



**HAL**  
open science

**Caractérisation de nanomatériaux C-LiFePO<sub>4</sub> optimisés pour matériaux d'électrode positive pour batteries lithium – ion. Détermination du mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium à partir de cesmatériaux.**

Magalie Maccario

► **To cite this version:**

Magalie Maccario. Caractérisation de nanomatériaux C-LiFePO<sub>4</sub> optimisés pour matériaux d'électrode positive pour batteries lithium – ion. Détermination du mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium à partir de cesmatériaux.. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2007. Français. NNT : . tel-00362217

**HAL Id: tel-00362217**

**<https://theses.hal.science/tel-00362217>**

Submitted on 17 Feb 2009

**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.

N° d'ordre : 3483

# THÈSE

présentée à

## L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par **Magali MACCARIO**

Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieur de Caen (ENSICAEN)

POUR OBTENIR LE GRADE DE

## DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

\*\*\*\*\*

Caractérisation de nanomatériaux C-LiFePO<sub>4</sub> optimisés pour matériaux d'électrode positive pour batteries lithium – ion. Détermination du mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium à partir de ces matériaux.

\*\*\*\*\*

Soutenue le : 30 novembre 2007

Après avis de :

M. C. JULIEN	Ingénieur de Recherche - INSP, Paris	Rapporteur
M. D. GUYOMARD	Directeur de Recherche – IMN, Nantes	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M. C. MASQUELIER	Professeur – LCRS, Amiens	Président
M. C. JULIEN	Ingénieur de Recherche - INSP, Paris	Rapporteur
M. D. GUYOMARD	Directeur de Recherche – IMN, Nantes	Rapporteur
M <sup>me</sup> L. CROGUENNEC	Chargée de Recherche – ICMCB, Bordeaux 1	Examineur
M. C. DELMAS	Directeur de Recherche – ICMCB, Bordeaux 1	Examineur
M. F. LE CRAS	Ingénieur CEA – CEA, Grenoble	Examineur
M. L. SERVANT	Professeur – ISM, Bordeaux 1	Examineur



*A ma famille,  
A tous ceux qui me sont chers.*





## Remerciements

*Ce travail a été réalisé au sein du Groupe "Energie : Matériaux pour Batteries" dans les locaux de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, dirigé successivement par Monsieur le Professeur Jean Etourneau puis par Monsieur Claude Delmas, et dans ceux de l'École Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux, dirigée par Monsieur le Professeur Bernard Clin puis par Monsieur le Professeur François Cansell, qu'ils soient remerciés pour l'accueil qu'ils m'ont réservé.*

*Dans un premier temps, je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur Christian Masquelier du Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides d'Amiens de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je tiens également à remercier Monsieur Dominique Guyomard, Directeur de Recherche à l'Institut des Matériaux de Nantes, ainsi que Monsieur Christian Julien, Ingénieur de Recherche à l'Institut des Nano-Sciences de Paris, de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail en tant que rapporteurs. Je les remercie tout comme Monsieur le Professeur Laurent Servant pour leur analyse détaillée et leurs questions pertinentes sur ce travail.*

*Je remercie Monsieur Claude Delmas, Directeur de Recherche au CNRS, qui a dirigé ce travail de thèse parallèlement à son statut de Directeur de l'ICMCB, pour les discussions très enrichissantes sur les phosphates et le mécanisme "Domino-cascade".*

*Comment ne pas exprimer toute ma gratitude à Madame Laurence Croguennec, Chargée de Recherche au CNRS, qui a co-encadré cette thèse. Merci à elle pour son investissement dans ces travaux car comme moi elle découvrait le monde merveilleux des phosphates. Qu'elle soit remerciée pour le grand intérêt qu'elle a manifesté pour ce travail et la rigueur dont elle a fait preuve tout au long de ces années.*

*Je remercie également Monsieur Frédéric Le Cras, Ingénieur au CEA Grenoble, co-financier de cette thèse, pour les discussions et l'accueil qu'il m'a réservé au LITEN.*

*Mes remerciements s'adressent également à Monsieur le Professeur Alain Levasseur pour ses conseils avisés.*

*Je tiens également à remercier chaleureusement Monsieur Alain Wattiaux, Ingénieur de Recherche au CNRS, pour son implication, sa disponibilité et sa gentillesse pour réaliser les analyses Mössbauer mais également pour les discussions très enrichissantes qui ont suivi.*

*Je remercie sincèrement Monsieur François Weill, Chargé de Recherche au CNRS, pour les longues et fastidieuses journées passées au Microscope au CREMÉM. Ca n'a pas été toujours facile de trouver LA cristallite et de bien l'orienter, car certaines d'entre elles n'y ont pas mis du leur!!!! Malgré cela, merci encore pour les jolies photos et aussi les discussions cristallographiques qui ont suivi.*

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Messieurs Bernard Desbat, Michel Couzi, Directeurs de Recherche au CNRS des laboratoires CBMN et ISM, et à Monsieur le Professeur Laurent Servant (ISM-Université Bordeaux 1) pour leur collaboration en spectroscopie Infra Rouge et Raman et les précieuses discussions qui s'en sont suivies. Je tiens également à leur adresser mes sincères remerciements pour leur gentillesse et leur disponibilité de tous les instants. Que Messieurs Jean-Luc Bruneel et David Talaga, Ingénieurs d'étude à l'ISM, ainsi que Monsieur Thierry Tassaing, Chargé de Recherche au CNRS soient vivement remerciés pour la formation à la spectroscopie Raman et au lointain Infra Rouge qu'ils m'ont prodigué.*

*Mes plus sincères remerciements s'adressent également à Monsieur Rémi Dédryvère, Maître de Conférences à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, ainsi qu'à Madame Danièle Gonbeau, Directeur de Recherche au CNRS, pour le temps passé pour réaliser les analyses de Spectroscopie XPS et les commentaires avisés qui ont suivi*

*Que Monsieur Sylvain Franger, Maître de Conférences à l'Université Paris XI, soit vivement remercié pour sa collaboration en spectroscopie d'impédance électrochimique.*

*Mes remerciements s'adressent également à tous les membres de l'ICMCB qui m'ont aidé dans ce travail et plus particulièrement à Eric Lebraud, Stanislav Pechev, Pierre Graverau pour leur gentillesse, leur collaboration pour la diffraction des Rayons X, Olivier N'Guyen pour son aide précieuse pour les manipulations de SQUID, Rodolphe Decourt pour les mesures de conductivités électroniques, Bertrand Guillaume, Ludovic Pezat et Loïc Le Goff de l'Atelier de*

*l'ICMCB pour l'aide à la conception et à la réalisation de la cellule électrochimique DRX in-situ. Un grand Merci également à Stéphane Toulin pour sa disponibilité et son aide précieuse en matière de bibliographie.*

*Je tiens également à adresser mes remerciements les plus sincères à Madame Carole Bourbon pour son aide permanente lors de mes différents séjours au CEA Grenoble. Je tiens également à saluer amicalement les personnes que j'ai croisé à Grenoble ; Djamel, Hélène, Séverine, Nelly, cette liste n'étant pas exhaustive.*

*Ces remerciements seraient incomplets si j'omettais de remercier tous les membres du groupe Ionique du Solide (Yo'Nick pour les intimes ...) devenu maintenant le groupe GEMBatt. Je remercie chaleureusement Cathy pour sa gentillesse, les conversations du mercredi après-midi au MEB et son aide technique. Merci également à Sabine pour les discussions à la pause café ou à la pause dans le bureau microbatteries. Je tiens également à remercier sincèrement les permanents du groupe pour leur aide, leur soutien et leur gentillesse au cours de ces années, alors merci du fond du cœur à Laurence, Philippe V., Liliane, François, Lydie (ou plutôt LC, PV, LD, FW et LB (ça vous évoque quelque chose ?) moi oui, je n'oublierai pas IMLB 2006 et les événements divers et variés qui nous ont tant fait rire), Philippe D., Dany, Michel, Alain et Nicole.*

*Merci également aux différentes personnes qui ont participé à la vie du groupe. Je tiens donc à remercier les plus anciens comme Frédéric Tournadre, sans qui mon intégration dans le groupe aurait été beaucoup plus difficile, Marie-Hélène et Christoph, pour sa gentillesse. Je n'oublierai pas non plus nos amis japonais Shinichi et Kazuyuki (Merci pour les Origamis) ni indiens Arya, Parvati et Gowda (il ne manquerait pas un indien, non je ne vois pas !!!).*

*Merci à tous les stagiaires, doctorants et post doctorants qui ont partagé la vie du groupe : les MAV (vous êtes des voisins de boîte à gants très bruyants mais tellement sympa !!!), Gaël et Mickaël (les stagiaires presque parfaits enfin surtout le premier!!!), Alexandrine, Pierre et Emilie : les fameux nordistes, Maëva (une super stagiaire qui est devenue une super thésarde), Jessica, Khiem, Jérémy (promis je vais te rendre tes post-it), Adrien (ah la fameuse addition aux Provinces !!), Nicolas (courage avec les phosphates, tu verras c'est sympa au final !!!), Benoît A (ce fut un plaisir de partager le bureau avec toi, merci de ton aide et de ton soutien sans faille...), Alexandra (merci pour les potins, t'as du lourd ? courage pour la suite ...) et Benoît F (merci de ta confiance et bonne chance pour la suite ...).*

*Merci à Maxime (pour ses visites instructives sur la vie à l'ICMCB) et à Romain.  
Un grand merci (de Lalla) à la MC (Maroc Connexion) : Ismaël (le fameux Moulay), Chakir (le Cheikfi) & Nabil d'avoir partagé et égayé mon bureau. Et oui je confirme la menthe a parfois des feuilles roses... N'est ce pas Mciskina ??*

*Comment ne pas évoquer et remercier les plus anciens, mes amis :*

- ☀ *Yohann, merci pour tes récits de roller à toute heure du jour et de la nuit,*
- ☀ *Olivier, merci pour les discussions scientifiques ou pas et pour ton aide,*
- ☀ *Nicolas T, merci de nous avoir fait découvrir ce sport collectif individuel qui se pratique en couple mixte avec un partenaire de même sexe,*
- ☀ *Cédric, merci pour ces parties mémorables de Trivial Pursuit et de Jungle Speed, pour les Chazel' Angels et pour tout ce que tu as fait pour moi,*
  - ☀ *Astrid, mon allemande préférée, merci pour ces deux années au labo inoubliables (mais aussi pour les années qui ont suivi !!!), pour tes réponses aux questions vertes au Trivial, pour les portes ouvertes de Loupiac, pour les soirées diverses et variées,*
- ☀ *Géraldine, toujours de bonne humeur et prête à remonter le moral, merci pour les pauses dans ton bureau, tes histoires (parisiennes !!!) du midi et le résumé des programmes télés pas toujours très intellectuels,*
  - ☀ *Myriam, merci pour tout, tu le sais je n'oublierai jamais nos derniers mois de thèse et tes visites d'encouragement et de soutien. Je n'oublierai pas non plus ton soutien sans faille un fameux jour d'octobre et puis les jours (l'année) qui ont suivi. MERCI.*

*MERCI à tous d'avoir partagé ces années de thèse !!!!*





---

**TABLE DES MATIERES**

<b>CHAPITRE I</b>	<b>1</b>
INTRODUCTION GENERALE	1
<i>I-1 Généralités</i>	1
<i>I-2 Matériaux à structure lamellaire</i>	2
<i>I-3 Matériaux à charpente polyanionique</i>	4
<i>Bibliographie du Chapitre I</i>	12
<b>CHAPITRE II</b>	<b>19</b>
METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	19
<i>II-1 Dosages</i>	19
<i>II-1-1 Dosages chimiques</i>	19
<i>II-1-2 Analyses par Spectroscopie Mössbauer (en collaboration avec Alain Wattiaux, ICMCB)</i>	19
<i>II-2 Caractérisations structurales</i>	21
<i>II-2-1 Diffraction des rayons X (DRX)</i>	21
<i>II-2-2 Diffraction des neutrons (DN) (en collaboration avec Emmanuelle Suard, ILL - Grenoble)</i>	22
<i>II-2-3 Affinement structural par la méthode de Rietveld</i>	23
II-2-3-a Full pattern matching (ou méthode de Le Bail)	23
II-2-3-b Méthode de Rietveld	24
<i>II-3 Caractérisations électrochimiques</i>	25
<i>II-3-1 Fonctionnement d'une batterie lithium – ion</i>	25
<i>II-3-2 Elaboration de batteries au lithium de laboratoire</i>	27
<i>II-4 Caractérisations physico-chimiques et texturales</i>	29
<i>II-4-1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)</i>	29
<i>II-4-2 Mesures de surface spécifique par la méthode de B. E. T.</i>	29
<i>II-4-3 Mesures magnétiques</i>	29
<i>II-4-4 Conductivité électronique</i>	30
<i>II-4-5 Microscopie Electronique à Transmission Haute Résolution (MET-HR) (en collaboration avec François Weill, ICMCB - CREMEM - Talence)</i>	30



