [128] J. Xie, X. Zhao, G. Cao, Y. Zhong, M. Zhao, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **542**, 1, (2003).
- [129] C.M. Ionica, L. Aldon, P.E. Lippens, F. Morato, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, *Hyperfine Interact.*, **156**, 555, (2004).
- [130] L. Monconduit, J.C. Jumas, R. Alcantara, J.L. Tirado, C. Perez Vicente, *Journal of Power Sources*, **107**, 74, (2002).
- [131] R.E. Bailey, J.F. Duncan, *Inorg. Chem.*, **6**, 1444, (1967).
- [132] B. Carlsson, M. Golin, Rundqvist.S, *J. Solid State Chem.*, **8**, 57, (1973).
- [133] R. Wappling, L. Haggstrom, T. Ericsson, S. Devanarayanan, E. Karlsson, B. Carlsson, S. Rundqvist, *J. Solid State Chem.*, **13**, 258, (1975).
- [134] L.F. Nazar, V. Pralong, "New electrode materials for a rechargeable electrochemical cell", Brevet WO 03/058732 A1, (2003).
- [135] J. Xie, G.S. Cao, X.B. Zhao, *Rare Metal Mat. Eng.*, **34**, 850, (2005).
- [136] J. Xie, X.B. Zhao, G.S. Cao, M.J. Zhao, Y.D. Zhong, L.Z. Deng, *Materials Letters*, **57**, 4673, (2003).
- [137] Qin Hai-Ying, Xie Jian, Mi Jian-Li, Tu Jian, Zhao Xin-Bing, *Acta Physico-Chimica Sinica*, **22**, 1555, (2006).
- [138] E. Dahl, *Acta Chem. Scand.*, **23**, 2677, (1969).
- [139] W. Chen, X.L. Pan, M.G. Willinger, D.S. Su, X.H. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 3136, (2006).
- [140] L. Häggström, A. Narayanasamy, *J. Magn. Magn. Mater.*, **30**, 249, (1982).
- [141] S. Denis, "Synthèse par chimie douce, structures et propriétés électrochimiques des vanadates  $RVO_4$  et  $R_xR'_{1-x}VO_4$  ( $R, R' = In, Cr, Fe, Al$ )", Thèse de doctorat, Sciences des Matériaux, Université de Picardie Jules Verne, (1998).
- [142] A.H. Thompson, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 608, (1979).
- [143] Y. Chabre, "Chemical Physics of intercalation II", Eds. S.A. Solin, Plenum Press, New-York, (1993).
- [144] J. Crank, "The mathematics of diffusion", Eds. J. Crank, Oxford University Press, Oxford, (1975).
- [145] J. Philibert, "Atoms Movements, Diffusion and Mass Transport in Solids", Eds. de Physique, Les Ulis, (1991).
- [146] R.S. Drago, "Physical methods in chemistry", Eds. Sanders, Philadelphie, (1977).
- [147] J. Barraud, "Principes de radiocristallographie", Eds. Masson, Paris, (1960).
- [148] J.J. Rousseau, "Cristallographie géométrique et radiocristallographie", Eds. Masson, Paris, (1995).
- [149] U.D. Altermatt, I.D. Brown, *Acta Cryst.*, **A43**, 125, (1987).
- [150] O. Lindqvist, F. Wengelin, *Ark. Kemi*, **28**, 179, (1968).
- [151] R.W. Cheary, A.A. Coelho, *J. Appl. Cryst.*, **25**, 109, (1992).
- [152] J.P. Bâillon, J.M. Dorlot, "Des Matériaux", Eds. P.I. Polytechnique, Montréal, (2002).