<i>II-4-6 Spectroscopie infrarouge (en collaboration avec Bernard Desbat, CBMN - Pessac ; Laurent Servant et Thierry Tassaing, ISM - Talence)</i>	30
<i>II-4-7 Microspectroscopie Raman (en collaboration avec Bernard Desbat CBMN - Pessac ; Laurent Servant et Michel Couzi, ISM - Talence)</i>	32
<i>II-4-8 Spectroscopie XPS (en collaboration avec Rémi Dédryvère et Danielle Gonbeau, IPREM/ECP - Pau)</i>	33
<i>Bibliographie du Chapitre II</i>	34
<b>CHAPITRE III</b>	<b>35</b>
ETUDE PRELIMINAIRE DE LA SYNTHÈSE DES MATERIAUX C-LiFePO <sub>4</sub> : EFFET DU RAPPORT NOMINAL Li/Fe SUR LES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES EN BATTERIES AU LITHIUM	35
<i>III-1 Synthèse</i>	36
<i>III-2 Analyses physico-chimiques</i>	37
<i>III-2-1 Caractérisation par Diffraction des Rayons X</i>	37
<i>III-2-2 Dosages chimiques</i>	39
<i>III-2-3 Dosages redox par spectroscopie Mössbauer</i>	40
<i>III-3 Mesures de conductivité électronique</i>	43
<i>III-4 Caractérisation électrochimique</i>	45
<i>III-5 Caractérisations morphologiques</i>	47
<i>III-6 Conclusions</i>	49
<i>Bibliographie du Chapitre III</i>	50
<b>CHAPITRE IV</b>	<b>51</b>
INFLUENCE DES CONDITIONS DES SYNTHÈSE SUR LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES, MORPHOLOGIQUES ET ELECTROCHIMIQUES DE MATERIAUX DE STRUCTURE OLIVINE LiFePO <sub>4</sub>	51
<i>IV-1 Synthèse des matériaux</i>	52
<i>IV-2 Caractérisations physico-chimiques</i>	53
<i>IV-2-1 Diffraction des rayons X</i>	53
<i>IV-2-2 Analyses chimiques</i>	53
<i>IV-2-3 Analyses par spectroscopie Mössbauer</i>	55
<i>IV-3 Caractérisations structurales : détermination de la distribution cationique</i>	58

<i>IV-3-1 Diffraction des rayons X</i>	58
<i>IV-3-2 Diffraction des neutrons</i>	62
IV-3-2-a Présence d'ions lithium dans le site du fer	62
IV-3-2-b Echange cationique entre les ions fer et lithium	62
<i>IV-4 Caractérisations magnétiques</i>	64
<i>IV-5 Mesures de conductivité électronique</i>	66
<i>IV-6 Caractérisations par spectroscopie infrarouge</i>	67
<i>IV-7 Caractérisation par spectroscopie Raman</i>	72
<i>IV-8 Caractérisations texturales</i>	80
<i>IV-8-1 Microscopie Electronique à Balayage</i>	80
<i>IV-8-2 Microscopie Electronique à Transmission</i>	80
<i>IV-8-3 Mesure de surface spécifique</i>	83
<i>IV-9 Caractérisations électrochimiques</i>	83
<i>IV-9-1 Cyclages continus à régime constant</i>	83
<i>IV-9-2 Cyclages électrochimiques avec variation du régime de cyclage</i>	86
IV-9-2-a Cyclage en puissance n°1	86
IV-9-2-b Cyclage en puissance n°2	88
<i>IV-10 Conclusions</i>	90
<i>Bibliographie du Chapitre IV</i>	92
<b>CHAPITRE V</b>	<b>95</b>
CARACTERISATION DU MATERIAUX $\text{LiFePO}_4$ AU COURS DU CYCLAGE ELECTROCHIMIQUE EN BATTERIES AU LITHIUM	95
<u>PARTIE A : Etude du mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium dans <math>\text{LiFePO}_4</math> au cours du cyclage électrochimique en batteries au lithium</u>	98
<i>A-V-1 Etude par diffraction des rayons X d'électrodes récupérées au cours du premier cycle électrochimique des cellules <math>\text{Li} \parallel \text{Fe}_{800\text{-fast}}</math></i>	98
<i>A-V-1-1 Etude par diffraction des rayons X</i>	98
<i>A-V-1-2 Etude structurale des matériaux obtenus au cours du premier cycle électrochimique.</i>	103
A-V-1-2-a Etude structurale des compositions " $\text{Li}_{0.39}\text{FePO}_4$ " et " $\text{Li}_{0.38}\text{FePO}_4$ " obtenues respectivement en charge et en décharge	104
A-V-1-2-b Etude structurale générale des différentes compositions obtenues en charge ou en décharge	107

<i>A-V-2 Etude par spectroscopie Mössbauer de matériaux C-“Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>” obtenus au cours de la première charge électrochimique des cellules Li    Fe<sub>800-fast</sub></i>	113
<i>A-V-3 Etude par spectroscopie XPS d'électrodes enduites récupérées au cours des premiers cycles électrochimiques des cellules Li    Fe<sub>575-fast</sub></i>	117
<i>A-V-3-1 Etude des matériaux initiaux (poudre et électrode enduite)</i>	117
<i>A-V-3-2 Etude des matériaux C-“Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>”</i>	120
<i>A-V-3-3 Etude de l'interface électrode / électrolyte par XPS</i>	123
<i>A-V-4 Etude par MET - HR de matériaux C-“Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>” récupérés à différents états de charge des cellules Li    Fe<sub>800-fast</sub></i>	127
<u>PARTIE B : étude de cyclages longue durée a température ambiante, 40°C et 60°C</u>	134
<i>B-V-1 Cyclages longue durée de cellules Li    C LiFePO<sub>4</sub> (Fe<sub>800-fast</sub>) à différentes températures</i>	134
<i>B-V-1-1 Cyclages longue durée à température ambiante (RT)</i>	134
<i>B-V-1-2 Cyclages longue durée à 40°C</i>	138
<i>B-V-1-3 Cyclages longue durée à 60°C</i>	139
<i>B-V-2 Etude par diffraction des rayons X des matériaux récupérés après des cyclages longue durée</i>	141
<i>B-V-2-1 Matériaux récupérés après un cyclage à température ambiante (RT)</i>	143
<i>B-V-2-2 Matériaux récupérés après un cyclage à 40°C</i>	146
<i>B-V-2-3 Matériaux récupérés après un cyclage à 60°C</i>	147
<u>PARTIE C : Conclusions</u>	150
<i>Bibliographie du Chapitre VI</i>	152

<b>CHAPITRE VI</b>	<b>155</b>
DESCRIPTION DU MECANISME “DOMINO-CASCADE” DESINTERCALATION / INTERCALATION DU LITHIUM DANS $\text{LiFePO}_4$	155
<i>Bibliographie du Chapitre VI</i>	163
<b>CHAPITRE VII</b>	<b>165</b>
CONCLUSION GENERALE	165
<i>Bibliographie du Chapitre VII</i>	168
<i>Liste des figures</i>	169
<i>Liste des tableaux</i>	175



# *Chapitre I*



# Chapitre I

## Introduction générale

---



---

<i>I-1 Généralités.....</i>	<i>1</i>
<i>I-2 Matériaux à structure lamellaire.....</i>	<i>2</i>
<i>I-3 Matériaux à charpente polyanionique.....</i>	<i>4</i>
<i>Bibliographie du Chapitre I.....</i>	<i>12</i>

---



---

### I-1 Généralités

La maîtrise de l'énergie, c'est-à-dire la production et le stockage d'énergies nouvelles et propres, est un des grands défis futurs pour pallier d'une part à l'épuisement des ressources naturelles et d'autre part à l'utilisation croissante de systèmes sollicitant un apport d'énergie électrique (appareils électroniques portables : micro-ordinateurs, téléphones, caméscopes, véhicules électriques et hybrides, ...). Ces différents marchés ont nécessité le développement de différents systèmes électrochimiques comme les piles à combustible, les super-condensateurs et bien sûr les batteries.

Depuis la découverte de la batterie acide - plomb par Gaston Planté (1859), d'autres batteries ont été développées comme la batterie nickel – cadmium fortement concurrencée depuis les années 1990 par la batterie nickel – métal hydrure (Ni-MH) et la batterie lithium - ion. Cette dernière présente une capacité massique plus importante avec une toxicité moindre. De plus, la batterie lithium – ion présente des énergies volumique et massique plus élevées ainsi qu'un taux d'autodécharge deux fois moindre que les batteries Ni-MH (cf. **Figure I-1**) [1,2].

Les batteries lithium – ion nous intéressent particulièrement, car elles délivrent une haute densité d'énergie, permettant une autonomie suffisante, pour une masse et un encombrement réduits, tout à fait adaptée aux attentes d'un marché en plein essor. La première batterie lithium – ion (LiCoO<sub>2</sub> / graphite) fut commercialisée par SONY en 1992 [3] et le marché n'a cessé de croître depuis cette première commercialisation. De quelques centaines de milliers en 1995, la production mondiale de batteries lithium – ion a atteint 500 millions en 2000 (à comparer avec les 1300 millions de batteries Ni-MH) puis 1700 millions



en 2005 [4,5]. En 2006, le Japon, premier producteur mondial, a produit à lui seul plus de 1200 millions de batteries lithium – ion par an [6,7].

Avant de présenter l'étude de  $\text{LiFePO}_4$  réalisée dans le cadre de cette thèse, ce premier chapitre donne une présentation générale et succincte des matériaux d'électrode positive pour batteries lithium – ion étudiés depuis le début des années 1980, en mettant l'accent sur les matériaux à charpente polyanionique.

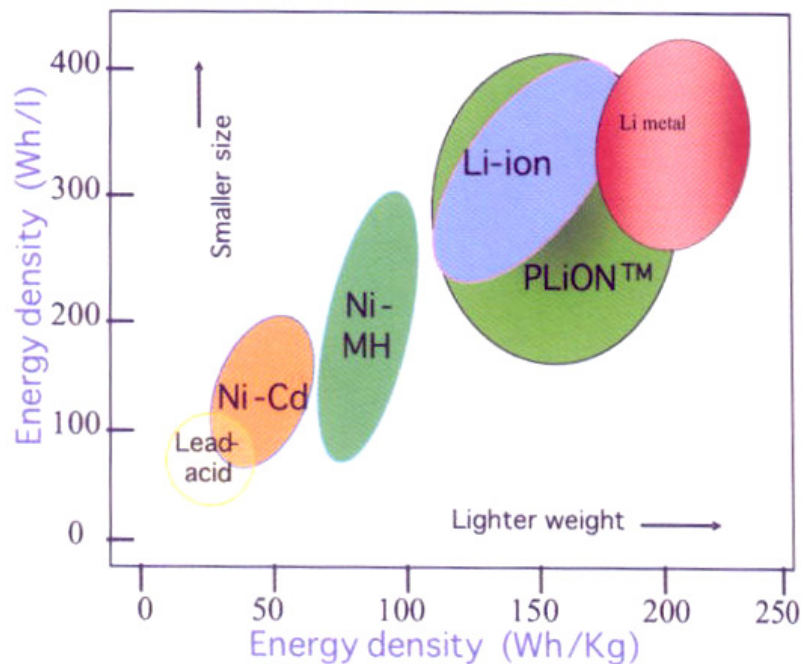


Figure I-1 : Comparaison des énergies volumiques et massiques de différents types de batteries rechargeables.

## I-2 Matériaux à structure lamellaire

Depuis l'émergence des batteries lithium et lithium-ion, plusieurs générations d'électrodes positives ont successivement fait leur apparition. Les études des années 80, reprenant l'idée des matériaux lamellaires ( $\text{TiS}_2$ ) développés par Whittingham [8] dans les années 70, se sont orientées vers les oxydes de type  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Co}$  [9] et  $\text{Ni}$  [10]).  $\text{LiCoO}_2$  est d'ailleurs commercialisé depuis plus de 15 ans, bien que la délithiation totale soit néfaste à la réversibilité du système et à la durée de vie. Il n'est en effet possible de désintercaler réversiblement que 0.5 moles d'ions lithium de  $\text{LiCoO}_2$ . Malgré des performances tout à fait satisfaisantes, les recherches se poursuivent dans le but de trouver un matériau d'électrode

positive moins cher et moins toxique que  $\text{LiCoO}_2$  et présentant de meilleures performances électrochimiques.

Des études ont également été menées sur d'autres oxydes de métaux de transition lithiés comme  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiFeO}_2$  et  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .  $\text{LiNiO}_2$  a été étudié le plus intensivement car il s'est avéré être le plus adapté à remplacer  $\text{LiCoO}_2$  grâce au faible coût du nickel par rapport au cobalt, à sa non toxicité, à son potentiel de fonctionnement et à sa capacité réversible plus élevés que ceux de  $\text{LiCoO}_2$ . Plusieurs problèmes ont néanmoins été mis en évidence. Il est difficile de synthétiser le matériau  $\text{LiNiO}_2$  stoechiométrique : il y a en effet la présence systématique d'une faible quantité d'ions nickel dans le site du lithium ( $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ ), ce qui est très néfaste aux propriétés électrochimiques [10,11]. De plus, le nickelate de lithium est très instable à l'état chargé : l'augmentation de la température induit en effet une transformation de la phase lamellaire en phase spinelle, puis en phase de type NaCl à plus haute température, cette transformation structurale se produisant avec un dégagement d'oxygène. L'oxygène ainsi libéré réagit exothermiquement avec les différents composants de l'électrolyte, provoquant une réaction d'emballement au sein de la cellule électrochimique. Pour ces différentes raisons,  $\text{LiNiO}_2$  n'a pas pu être commercialisé comme matériau d'électrode positive pour batteries lithium – ion [12,13].

Les composés lamellaires  $\text{LiMnO}_2$  (deux variétés structurales, l'une de symétrie orthorhombique et l'autre lamellaire de symétrie monoclinique) et  $\text{LiFeO}_2$  ont également été largement étudiés du fait de leur faible coût. Mais, les très faibles performances électrochimiques de  $\text{LiFeO}_2$  et la transformation de  $\text{LiMnO}_2$  en une phase de structure spinelle au cours du cyclage électrochimique [14-16], ont conduit à un abandon de ces recherches. D'autres matériaux de structure spinelle ont également été étudiés, comme  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  du fait de son faible coût et de sa non toxicité, mais ce matériau présente une dissolution du manganèse au cours du cyclage et donc une perte importante de capacité en cyclage [17-19]. Cependant, ce matériau est commercialisé pour de petites applications rechargeables.

Les recherches actuelles sur les oxydes lithiés de métaux de transition s'orientent vers des matériaux polysubstitués dérivant de  $\text{LiNiO}_2$ , de  $\text{LiCoO}_2$  ou de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Dans un premier temps, les études se sont orientées vers la substitution partielle du cobalt au nickel dans  $\text{LiNiO}_2$ . Celle-ci a effectivement permis de renforcer le caractère lamellaire de la structure en réduisant le taux d'ions nickel présents dans l'espace interfeuillet et d'améliorer les propriétés électrochimiques [20,21]. D'autres co-substitutions par des cations tels que le magnésium, le gallium ... ont été envisagées afin de réduire notamment la perte de capacité au cours du

cyclage électrochimique [22-24]. La substitution de l'aluminium [25,26], du titane [27] ou du manganèse [28,29] au nickel a quant à elle permis d'obtenir une nette amélioration de la stabilité thermique du matériau à l'état chargé. Ces résultats ont encouragé les bi-substitutions du nickel par les éléments précédemment cités pour améliorer simultanément la stabilité thermique à l'état chargé et les performances électrochimiques du nickelate de lithium. Les matériaux  $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Al})\text{O}_2$  [13,30-32] sont ceux qui ont finalement été retenus par l'industriel Saft comme matériaux d'électrode positive dans leurs batteries pour toutes leurs applications (spatiales, militaires, ...). Les matériaux appartenant au système ternaire  $\text{NiO} - \text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{LiCoO}_2$  [33-37] font actuellement l'objet d'intenses recherches. De la même manière, pour pallier la perte de capacité observée en cyclage pour  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  les spinelles substituées de type  $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Ti}, \text{Fe}, \dots$ ) sont largement étudiées [38-42]. Ces matériaux délivrent des tensions élevées et permettent ainsi d'obtenir des énergies massiques et volumiques très intéressantes. Cependant la réactivité à haut potentiel avec l'électrolyte requiert un revêtement de surface [43,44].

### I-3 Matériaux à charpente polyanionique

Les matériaux à charpente polyanionique présentent des structures tridimensionnelles constituées de tétraèdres  $\text{XO}_4^{n-}$  ( $\text{X} = \text{P}^{5+}, \text{Si}^{4+}, \text{Mo}^{6+}, \dots$ ) et de polyèdres  $\text{MO}_6$  ou  $\text{MO}_4$  ( $\text{M} =$  métal de transition). Par comparaison aux oxydes lamellaires, on peut dire qu'un anion  $\text{O}^{2-}$  est remplacé par un anion  $\text{XO}_4^{n-}$  dans une structure à charpente polyanionique.

Ces matériaux ont fait l'objet de plusieurs études grâce à leurs propriétés remarquables d'échange et de conduction ionique. Dans un premier temps, ce type de structure tridimensionnelle a été envisagé pour des applications comme électrolyte solide grâce à leur capacité à conduire rapidement les ions  $\text{Na}^+$ , comme cela a été le cas pour  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ , [45]. Ce matériau présente une structure NASICON (NATrium Super Ionic CONductor), apparentée à celle du phosphate  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  [46]. Ce phosphate, décrit dans les années 60 par Hagman et al., cristallise dans la symétrie trigonale et sa structure consiste en un réseau tridimensionnel de tétraèdres  $\text{PO}_4$  et d'octaèdres  $\text{ZrO}_6$  liés par les sommets. A l'intérieur de ce réseau 3D, de larges cavités, usuellement appelées sites M(1) et M(2), peuvent accueillir d'autres cations. Diverses propriétés (céramiques à faible coefficient de dilatation thermique, luminescence, ...) peuvent être obtenues pour ce type de matériaux NASICON grâce à la fois à la souplesse des compositions envisagées et à la structure particulière de ces matériaux.

L'intercalation / désintercalation réversible d'un ion mobile dans ce type de composés a été envisagée, et par conséquent leurs applications comme matériaux d'électrodes pour batteries au lithium. Au milieu des années 1980, les groupes de Delmas [47], Torardi [48] et Goodenough [49] ont envisagé l'intercalation réversible, de manière chimique ou électrochimique, d'un ion alcalin dans la structure polyanionique de  $\text{Fe}_2(\text{XO}_4)_3$  ( $\text{X} = \text{W}$  ou  $\text{Mo}$ ) ; ces études ont montré une bonne réversibilité du processus d'intercalation / désintercalation du lithium dans cette structure polyanionique, avec un potentiel de 3 V *vs.*  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , intéressant pour les applications électrochimiques. A partir du même concept, Manthiram et al. ont étudié l'insertion de lithium dans le composé  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  de structure NASICON, celle-ci se fait selon une réaction biphasée à un potentiel de 3.6 V *vs.*  $\text{Li}^+/\text{Li}$  [50]. Ces études ont permis de comprendre l'effet inductif de l'anion  $\text{XO}_4^{n-}$  dans ce type de structure polyanionique. En effet, dans ce type de matériaux à structure tridimensionnelle constituée d'octaèdres  $\text{MO}_6$  et de tétraèdres  $\text{XO}_4$  liés par les sommets, l'enchaînement X-O-M ( $\text{M} =$  métal de transition) existe et la nature de l'élément X a une influence sur le potentiel, via la covalence de la liaison X-O [50,51]. Lorsque la covalence de la liaison X-O augmente celle de la liaison M-O diminue, entraînant une diminution de la densité électronique autour du métal de transition et donc une plus grande affinité pour les électrons. Cela a pour conséquence une augmentation du potentiel du couple redox du métal de transition. Une classification a pu être établie par J. B. Goodenough [52] : dans une structure analogue, le potentiel du couple redox du métal de transition est, par exemple, plus élevé dans les matériaux phosphates que dans les matériaux sulfates. En effet, il existe un décalage de 0.8 V *vs.*  $\text{Li}^+/\text{Li}$  entre le potentiel du couple redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  dans  $\text{Li}_{3+x}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{Li}_{3+x}\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  [52].

Par la suite, de nombreuses études ont été menées sur les composés de structure NASICON et plus particulièrement, par les groupes de Goodenough, Delmas et Quarton [53-57], sur l'intercalation réversible de  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$  dans ces structures. Les premières études électrochimiques ont été menées au sein du laboratoire de Bordeaux sur les matériaux  $\text{A}_{1+x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$ ) [53,54]. Elles ont montré l'existence d'un plateau de potentiel, en bon accord avec la réaction biphasée mise en évidence par diffraction des rayons X, et la bonne réversibilité des réactions d'intercalation / désintercalation qui se produisent sans rupture de liaisons Ti-O ou P-O.

D'autres études ont été menées plus récemment pour obtenir des matériaux avec des performances électrochimiques plus attractives, on peut notamment citer le travail du groupe

de Masquelier qui a étudié plus spécifiquement les compositions  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{XO}_4)_3$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ ) [55,58,59], mais également des compositions présentant la coexistence du Ti et d'un autre élément de transition dans le site M (Fe ou Cr) [60]. Les travaux sur le matériau  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  ont surtout porté sur l'optimisation de la synthèse (co-précipitation, temps de broyage) en relation avec les propriétés électrochimiques, sur le même principe de ce qui est fait pour  $\text{LiFePO}_4$ ; ils ont donné des résultats intéressants [58]. Bien que présentant une bonne réversibilité du processus d'intercalation / désintercalation du lithium, le potentiel moyen de ce matériau n'est cependant que de 2.7 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Pour des applications à plus haut potentiel ( $> 4$  V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ), d'autres matériaux de structure NASICON ont été envisagés par les groupes de Masquelier et Nazar, comme  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  qui permet un fonctionnement entre 3.5 et 4.7 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  [59,61-63]. Son analogue monoclinique présente de bonnes performances électrochimiques à haut régime [64]. Cependant leur faible conductivité électronique demeure pour ces matériaux un inconvénient majeur pour des applications en batteries lithium-ion.

Depuis 1997 et les travaux de Goodenough et coll. [65], un nouveau matériau d'électrode positive à charpente polyanionique a montré de très bonnes performances électrochimiques, il s'agit du composé de structure olivine  $\text{LiFePO}_4$ . A l'origine, le terme olivine désignait les minéraux de la série  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$  dont les deux compositions extrêmes sont  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  et  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ . Par extension ce terme désigne aujourd'hui les minéraux de structure identique, ce qui inclut les composés de type  $\text{LiMPO}_4$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$ ).