- [153] C. Janot, *"L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique"*, Eds. Masson et Cie, Paris, (1972).
- [154] R.L. Mössbauer, *Z. Phys.*, **151**, 124, (1958).
- [155] R.L. Mössbauer, *Naturwissenschaften*, **45**, 538, (1958).
- [156] Mössbauer Effect Data Center, *Internet* : <http://www.mossbauer.org/information.html>.
- [157] D.P.E. Dickson, F.J. Berry, *"Mössbauer Spectroscopy"*, Eds. Dickson, Berry, Cambridge, (1986).
- [158] U. Gonser, *"Topics in Current Physics"*, Eds. U. Gonser, S.-V. Berlin, Heidelberg, (1986) 40.
- [159] R.A. Uher, R.A. Sorensen, *Nucl. Phys.*, **86**, 1, (1966).
- [160] L. Néel, *Ann. Geophys.*, **60**, 661, (1949).
- [161] D. Zitoun, *"Synthèse et magnétisme de nanoparticules de cobalt/rhodium et cobalt/ruthénium"*, Thèse de doctorat, Chimie et Physico-Chimie des Eléments de Transition, Université Paul Sabatier, (2003).
- [162] M. Respaud, *"Propriétés magnétiques de nanoparticules de cobalt stabilisées dans un polymère"*, Thèse de doctorat, Physique de la Matière, Université Paul Sabatier, (1997).
- [163] Y. Joly, *"Introduction à l'absorption X"*, Eds. E.t.C. SESTEPA, Balaruc-les-Bains, (2004).





## Résumé en français

Le travail de thèse, présenté dans ce mémoire, est consacré à l'étude de nouveaux matériaux d'électrode négative pour batteries *Li-ion* et plus particulièrement aux phosphures d'éléments de transition (PET). En général, ces matériaux présentent des capacités massiques et volumiques de l'ordre de 600-1200mAh/g, très supérieures à celles des composés carbonés utilisés dans les dispositifs actuellement commercialisés.

Les phases des deux systèmes binaires Fe-P et Ni-P ont été étudiées dans ce travail en tant qu'électrodes négatives pour les batteries Li-ion. Les phosphures de fer et de nickel présentent des performances et mécanismes électrochimiques vis-à-vis du lithium intéressants. Diverses méthodes de synthèse ont été employées pour obtenir des matériaux de morphologie, de structure et de stoechiométrie variées. Plusieurs techniques de caractérisation ont été employées pour analyser les mécanismes électrochimiques : diffraction des rayons X, spectroscopie XANES, spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ , RMN  $^{31}\text{P}$  et mesures magnétiques. L'étude approfondie de la réactivité de ces phases vis-à-vis du lithium nous a permis d'expliquer leurs fortes capacités massiques par un mécanisme redox impliquant le phosphore. Une étude du rôle de la mise en forme de l'électrode sur les performances a été également menée.

---

## TITRE en anglais

Electrochemical performance and mechanism of iron and nickel phosphides as negative electrode for lithium ion batteries

---

## Résumé en anglais

The thesis work, presented in this manuscript, is devoted to the study of new materials used as negative electrode in Li-ion batteries and more particularly the transition metals phosphides (TMP). Generally, these materials exhibit high gravimetric and volumetric capacities, about 600-1200mAh/g, much higher than those of the carbonaceous compounds used nowadays in the devices on the market.

The phases of the two binary systems Fe-P and Ni-P were studied in this work as negative electrodes in Li-ion batteries. Nickel and iron phosphides present interesting electrochemical performances and mechanisms toward lithium uptake. Various methods of synthesis were employed to obtain materials with varied morphology, structure and stoichiometry. Several techniques of characterization were employed to help the analysis of the electrochemical mechanisms: X-ray diffraction, XANES spectroscopy,  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy,  $^{31}\text{P}$  NMR and magnetic measurements. The thorough study of the reactivity of these phases toward lithium enabled us to explain their high specific capacities by a redox mechanism involving phosphorus network. Attempt to improve the electrochemical performances, various designs of electrode were undertaken and studied.

---

## DISCIPLINE CHIMIE DES MATERIAUX

---

## MOTSCLES

Batterie lithium-ion, Electrode négative, Phosphures d'éléments de transition, Mise en forme de l'électrode, Performances et mécanismes, Spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ , Mesures magnétiques, RMN  $^{31}\text{P}$