La structure olivine de  $\text{LiFePO}_4$  peut se décrire par analogie avec la structure spinelle, elles sont en effet toutes deux caractérisées par la même formule chimique générale  $\text{AB}_2\text{O}_4$  où A et B occupent respectivement les sites tétraédriques et octaédriques d'un empilement d'atomes d'oxygène. La différence vient de l'empilement : cubique faces centrées pour la structure spinelle mais hexagonal compact distordu pour la structure olivine. Contrairement à la structure spinelle, dans la structure olivine les sites octaédriques sont occupés par deux types de cations ( $\text{M}^{2+}$  et  $\text{Li}^+$ ), ce qui permet d'établir un ordre entre ces deux cations [65]. La charpente est constituée par des octaèdres  $\text{MO}_6$  et des tétraèdres  $\text{PO}_4$  liés par des arêtes et des sommets. Cet empilement tridimensionnel délimite des tunnels dans les directions [010] et [001] où se trouvent les ions lithium en sites octaédriques. La structure orthorhombique de  $\text{LiFePO}_4$  est décrite dans le groupe d'espace  $\text{Pnma}$  (cf. **Figure I-2**). Tous les ions sont situés dans des positions particulières 4c sur le plan miroir, excepté le lithium qui est situé en position 4a (sur un centre d'inversion) et un des trois atomes d'oxygène qui est en position 8d.

L'atome métallique M est situé en site octaédrique distordu d'oxygène. Un octaèdre  $MO_6$  est lié à quatre autres octaèdres  $MO_6$  par partage de sommets, ce qui limite la conductivité électronique, mais également à cinq tétraèdres  $PO_4$  dont un par une arête. Les couches d'octaèdres forment ainsi des damiers dans le plan  $bc$ . Ces couches sont reliées par des tétraèdres  $PO_4$ , ces derniers jouent un rôle de piliers dans la structure. Les polyèdres de lithium  $LiO_6$  forment des chaînes selon l'axe  $b$  par partage d'arêtes dans le plan  $bc$ .

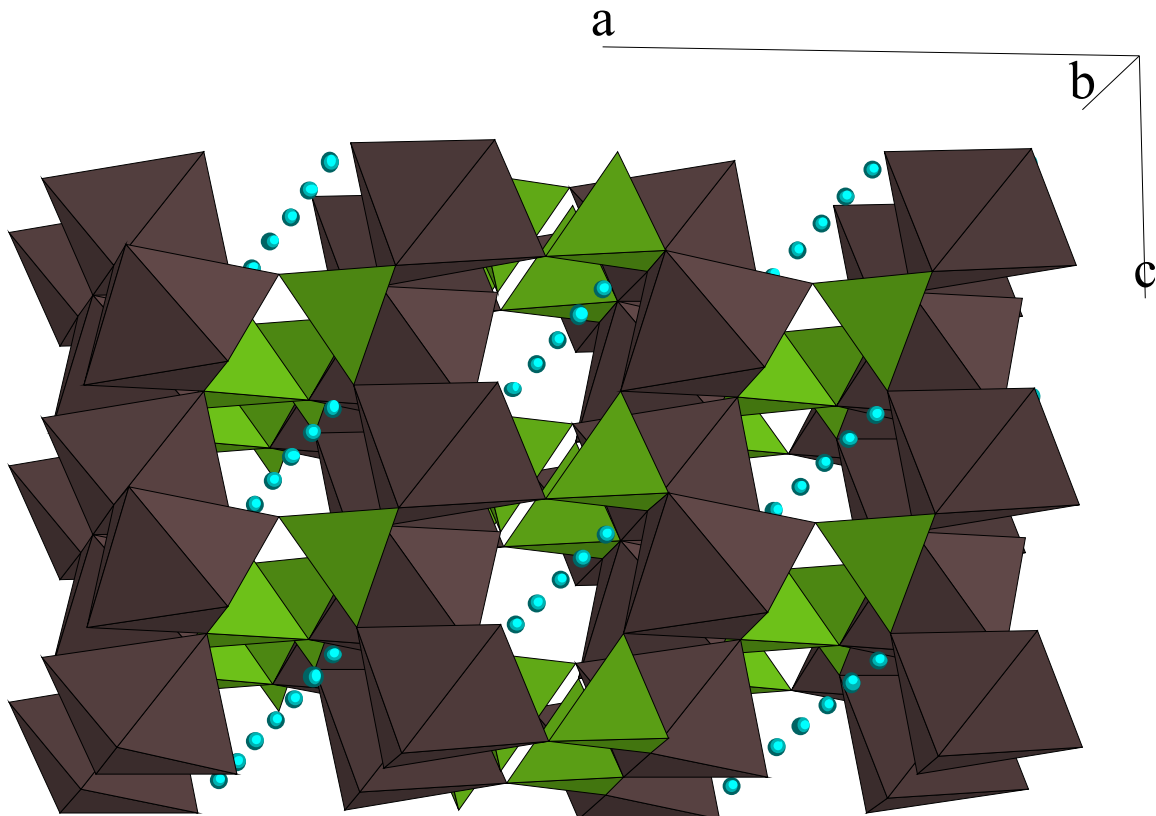


Figure I-2 : Vue en perspective de la structure olivine de  $LiFePO_4$  dans le plan  $ac$ , les ions lithium étant dans les tunnels parallèles à la direction  $b$  (octaèdres  $FeO_6$  représentés en marron, tétraèdres  $PO_4$  représentés en vert et atomes de lithium représentés en bleu).

Différentes études ont montré que le mode de synthèse, la morphologie des particules ainsi que la conductivité de  $LiFePO_4$  sont des facteurs très importants pour l'obtention de bonnes performances électrochimiques en batteries au lithium. Un matériau  $LiFePO_4$  optimisé peut délivrer une capacité réversible proche de la capacité théorique ( $\sim 170$  mAh/g) même à des régimes de cyclage élevé à température ambiante [66]. Pour obtenir de telles performances, différentes études ont été entreprises et ont permis une amélioration simultanée du transport ionique et électronique.

L'amélioration des propriétés de conduction est obtenue en partie en diminuant la taille des particules primaires (jusqu'à quelques dizaines de nanomètres) et en assurant une distribution homogène de taille de particules [67-70]. Le contact entre les particules est donc optimisé et il y a ainsi une diminution du libre parcours moyen du lithium. L'extraction du lithium mais également la circulation des électrons sont alors facilitées. Le groupe de Armand a le premier montré que l'amélioration des propriétés de transport électronique pouvait également se faire par l'ajout d'un agent conducteur à la surface des particules [71]. Plusieurs voies ont été envisagées : ajout de particules métalliques de cuivre ou d'argent [72] ou formation d'un revêtement de carbone [71,73-78]. Deux modes de synthèse ont été explorés pour élaborer le revêtement carboné et former ainsi un matériau C-LiFePO<sub>4</sub> :

- ajout et mélange intime du précurseur carboné avec le matériau LiFePO<sub>4</sub> après la synthèse [65,73,79,80],
- ajout d'un précurseur carboné par décomposition d'un composé organique : sucre [70,80,81], résorcinol [75,81] ou cellulose [66,82] ajoutés comme additifs en début de synthèse ou acétates / oxalates de fer ou de lithium utilisés comme précurseurs lors de la synthèse de LiFePO<sub>4</sub> [67,70,83,84].

Les différents résultats obtenus lors de l'étude menée par Chen et al. [80] montrent que l'ajout des précurseurs de carbone avant la synthèse et donc la formation du revêtement carboné en cours de synthèse est plus efficace. Le carbone permet ainsi d'augmenter les propriétés conductrices du matériau C-LiFePO<sub>4</sub>, mais également d'empêcher la coalescence des grains et d'obtenir des nanoparticules de taille homogène. Cependant, la teneur en carbone doit être choisie de telle sorte à favoriser une bonne capacité réversible tout en ne perdant pas en densité d'énergie volumique [75,80] ni en contact entre le matériau actif et l'électrolyte.

La désintercalation / intercalation du lithium se fait majoritairement selon un mécanisme biphasé entre la phase riche (LiFePO<sub>4</sub>) et la phase pauvre (FePO<sub>4</sub>) en lithium. Néanmoins deux domaines de solution-solide ont été observés par Yamada et al. [85] en début et fin de charge (décharge). Ce résultat est longtemps resté controversé, mais une étude récente menée par Meethong et al. [86] l'a confirmé. Le mécanisme de désintercalation du lithium est souvent décrit comme étant la croissance de FePO<sub>4</sub> au détriment de LiFePO<sub>4</sub> selon un procédé cœur-écorce [65,83]. Cependant les groupes de recherche de Richardson et Masquelier ont montré récemment que le modèle cœur-écorce ne permettait pas de décrire la réaction de désintercalation / intercalation du lithium de LiFePO<sub>4</sub>, ils ont proposé un

mécanisme impliquant la coexistence de domaines des deux phases dans une même particule, dont la proportion varie avec la composition de la phase désintercalée [87,88].

Dans la lignée de  $\text{LiFePO}_4$ , d'autres matériaux de structure olivine comme  $\text{LiMnPO}_4$  et  $\text{LiCoPO}_4$  ont été étudiés, l'intérêt étant d'augmenter le potentiel moyen du système qui serait respectivement de 4.1 et 4.8 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Les études de  $\text{LiCoPO}_4$  sont très limitées à cause du manque de stabilité à haut potentiel des électrolytes utilisés classiquement [89-97]. Les études de  $\text{LiMnPO}_4$  sont plus nombreuses mais malgré un potentiel intéressant pour une utilisation comme électrode positive pour batteries lithium - ion,  $\text{LiMnPO}_4$  présente de fortes différences avec  $\text{LiFePO}_4$  qui lui sont à ce jour très préjudiciables [98-103]. En effet,  $\text{LiMnPO}_4$  est un isolant électrique alors que  $\text{LiFePO}_4$  est un semi-conducteur [102]. De plus, ce composé au manganèse présente une cinétique de réaction très lente mais aussi une forte déformation du site octaédrique des ions manganèse due à l'effet Jahn-Teller [102] ainsi qu'une plus forte variation de volume entre les phases extrêmes (lithiée et non lithiée) par rapport à celle observée pour le composé au fer [100]. Néanmoins, des conditions de synthèse optimisées (particules de 140 - 160 nm) permettent d'atteindre une capacité proche de la valeur théorique à régime lent [99,100]. Un bon compromis entre les matériaux  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{LiMnPO}_4$  serait les matériaux mixtes fer / manganèse, c'est-à-dire  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ . Ils présenteraient l'avantage de combiner les bonnes propriétés électrochimiques (bonne cyclabilité et capacité réversible élevée) de  $\text{LiFePO}_4$  avec un potentiel plus élevé pour le manganèse ( $\sim 4.1$  V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) comparé à celui du fer ( $\sim 3.5$  V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) [100,104-114]. Yamada et al. ont montré que la composition  $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$  est celle qui présente les propriétés électrochimiques les plus intéressantes [106,107]. Durant cette thèse, les matériaux  $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$  ( $0 \leq y < 1$ ) ont également été étudiés mais ne sont pas intégrés à ce manuscrit, ces résultats feront l'objet d'une publication [115].

Les bonnes performances obtenues pour les matériaux de type olivine et plus spécialement pour  $\text{LiFePO}_4$  ont suscité un engouement pour d'autres matériaux polyanioniques de type phosphates comme  $\text{Fe}_{2-y}(\text{PO}_4)(\text{OH})$  (lipscombite) [116-118],  $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $0 \leq n \leq 2$ ) avec pour  $\text{FePO}_4$  une structure différente de celle obtenue après délithiation de  $\text{LiFePO}_4$  [119-126],  $\text{LiMPO}_4\text{F}$  [12,83,127] ou  $\text{LiVPO}_4\text{F}$  [128-130] ; les recherches s'orientent également vers les silicates, arsénates, ... [58,131-136]. Tous ces matériaux présentent l'avantage d'être plus sûrs que les matériaux d'électrode positive de type oxydes car ils mettent en jeu des couples redox avec de plus faibles degrés d'oxydation et sont caractérisés par des liaisons P-O très covalentes, ce qui prévient tout dégagement d'oxygène à haut potentiel.



LiFePO<sub>4</sub>, qui présente de nombreux avantages (faible coût, nocivité réduite pour l'environnement, stabilité thermique élevée, capacité réversible élevée, ...), a fait l'objet de nombreuses études et a aujourd'hui atteint une optimisation telle que sa commercialisation comme matériau d'électrode positive est engagée. La société PhosTech Lithium a en effet été créée dès 2002 et commercialise actuellement un matériau C-LiFePO<sub>4</sub> pour un usage en batteries lithium - ion. D'autres sociétés comme A123 et Valence Technology, Inc. (batterie Saphion) commercialisent des accumulateurs avec LiFePO<sub>4</sub> comme matériau d'électrode positive, en exploitant respectivement les études menées par Chiang et al. [137,138] et Barker et al. [139,140]. Des appareils multimédia et d'outillage fonctionnent déjà avec des batteries lithium - ion où LiFePO<sub>4</sub> est utilisé comme matériau d'électrode positive. D'autres consortiums se forment ou se sont formés pour étudier et peut être par la suite commercialiser des batteries de ce type pour des applications de plus grande taille comme des véhicules hybrides.

Cette thèse, co-financée par le CEA de Grenoble, a été entreprise pour permettre de mieux comprendre les propriétés structurales, physico-chimiques et électrochimiques de matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> optimisés, dont le mode de synthèse a été mis en place par le CEA. Cette étude s'est poursuivie dans le cadre d'un projet PREDIT financé par l'ADEME et nommé "PVE – Petit Véhicule Electrique", auquel j'ai pris part. Saft (Bordeaux) intervient notamment dans le test des matériaux LiFePO<sub>4</sub> développés dans le cadre du PVE comme matériaux d'électrode positive pour des accumulateurs lithium-ion prototypes.

*Après cette brève introduction sur les matériaux d'électrode positive et plus particulièrement les matériaux à charpente polyanionique étudiés actuellement, ce manuscrit présente les travaux menés pendant ma thèse sur le système LiFePO<sub>4</sub> de structure olivine. En effet, ce système polyanionique est celui qui présente les performances électrochimiques les plus intéressantes et les plus proches de la théorie lorsqu'il est synthétisé dans des conditions optimales. Dans ce contexte, les recherches menées au CEA ont permis d'obtenir des matériaux LiFePO<sub>4</sub> performants en batteries au lithium.*

*Le but de ce travail était donc de relier les propriétés structurales et physico-chimiques de ces matériaux LiFePO<sub>4</sub> avec un revêtement carboné à leurs performances électrochimiques, afin de déterminer quel(s) facteur(s) joue(nt) un rôle clef à l'obtention de propriétés optimales pour LiFePO<sub>4</sub> en tant qu'électrode positive pour batteries au lithium.*

*Ce mémoire s'articule en quatre parties :*

- *dans un premier temps, nous étudierons l'influence de la stoechiométrie sur les propriétés structurales, physico-chimiques et électrochimiques des matériaux C-LiFePO<sub>4</sub>.*
- *dans un second temps, les caractérisations structurales (DRX, DN), physico-chimiques (Mössbauer, SQUID, ...), morphologiques ainsi que la caractérisation du revêtement carboné (conductivité électronique, spectroscopie Raman) seront présentées pour une série de matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> synthétisés avec différents traitements thermiques et différentes températures de synthèse. Ce chapitre présentera pour finir l'étude de l'influence des conditions de synthèse sur les propriétés électrochimiques.*
- *les matériaux désintercalés de type C-“Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>” seront étudiés par DRX, MET-HR, spectroscopie Mössbauer et XPS. Cette étude permettra de décrire le mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium dans ce type de matériaux. Ce chapitre mettra aussi l'accent sur une étude électrochimique longue durée à différentes températures.*
- *le chapitre VI reviendra plus en détail sur le mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium dans LiFePO<sub>4</sub>.*

**Bibliographie du Chapitre I**

- 1 A. De Guibert, *L'actualité chimique*, 3 (1998), 15-17.
- 2 M. B. Armand, in *Materials for advanced Batteries* edited by D. W. Murphy, J. Broad Lead and B. C. H. Steele (Plenum Press, New York, 1980), p. 145-161.
- 3 *JEC Batt. Newsletter*, 2 (1994), 31.
- 4 M. Broussely, *L'actualité chimique*, 1-2 (1994), 25.
- 5 H. Takeshita, in *8th International Seminar & Exhibit on Primary & Secondary Batteries*, Fort Lauderdale, Florida (USA), 2001).
- 6 *ITE EXpress News*, (2005).
- 7 [http://www.bulletins-electroniques.com/rapports/smm06\\_061.htm](http://www.bulletins-electroniques.com/rapports/smm06_061.htm), (2006).
- 8 B. G. Silbernagel, M. S. Whittingham, *Mat. Res. Bull.*, 11 (1976), 29-36.
- 9 K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Materials Research Bulletin*, 15 (1980), 783-789.
- 10 R. Kanno, H. Kubo, Y. Kawamoto, T. Kamiyama, F. Izumi, Y. Takeda, M. Takano, *Journal of Solid State Chemistry*, 110 (1994), 216-225.
- 11 A. Rougier, P. Gravereau, C. Delmas, *Journal of the Electrochemical Society*, 143 (1996), 1168-1174.
- 12 J. R. Dahn, E. W. Fuller, M. Obrovac, U. Von Sacken, *Solid State Ionics*, 69 (1994), 265-270.
- 13 M. Guilmard, L. Croguennec, D. Denux, C. Delmas, *Chemistry of Materials*, 15 (2003), 4476-4483.
- 14 T. Ohzuku, A. Ueda, T. Hirai, *Chemistry Express*, 7 (1992), 193-196.
- 15 M. M. Thackeray, P. J. Johnson, L. A. De Picciotto, P. G. Bruce, J. B. Goodenough, *Materials Research Bulletin*, 19 (1984), 179.
- 16 L. Croguennec, P. Deniard, R. Brec, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997), 3323-3330.
- 17 J. M. Tarascon, D. Guyomard, *Electrochimica Acta*, 38 (1993), 1221-1231.
- 18 T. Takada, H. Hayakawa, H. Enoki, E. Akiba, H. Slegel, I. Davidson, J. Murray, *Journal of Power Sources*, 82 (1999), 505-509.
- 19 J. M. Tarascon, E. Wang, F. K. Shokoohi, W. R. McKinnon, S. Colson, *Journal of the Electrochemical Society*, 138 (1999), 2859.
- 20 C. Delmas, I. Saadoune, A. Rougier, *Journal of Power Sources*, 43-44 (1993), 595-602.
- 21 E. Zhecheva, R. Stoyanova, *Solid State Ionics*, 66 (1993), 143-149.
- 22 C. Poullierie, F. Pertion, P. Biensan, J. P. Pérès, M. Broussely, C. Delmas, *Journal of Power Sources*, 96 (2001), 293.
- 23 Y. Nishida, K. Nakane, T. Satoh, *Journal of Power Sources*, 68 (1997), 561-564.
- 24 T. Ohzuku, T. Yanagawa, M. Kouguchi, A. Ueda, *Journal of Power Sources*, 68 (1997), 131-134.
- 25 T. Ohzuku, A. Ueda, M. Kouguchi, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995), 4033-4039.
- 26 H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai, J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997), 3117-3125.
- 27 T. Ohzuku, Y. Makimura, *Chem. Lett.*, (2001), 744.
- 28 S. H. Chang, S. Kang, S. Song, J. Yoon, J. Choy, *Solid State Ionics*, 86-88 (1996), 171-175.
- 29 Y. Koyama, N. Yabuuchi, I. Tanaka, H. Adachi, T. Ohzuku, *Journal of the Electrochemical Society*, 151 (2004), A1545-A1551.
- 30 M. Guilmard, L. Croguennec, C. Delmas, *Chemistry of Materials*, 15 (2003), 4484-4493.

- 31 Y. K. Lin, C. H. Lu, H. C. Wu, M. H. Yang, *Journal Of Power Sources*, 146 (1-2) Special Iss. SI (2005), 594-597.
- 32 D. C. Li, Y. Sasaki, K. Kobayakawa, Y. Sato, *Journal Of Power Sources*, 157 (2006), 488-493.
- 33 N. Tran, L. Croguennec, C. Labrugère, C. Jordy, P. Biensan, C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, 153 (2006), A261 -A269.
- 34 N. Tran, PhD thesis (2005), University Bordeaux I
- 35 M. G. Kim, H. J. Shin, J. H. Kim, S. H. Park, Y. K. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005), A1320-A1328.
- 36 B. J. Hwang, Y. W. Tsai, D. Carlier, G. Ceder, *Chemistry of Materials*, 15 (2003), 3676-3682.
- 37 T. H. Cho, S. M. Park, M. Yoshio, T. Hirai, Y. Hideshima, *J. Power Sources*, 142 (2005), 306-312.
- 38 C. Sigala, D. Guyomard, A. Verbaere, Y. Piffard, M. Tournoux, *Solid State Ionics*, 81 (1995), 167.
- 39 T. Ohzuku, S. Takeda, M. Iwanaga, *Journal of Power Sources*, 82 (1999), 90-94.
- 40 H. J. Choi, K. M. Lee, J. G. Lee, *Journal of Power Sources*, 103 (2001), 154-159.
- 41 K. Suryakala, G. P. Kalaignan, T. Vasudevan, *Materials Chemistry and Physics*, 104 (2007), 479-482.
- 42 W. Choi, A. Manthiram, *Journal of the Electrochemical Society*, 154 (7) (2007), A614-A618.
- 43 J. Cho, G. B. Kim, H. S. Lim, C. S. Kim, S. I. Yoo, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2 (1999), 607-609.
- 44 Y. K. Sun, K. J. Hong, J. Prakash, K. Amine, *Electrochemistry Communications*, 4 (2002), 344-348.
- 45 J. B. Goodenough, H. Y. P. Hong, J. A. Kafalas, *Materials Research Bulletin*, 11 (1976), 203.
- 46 L. O. Hagman, P. Kierkegaard, *Acta Chemica Scandinavica*, 22 (1968), 1822.
- 47 A. Nadiri, C. Delmas, R. Salmon, P. Hagenmuller, *Revue de Chimie minérale (N° spécial Chimie Douce)*, 21 (1984), 537.
- 48 W. M. Reiff, J. H. Zhang, C. C. Torardi, *Journal of Solid State Chemistry*, 62 (1986), 231.
- 49 A. Manthiram, J. B. Goodenough, *Journal of Solid State Chemistry*, 71 (1987), 349.
- 50 A. Manthiram, J. B. Goodenough, *Journal of Power Sources*, 26 (1989), 403.
- 51 A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, J. B. Goodenough, *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (1997), 2581.
- 52 J. B. Goodenough, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 311 (1998), 1.
- 53 A. Nadiri, C. Delmas, *C.R. Acad. Sci.*, C304 (1987), 415.
- 54 C. Delmas, F. Cherkaoui, A. Nadiri, P. Hagenmuller, *Materials Research Bulletin*, 22 (1987), 631.
- 55 C. Masquelier, A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *Journal of Solid State Chemistry*, 135 (1998), 228.
- 56 K. S. Nanjundaswamy, A. K. Padhi, J. B. Goodenough, S. Okada, H. Ohtsuka, H. Arai, J. Yamaki, *Solid State Ionics*, 92 (1996), 1.
- 57 O. Tillement, J. Angenault, J. C. Couturier, M. Quarton, *Solid State Ionics*, 53-56 (1992), 391.
- 58 M. Morcrette, C. Wurm, C. Masquelier, *Solid State Sciences*, 4 (2002), 239-246.
- 59 S. Patoux, C. Wurm, M. Morcrette, G. Rousse, C. Masquelier, *Journal Of Power Sources*, 119 Special Iss. SI (2003), 278-284.

- 60 S. Patoux, G. Rouse, J. B. Leriche, C. Masquelier, *Chemistry of Materials*, 15 (2003), 2084-2093.
- 61 M. Morcrette, Y. Chabre, G. Vaughan, G. Amatucci, J. B. Leriche, S. Patoux, C. Masquelier, J. M. Tarascon, *Electrochimica Acta*, 47 (2002), 3137-3149.
- 62 J. Gaubicher, C. Wurm, G. Goward, C. Masquelier, L. Nazar, *Chemistry of Materials*, 12 (2000), 3240.
- 63 S. C. Yin, P. S. Strobel, H. Grondy, L. F. Nazar, *Chemistry of Materials*, 16 (2004), 1456-1465.
- 64 H. Huang, S. C. Yin, T. Kerr, N. Taylor, L. F. Nazar, *Advanced Materials*, 14 (2002), 1525-1528,1519.
- 65 A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (1997), 1188.
- 66 S. Franger, C. Bourbon, F. Le Cras, *Journal of the Electrochemical Society*, 151 (2004), A1024-A1027.
- 67 A. Yamada, S. C. Chung, K. Hinokuma, *Journal of the Electrochemical Society*, 148 (2001), A224.
- 68 C. Delacourt, P. Poizot, S. Levasseur, C. Masquelier, *Electrochemical And Solid State Letters*, 9 (7) (2006), A352-A355.
- 69 G. Arnold, J. Garche, R. Hemmer, S. Strobele, C. Vogler, A. Wohlfahrt Mehrens, *Journal Of Power Sources*, 119 Special Iss. SI (2003), 247-251.
- 70 S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, H. Rouault, *Journal Of Power Sources*, 119 Special Iss. SI (2003), 252-257.
- 71 N. Ravet, S. Besner, M. Simoneau, A. Vallee, M. Armand, J. F. Magnan, (Hydro Québec, CA, 2002), Vol. EP1049182 p. 22
- 72 F. Croce, A. D. Epifanio, J. Hassoun, A. Deptula, T. Olczac, B. Scrosati, *Electrochemical And Solid State Letters*, 5 (2002), A47-A50.
- 73 N. Ravet, Y. Chouinard, J. F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier, M. Armand, *Journal Of Power Sources*, 97-8 Special Iss. SI (2001), 503-507.
- 74 S. L. Bewlay, K. Konstantinov, G. X. Wang, S. X. Dou, H. K. Liu, *Materials Letters*, 58 (2004), 1788-1791.
- 75 H. Huang, S.-C. Yin, L. F. Nazar, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4 (2001), A170.
- 76 A. Ait Salah, A. Mauger, K. Zaghib, J. B. Goodenough, N. Ravet, M. Gauthier, F. Gendron, C. M. Julien, *Journal Of The Electrochemical Society*, 153 (9) (2006), A1692-A1701.
- 77 K. Dokko, S. Koizumi, K. Kanamura, *Chemistry Letters*, 35 (2006), 338-339.
- 78 C. Benoit, C. Bourbon, P. Berthet, S. Franger, *Journal Of Physics And Chemistry Of Solids*, 67 (5-6) Special Iss. SI (2006), 1265-1269.
- 79 R. Dominko, M. Gaberscek, J. Drogenik, M. Bele, J. Jamnik, *Electrochimica Acta*, 48 (2003), 3709-3716.
- 80 Z. H. Chen, J. R. Dahn, *Journal Of The Electrochemical Society*, 149 (2002), A1184-A1189.
- 81 S. F. Yang, P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham, *Electrochemistry Communications*, 3 (2001), 505-508.
- 82 S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, H. Rouault, *Electrochemical And Solid State Letters*, 5 (2002), A231-A233.
- 83 A. S. Andersson, B. Kalska, L. Haggstrom, J. O. Thomas, *Solid State Ionics*, 130 (2000), 41-52.
- 84 S. A. Needham, A. Calka, G. X. Wang, A. Mosbah, H. K. Liu, *Electrochemistry Communications*, 8 (2006), 434-438.

- 85 A. Yamada, M. Yonemura, Y. Takei, N. Sonoyama, R. Kanno, *Electrochemical And Solid State Letters*, 8 (1) (2005), A55-A58.
- 86 N. Meethong, H. Y. S. Huang, W. C. Carter, Y. M. Chiang, *Electrochemical and Solid State Letters*, 10 (5) (2007), A134-A138.
- 87 L. Laffont, C. Delacourt, P. Gibot, M.Y. Wu, P. Kooyman, C. Masquelier, J.M. Tarascon, *Chem. Mater.*, 18 (2006), 5520.
- 88 G. Y. Chen, X. Y. Song, T. J. Richardson, *Electrochemical And Solid State Letters*, 9 (6) (2006), A295-A298.
- 89 K. Amine, H. Yasuda, M. Yamachi, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 3 (2000), 178.
- 90 J. M. Lloris, C. P. Vicente, J. L. Tirado, *Electrochemical And Solid State Letters*, 5 (2002), A234-A237.
- 91 N. N. Bramnik, K. G. Bramnik, C. Baehtz, H. Ehrenberg, *Journal Of Power Sources*, 145 (2005), 74-81.
- 92 M. E. Rabanal, M. C. Gutierrez, F. Garcia Alvarado, E. C. Gonzalo, M. E. Arroyo de Dompablo, *Journal Of Power Sources*, 160 (2006), 523-528.
- 93 S. Okada, S. Sawa, M. Egashira, J.-I. Yamaki, M. Tabuchi, H. Kageyama, T. Konishi, A. Yoshino, *Journal of Power Sources*, 97-98 (2001), 430.
- 94 J. Wolfenstine, U. Lee, B. Poese, J. L. Allen, *Journal Of Power Sources*, 144 (2005), 226-230.
- 95 M. Nakayama, S. Goto, Y. Uchimoto, M. Wakihara, Y. Kitajima, *Chemistry of Materials*, 16 (2004), 3399-3401.
- 96 N. N. Bramnik, K. G. Bramnik, T. Buhrmester, C. Baehtz, H. Ehrenberg, H. Fuess, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 8 (2004), 558-564.
- 97 N. N. Bramnik, K. Nikolowski, C. Baehtz, K. G. Bramnik, H. Ehrenberg, *Chemistry of Materials*, 19 (2007), 908-915.
- 98 C. Delacourt, C. Wurm, P. Reale, M. Morcrette, C. Masquelier, *Solid State Ionics*, 173 (2004), 113-118.
- 99 N. H. Kwon, T. Drezen, I. Exnar, I. Teerlinck, M. Isono, M. Graetzel, *Electrochemical And Solid State Letters*, 9 (6) (2006), A277-A280.
- 100 M. Yonemura, A. Yamada, Y. Takei, N. Sonoyama, R. Kanno, *Journal Of The Electrochemical Society*, 151 (9) (2004), A1352-A1356.
- 101 G. H. Li, H. Azuma, M. Tohda, *Electrochemical And Solid State Letters*, 5 (2002), A135-A137.
- 102 A. Yamada, M. Hosoya, S. C. Chung, Y. Kudo, K. Hinokuma, K. Y. Liu, Y. Nishi, *Journal Of Power Sources*, 119 Special Iss. SI (2003), 232-238.
- 103 C. Delacourt, L. Laffont, R. Bouchet, C. Wurm, J. B. Leriche, M. Morcrette, J. M. Tarascon, C. Masquelier, *Journal Of The Electrochemical Society*, 152 (5) (2005), A913-A921.
- 104 J. Molenda, W. Ojczyk, K. Swierczek, W. Zajac, F. Krok, J. Dygas, R. S. Liu, *Solid State Ionics*, 177 (2006), 2617-2624.
- 105 A. Yamada, S.-C. Chung, *Journal of the Electrochemical Society*, 148 (2001), A960.
- 106 A. Yamada, Y. Kudo, K.-Y. Liu, *Journal of the Electrochemical Society*, 148 (2001), A747.
- 107 A. Yamada, Y. Kudo, K.-Y. Liu, *Journal of the Electrochemical Society*, 148 (2001), A1153.
- 108 A. Yamada, Y. Takei, H. Koizumi, N. Sonoyama, R. Kanno, *Applied Physics Letters*, 87 (2005), NIL\_548-NIL\_550.
- 109 A. Yamada, Y. Takei, H. Koizumi, N. Sonoyama, R. Kanno, K. Itoh, M. Yonemura, T. Kamiyama, *Chemistry Of Materials*, 18 (2006), 804-813.

- 110 A. Mauger, A. Ait-Salah, F. Gendron, M. Massot, K. Zaghib, C. Julien, in 210th ECS Meeting (abstract 186, Cancun, Mexico, 2006).
- 111 J. Yao, S. Bewlay, K. Konstantionv, V. A. Drozd, R. S. Liu, X. L. Wang, H. K. Liu, G. X. Wang, *Journal Of Alloys And Compounds*, 425 (2006), 362-366.
- 112 G. H. Li, Y. Kudo, K. Y. Liu, H. Azuma, M. Tohda, *Journal of the Electrochemical Society*, 149 (2002), A1414-A1418.
- 113 G. H. Li, H. Azuma, M. Tohda, *Journal of the Electrochemical Society*, 149 (2002), A743-A747.
- 114 N. N. Bramnik, K. G. Bramnik, K. Nikolowski, M. Hinterstein, C. Baehtz, H. Ehrenberg, *Electrochemical And Solid State Letters*, 8 (8) (2005), A379-A381.
- 115 M. Maccario, L. Croguennec, A. Wattiaux, F. Le Cras, C. Delmas, to be submitted.
- 116 M. Dolle, S. Patoux, T. J. Richardson, *Journal Of Power Sources*, 144 (2005), 208-213.
- 117 M. S. Whittingham, Y. N. Song, S. Lutta, P. Y. Zavalij, N. A. Chernova, *Journal Of Materials Chemistry*, 15 (33) (2005), 3362-3379.
- 118 Y. N. Song, P. Y. Zavalij, N. A. Chernova, M. S. Whittingham, *Chemistry Of Materials*, 17 (2005), 1139-1147.
- 119 S. F. Yang, Y. N. Song, P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham, *Electrochemistry Communications*, 4 (2002), 239-244.
- 120 C. Masquelier, P. Reale, C. Wurm, M. Morcrette, L. Dupont, D. Larcher, *Journal Of The Electrochemical Society*, 149 (2002), A1037-A1044.
- 121 Y. N. Song, P. Y. Zavalij, M. Suzuki, M. S. Whittingham, *Inorganic Chemistry*, 41 (2002), 5778-5786.
- 122 Y. N. Song, S. F. Yang, P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham, *Materials Research Bulletin*, 37 (2002), 1249-1257.
- 123 K. Zaghib, C. M. Julien, *Journal Of Power Sources*, 142 (2005), 279-284.
- 124 R. G. Iyer, C. Delacourt, C. Masquelier, J. M. Tarascon, A. Navrotsky, *Electrochemical And Solid State Letters*, 9 (2) (2006), A46-A48.
- 125 E. M. Bauer, C. Bellitto, G. Righini, M. Pasquali, A. Dell' Era, P. P. Prosini, *Journal Of Power Sources*, 146 (1-2) Special Iss. SI (2005), 544-549.
- 126 F. Croce, D. E. A. P. Reale, L. Settini, B. Scrosati, *Journal Of The Electrochemical Society*, 150 (2003), A576-A581.
- 127 S. Okada, M. Ueno, Y. Uebou, J. Yamaki, *Journal Of Power Sources*, 146 (1-2) Special Iss. SI (2005), 565-569.
- 128 J. Barker, R. K. B. Gover, P. Burns, A. Bryan, M. Y. Saidi, J. L. Swoyer, *Journal Of Power Sources*, 146 (1-2) Special Iss. SI (2005), 516-520.
- 129 R. K. B. Gover, P. Burns, A. Bryan, M. Y. Saidi, J. L. Swoyer, J. Barker, *Solid State Ionics*, 177 (2006), 2635-2638.
- 130 J. Barker, M. Y. Saidi, J. L. Swoyer, *Journal of the Electrochemical Society*, 150 (2003), A1394-A1398.
- 131 M. E. Arroyo de Dompablo, U. Amador, M. Alvarez, J. M. Gallardo, F. Garcia Alvarado, *Solid State Ionics*, 177 (2006), 2625-2628.
- 132 A. Nyten, A. Abouimrane, M. Armand, T. Gustafsson, J. O. Thomas, *Electrochemistry Communications*, 7 (2005), 156-160.
- 133 R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek, A. Meden, M. Remskar, J. Jamnik, *Electrochemistry Communications*, 8 (2006), 217-222.
- 134 K. Zaghib, A. A. Salah, N. Ravet, A. Mauger, F. Gendron, C. M. Julien, *Journal Of Power Sources*, 160 (2) Special Iss. SI (2006), 1381-1386.
- 135 A. Nyten, S. Kamali, L. Haggstrom, T. Gustafsson, J. O. Thomas, *Journal Of Materials Chemistry*, 16 (23) (2006), 2266-2272.

- 136 Z. L. Gong, Y. X. Li, Y. Yang, *Electrochemical and Solid State Letters*, 9 (12) (2006), A542-A544.
- 137 S. Y. Chung, J. T. Bloking, Y. M. Chiang, *Nature Materials*, 1 (2002), 123-128.
- 138 A. Hunt, W. Y. Ching, Y. M. Chiang, A. Moewes, *Physical Review B*, 7320 (2006), NIL\_225-NIL\_234.
- 139 J. Barker, Y. Saidi, J. Swoyer, (Valence technology, Inc., US, 2003), p. 40 pp.
- 140 J. Barker, Y. Saidi, J. Swoyer, (Valence Technology, Inc. , 2002), p. 40 pp.





# *Chapitre II*



## Chapitre II

### Méthodes et Techniques Expérimentales

---

---

<i>II-1 Dosages</i> .....	19
<i>II-2 Caractérisations structurales</i> .....	21
<i>II-3 Caractérisations électrochimiques</i> .....	25
<i>II-4 Caractérisations physico-chimiques et texturales</i> .....	29
<i>Bibliographie du Chapitre II</i> .....	34

---

---

#### II-1 Dosages

##### *II-1-1 Dosages chimiques*

Les teneurs en ions Li, Fe et P présentes dans les matériaux étudiés ont été déterminées par ICP (Inductively Coupled Plasma). La mise en solution se fait dans l'eau régale. L'incertitude relative est de 2 à 3 % sur la masse initialement pesée. Le carbone a lui été transformé en CO<sub>2</sub> par traitement thermique à haute température sous O<sub>2</sub>, puis sa teneur a été déterminée par spectroscopie infrarouge. L'incertitude sur le taux de carbone est de ± 0.2 %. Les analyses ont été réalisées par le Service Commun d'analyse du CNRS de Vernaison.

##### *II-1-2 Analyses par Spectroscopie Mössbauer (en collaboration avec Alain Wattiaux, ICMCB)*

Le spectromètre en transmission utilisé est de type HALDER à accélération constante mettant en œuvre une source de <sup>57</sup>Co (matrice de Rhodium). Les échantillons, finement broyés, contiennent en moyenne 10 mg de fer par cm<sup>2</sup>. Pour ces concentrations, les effets d'élargissement des raies dus à des phénomènes de saturation peuvent être négligés. Les spectres ont été enregistrés à 293 K. Deux modes de préparation ont été utilisés selon la nature des matériaux : les poudres initiales de type C-LiFePO<sub>4</sub> ont été pastillées, tandis que les matériaux désintercalés C-“Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>” ont été préparés en boîte à gants sous argon et introduits dans un porte-échantillon étanche permettant de les préserver de l'atmosphère extérieure lors de l'acquisition du spectre Mössbauer.

Les paramètres hyperfins (déplacement isomérique ou chimique ( $\delta$  en  $\text{mm.s}^{-1}$ ), l'éclatement quadrupolaire ( $\Delta$  en  $\text{mm.s}^{-1}$ )) déduits de l'affinement des spectres expérimentaux nous renseignent sur l'environnement et la structure électronique de l'atome sonde.

- Le déplacement isomérique ( $\delta$ ) est proportionnel à la densité électronique au niveau du noyau entre la source et l'absorbeur mais également à la variation relative  $\Delta R/R$  ( $R$  = rayon nucléaire) au noyau nucléaire entre l'état excité et l'état fondamental. Sa valeur renseigne sur la structure électronique de l'atome de fer, à savoir sur son état de valence, sa coordinence, sa covalence et son état de spin. Dans tout ce travail, les déplacements isomériques ont été rapportés au fer  $\alpha$  à 293 K.
- L'éclatement quadrupolaire ( $\Delta$ ) (couplage quadrupolaire) représente l'interaction entre le moment quadrupolaire du noyau étudié dans l'état excité et le gradient de champ électrique dû à la distribution asymétrique des charges électriques qui l'entourent. Ce paramètre renseigne sur la déformation du site. Il est à noter que le gradient de champ électrique dépend de deux contributions, l'une provenant des électrons de valence du noyau étudié (contribution électronique) et la seconde prenant en compte l'influence des ions entourant le noyau sonde (contribution du réseau). Ainsi, pour le noyau de fer trivalent ( $3d^5$ ) en configuration spin fort (HS) situé dans un octaèdre idéal, la couche à demi remplie symétrique ne contribue pas à l'effet quadrupolaire. Dans ce cas, seule la contribution des proches voisins externes intervient. Les valeurs observées sont généralement inférieures ou voisines de  $1 \text{ mm.s}^{-1}$ . La valeur de  $\Delta$  nous renseigne alors sur la déformation du site liée aux proches voisins. En revanche dans le cas du fer divalent ( $3d^6 4s^0$ ), il est nécessaire de tenir compte des deux contributions (électronique et de réseau). Généralement, les valeurs de  $\Delta$  peuvent être assez élevées jusqu'à 3 à 4  $\text{mm.s}^{-1}$ , liées à une contribution électronique interne très forte (1 électron supplémentaire).
- Hormis les paramètres hyperfins, la largeur à mi-hauteur ( $\Gamma$  en  $\text{mm.s}^{-1}$ ) et/ou la forme de la raie peuvent nous renseigner sur des phénomènes de distributions d'éclatements quadrupolaires.

Deux méthodes d'affinement ont été utilisées lors de ce travail pour déterminer les paramètres hyperfins des divers sites de fer en présence au sein des composés étudiés.

Une première méthode de calcul permet d'ajuster les spectres à l'aide de raies de profil Lorentzien. A partir de ce calcul, la position, l'amplitude et la largeur de chaque raie ont été

affinées. Cet affinement permet de déduire les paramètres hyperfins des différents sites du fer présents au sein du composé.

Un second mode de calcul permet de dépouiller les spectres en termes de distributions d'éclatements quadrupolaires  $P(\Delta)$  par la méthode de Hesse et Rubartsch [1]. Cette méthode est souvent utilisée pour des composés désordonnés pour lesquels une large distribution d'environnements possibles existe. Ceci se traduit sur le spectre expérimental par des raies de largeur importante et de forme pouvant s'écarter du profil Lorentzien. Pour ce calcul, la valeur de la largeur de la raie à mi-hauteur  $\Gamma$  est fixée entre 0.20 et 0.30 mm.s<sup>-1</sup>. Les déplacements isomériques  $\delta$  imposés sont déduits de la première méthode de calcul. A partir de cet affinement, est extrait pour chaque site de fer un profil de distribution d'éclatements quadrupolaires  $P(\Delta)$ . Il permet de calculer la valeur moyenne de  $\Delta$  ainsi que la largeur de la distribution, signature du désordre pour chaque distribution considérée.

Quelle que soit la méthode de calcul utilisée pour interpréter les spectres expérimentaux le pourcentage relatif des divers sites de fer en présence est affiné.

## II-2 Caractérisations structurales

### II-2-1 Diffraction des rayons X (DRX)

Les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux ont été enregistrés sur un diffractomètre Panalytical X'Pert Pro équipé d'une anticathode de cobalt  $\lambda \sim 1.79 \text{ \AA}$  ( $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$ ). Les conditions d'acquisition sont différentes selon le type d'échantillon (cf. **Tableau II-1**). Contrairement à une anticathode de cuivre, l'anticathode de cobalt permet en effet de ne pas exciter la fluorescence du fer.

Selon la réactivité des échantillons analysés, différents porte-échantillons ont été utilisés. Les poudres initiales sont analysées dans des porte-échantillons classiques de polycarbonate, alors que les matériaux désintercalés C- $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ , potentiellement sensibles à l'atmosphère extérieure, ont été placés dans des porte-échantillons dits "hygroscopiques" qui sont totalement étanches pendant au moins 24 h et transparents aux rayons X. Les électrodes enduites C- $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  sont "scotchées" sur le porte-échantillon après l'élimination des sels de lithium par lavage au DMC (Carbonate de DiMéthyle) et séchage sous vide, tandis que les poudres C- $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  sont arasées uniformément.

Pour permettre l'affinement des données de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld, les diffractogrammes expérimentaux doivent être de bonne qualité. Cela signifie une optimisation des conditions d'acquisition mais également une préparation minutieuse de l'échantillon en évitant notamment une orientation préférentielle des cristallites. Pour cela, les poudres tamisées à 40 µm au-dessus du porte-échantillon sont arasées à l'aide d'une lame de rasoir.

**Tableau II-1 : Conditions d'acquisition utilisées pour chaque type d'échantillon analysé par diffraction des rayons X.**

Echantillons	Matériau initial	Electrode	Electrode après cyclage longue durée
Filtre Fe	Avant		
Fentes de Soller	0.02 rad		
Masque	10 mm		
Fente antidiffusion	1°	1°	1/2°
Fente de divergence	1°	1°	1/4°
Domaine angulaire	5 – 120°	15 – 75°	15 – 75°
Pas	0.0167°	0.0167°	0.0167°
Durée du pas	2 s	12 s	12 s
Porte échantillon	classique	hygroscopique	hygroscopique

***II-2-2 Diffraction des neutrons (DN) (en collaboration avec Emmanuelle Suard, ILL - Grenoble)***

Les mesures ont été réalisées sur le diffractomètre haute résolution D2B de l'ILL (Institut Laue-Langevin) avec une longueur d'onde de 1.595 Å. Les diagrammes de diffraction des neutrons ont été enregistrés à température ambiante dans le domaine angulaire [0 - 160]° par pas de 0.05°. Un cylindre creux de vanadium de 8 ou 16 mm de diamètre selon les échantillons et de 5 cm de hauteur a été utilisé comme porte-échantillon. Les éléments comme le lithium et le fer présents dans les échantillons étant absorbants en diffraction des

neutrons, il est nécessaire de corriger la baisse d'intensité induite par ce phénomène lors de l'affinement par la méthode de Rietveld. Ce terme est présent dans le programme Fullprof [2] sous la forme  $\mu R$  où  $\mu$  est le coefficient d'absorption linéaire pour l'échantillon et  $R$  le rayon du porte-échantillon cylindrique de vanadium.  $\mu$  est défini par la relation suivante :

$$\mu = \frac{n}{V} \sum_i n_i \sigma_{ai}$$

avec  $n$  : nombre d'unités formulaires par maille,

$V$  : volume de la maille,

$\sigma_{ai}$  : coefficient d'absorption atomique de l'élément  $i$ ,

$n_i$  : nombre d'atomes  $i$  par motif élémentaire.

### ***II-2-3 Affinement structural par la méthode de Rietveld***

La structure des différents échantillons étudiés dans ce manuscrit a été déterminée à partir de l'affinement des diagrammes de diffraction des rayons X et des neutrons par la méthode de Rietveld grâce au programme Fullprof [2]. Cette méthode repose sur la minimisation de la différence entre les intensités,  $y = f(2\theta)$ , observées et calculées, affectées de leur poids statistique, par la méthode des moindres carrés. L'affinement est réalisé en deux étapes : full pattern matching puis Rietveld.

#### *II-2-3-a Full pattern matching (ou méthode de Le Bail)*

Les paramètres affinés sont :

- le fond continu estimé par interpolation linéaire entre les points pour lesquels aucune contribution de pics n'existe,
- les paramètres de maille,
- les paramètres de profil des raies :  $\eta_0$ ,  $X$ ,  $U$ ,  $V$ ,  $W$ . Le profil des raies est décrit par une fonction pseudo-Voigt qui est une combinaison linéaire des fonctions gaussienne (G) et lorentzienne (L) :  $pV = \eta L + (1-\eta)G$ . Le facteur de forme  $\eta$ , qui définit la forme des pics entre les limites gaussienne ( $\eta = 0$ ) et lorentzienne ( $\eta = 1$ ), varie avec l'angle de diffraction  $2\theta$  selon la formule :  $\eta = \eta_0 + X(2\theta)$  où  $X$  prend en compte l'évolution du facteur de forme en fonction de l'angle  $2\theta$ . La largeur des



raies (H) varie avec l'angle  $2\theta$  selon la formule de Caglioti :  
 $H^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W$  où U, V et W sont les coefficients de Caglioti.

*II-2-3-b Méthode de Rietveld*

L'affinement se poursuit en prenant en compte une hypothèse structurale ; sont alors introduits les positions atomiques de chaque atome, les taux d'occupation des sites cristallographiques et les facteurs de déplacement atomique isotrope, tout en fixant dans un premier temps les paramètres de maille aux valeurs affinées lors du full pattern matching. Pour les données obtenues par diffraction des neutrons, on fixe également dans un premier temps les paramètres de profils U, V, W et  $\eta$  aux valeurs obtenues en full pattern matching. A la fin de l'affinement tous ces paramètres sont affinés. Pour les données obtenues par diffraction des rayons X, on fixe les paramètres de profil V et W à ceux déterminés pour LaB<sub>6</sub>, matériau de référence utilisé pour déterminer la fonction instrumentale du fait de sa très grande cristallinité. En effet, pour tenir compte des effets de microcontraintes (contribution gaussienne) et de tailles (contribution lorentzienne), nous avons utilisé la fonction dite de Thompson-Cox-Hastings qui permet une meilleure prise en compte des diverses sources d'élargissement. Seuls les paramètres U et Y sont affinés dans le cas d'un modèle isotrope.

Les positions atomiques de chaque élément sont successivement affinées, puis si cela est justifié les taux d'occupation de chaque site et enfin les facteurs de déplacement atomique isotrope ; à la fin de l'affinement, tous les autres paramètres (de profil, de maille, ...) sont libérés. L'accord entre les diffractogrammes expérimental et calculé pour l'hypothèse structurale considérée est jugé par les facteurs de reliabilité :

- le facteur de profil pondéré :  $R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i [y_i(obs) - y_i(calc)]^2}{\sum_i w_i y_i^2(obs)}}$

où  $y_i(obs)$  est l'intensité observée pour un angle  $2\theta_i$ ,

$y_i(calc)$  est l'intensité calculée pour l'angle  $2\theta_i$ ,

$w_i$  est le poids statistique de chaque intensité.

- le facteur de Bragg :  $R_B = \frac{\sum_i |I_i(obs) - I_i(calc)|}{\sum_i I_i(obs)}$

où  $I_i$  est l'intensité intégrée de la réflexion  $i$ .

$R_B$  est très sensible aux variations d'intensités des raies et des paramètres.

La courbe différence entre le profil expérimental et le profil calculé permet également de juger de la qualité de l'affinement. Les écarts-types donnés dans le fichier résultat considèrent une erreur expérimentale provenant seulement de la statistique de comptage mais ne tiennent pas compte du bruit de fond, de la forme des raies ou d'un modèle structural non adapté au matériau. Pour corriger cela, il suffit de multiplier les écarts-types par le facteur de Berar (ou Scor), donné dans le fichier résultat.

Le calcul des microcontraintes se fait selon la formule :  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} = \left( \frac{\pi}{180} \right) \left( \frac{DST}{8} \sqrt{\frac{\Pi}{\ln 2}} \right)$

où  $DST = \sqrt{U_i - U_{LaB_6}}$  avec  $U_i$  le paramètre de profil déterminé par l'affinement des données de diffraction du matériau  $i$  et  $U_{LaB_6}$  celui déterminé pour  $LaB_6$ . La taille des domaines de

cohérence est déterminée comme suit :  $\langle L \rangle = \left( \frac{360}{\pi^2} \right) \left( \frac{\lambda}{Y} \right)$  avec  $\lambda$  la longueur d'onde utilisée et  $Y$  le paramètre de profil déterminé par l'affinement des données de diffraction du matériau.

## II-3 Caractérisations électrochimiques

### II-3-1 Fonctionnement d'une batterie lithium – ion

Les batteries sont formées par une chaîne électrochimique composée de deux couples oxydo-réducteurs de potentiels thermodynamiques différents séparés par un électrolyte. L'électrode négative est composée le plus souvent de carbone alors que l'électrode positive est un composé lithié. Un électrolyte liquide sépare les deux électrodes et assure la circulation des ions lithium lors des charges et décharges successives de la batterie. Pour cela, il doit être un bon conducteur ionique mais un isolant électronique. Le fonctionnement d'une batterie lithium – ion est schématisé par la **Figure II-1**.

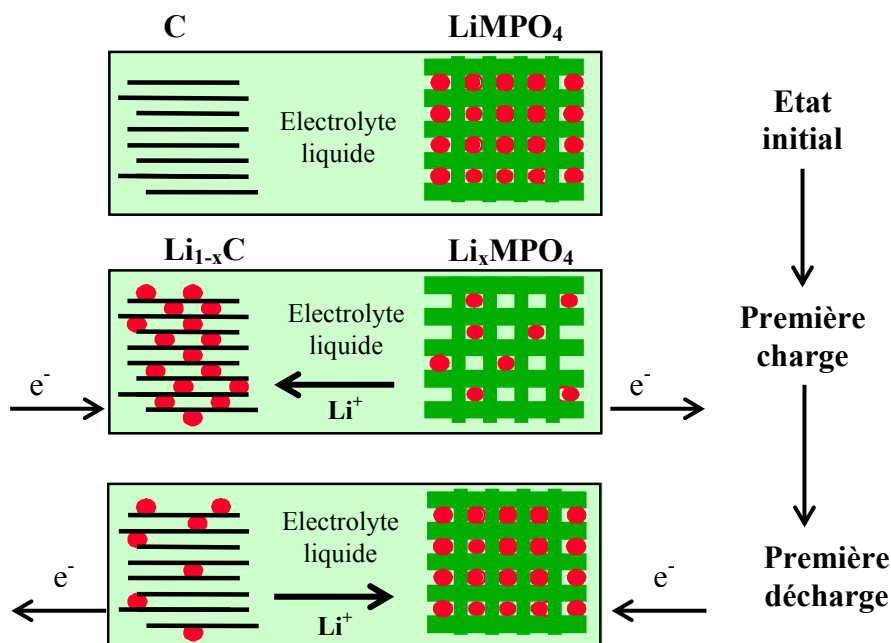


Figure II-1 : Principe de fonctionnement d'une batterie lithium – ion.

Le fonctionnement d'une batterie est associé à la désintercalation et à l'intercalation des ions lithium dans la structure  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co} \dots$ ) par exemple, entraînant respectivement l'oxydation et la réduction des métaux de transition. Lors de la charge de la batterie, le circuit extérieur impose le transfert d'un certain nombre d'électrons de l'électrode positive vers l'électrode négative, ce qui induit une réaction redox aux deux électrodes. A l'électrode positive, l'arrachage des électrons s'accompagne d'une oxydation du métal de transition et, pour la compensation des charges, d'une désintercalation des ions  $\text{Li}^+$  de la structure hôte. A l'électrode négative le phénomène inverse se produit, l'arrivée des électrons induit une réduction de la structure hôte du carbone et par conséquent pour assurer l'équilibre des charges une intercalation des ions lithium. Au cours de la décharge, il y a donc réduction du métal de transition et réintercalation des ions lithium dans le matériau d'électrode positive. Cette étape permet la restitution de l'énergie électrique emmagasinée sous forme chimique lors de la charge.

Il est nécessaire de préciser que les batteries de laboratoire utilisées dans le cadre de cette étude sont des batteries au lithium :  $\text{Li} / \text{électrolyte} / \text{LiMPO}_4$ . L'électrode négative, qui est du lithium métallique, sert également d'électrode de référence. Le potentiel du couple  $\text{Li}^+/\text{Li}$  étant constant et égal à  $-3,04 \text{ V vs. ENH}$ . La courbe de cyclage, soit la variation du

potentiel en fonction de l'état de charge ou de décharge, correspond alors exclusivement à la variation du potentiel de l'électrode positive.

Une batterie est caractérisée par différentes grandeurs, dont :

- la capacité  $Q$  en A.h dont la formule est :  $Q = It = \frac{F \Delta x m}{3600 M}$

avec  $I$  (A) : courant traversant le générateur,

$t$  (h) : temps de passage du courant,

$F$  (C) : nombre de Faraday (96500 C),

$\Delta x$  : nombre de moles d'ions lithium intercalés dans "Li<sub>x</sub>MPO<sub>4</sub>",

$m$  (g) : masse de matériau électrochimiquement actif,

$M$  (g.mol<sup>-1</sup>) : masse molaire du matériau actif.

- l'énergie  $W$  en W.h dont la formule est :  $W = \int_{\text{décharge}} V \cdot I dt = \frac{Fm}{3600M} \int_{\text{décharge}} V dx$

avec  $V$  (V) : tension du générateur.

Dans la pratique, capacité et énergie sont souvent ramenées au volume ou à la masse de matériau actif ou du générateur lui-même.

- le régime de cyclage  $C/n$ , qui correspond à la capacité théorique obtenue lors de la charge en  $n$  heures, c'est à dire, dans le cas de LiMPO<sub>4</sub>, lors de l'échange d'un électron en  $n$  heures.

### ***II-3-2 Elaboration de batteries au lithium de laboratoire***

Pour cette étude, deux types de cellules ont été utilisés ainsi que deux types d'électrodes : les "électrodes enduites" et les "électrodes poudre".

Les batteries de laboratoire (de type "Swagelock" ou pile bouton) sont réalisées en boîte à gants. Les batteries de type "Swagelock" sont constituées d'un tube de téflon fileté pour recevoir deux collecteurs de courant en acier inoxydable. Les batteries de type pile bouton sont également constituées de deux collecteurs de courant en acier inoxydable (coupelles), d'une cale, d'un ressort qui permet de maintenir une pression constante à

l'intérieur de la cellule et d'un joint de polypropylène permettant d'assurer l'étanchéité ; l'ensemble est assemblé à l'aide d'une presse pneumatique en boîte à gants.

Les électrodes dites "enduites" sont constituées d'un mélange de 80 % en masse de matériau actif, de 10 % en masse d'un additif conducteur (Super P, MMM Carbon) pour assurer la conductivité électronique et de 10% en masse de poly(fluorure de vinylidène), qui est un liant permettant d'assurer une bonne tenue mécanique de l'électrode. Ces différents constituants sont introduits dans 0.8 mg de N-méthyl pyrrolidone afin d'obtenir un mélange très homogène. Ce mélange est ensuite enduit au moyen d'une table d'enduction sur une feuille d'aluminium préalablement enduite d'un liant qui facilite l'adhésion entre les deux parties. L'enduction se fait à 100  $\mu\text{m}$ , ce qui représente *in fine* une densité de 2 à 3  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  de matière active. Des électrodes de 10 mm de diamètre sont ensuite découpées dans cette feuille enduite et séchées pendant une nuit à 55°C. Une fois pressées (10  $\text{T}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) et pesées, les électrodes sont séchées 48 h à 80°C sous vide. Il faut noter qu'étant donné le mode de préparation et le faible diamètre des électrodes, une erreur sur la masse de l'ordre de 5 % peut être constatée. Une fois dans la cellule, l'électrode est recouverte successivement d'un séparateur constitué d'une feuille microporeuse en polypropylène (Celgard<sup>®</sup>) qui permet d'empêcher la formation de dendrites de lithium et donc les courts-circuits, d'un non-tissé en polypropylène imbibé d'électrolyte (Viledon<sup>®</sup>, Freudenberg), d'une autre feuille de Celgard<sup>®</sup> et enfin de l'électrode négative qui est une pastille de lithium métallique. L'électrolyte utilisé est un sel de lithium ( $\text{LiPF}_6$ , 1 M) dissout dans un mélange de solvants organiques PC / EC / DMC (Carbonate de Propylène / Carbonate d'Éthylène / Carbonate de DiMéthyle) dans les proportions volumiques 1 : 1 : 3.

Les électrodes dites "poudre" permettent de s'affranchir de l'aluminium et du liant, ce qui est intéressant notamment pour les analyses par spectroscopie Mössbauer. Ces électrodes sont composées de 90 % en masse de matériau actif et de 10 % en masse d'un mélange suie - graphite (1 : 1) pour améliorer respectivement la porosité et la conductivité. Ce mélange est tassé, pour optimiser les contacts entre les divers constituants, dans un collecteur creusé d'électrode positive d'une batterie de type "Swagelock". Puis comme précédemment, les feuilles de Celgard<sup>®</sup>, de Viledon<sup>®</sup> et de lithium métallique sont ajoutées ainsi que l'électrolyte.

Les différents tests électrochimiques sont réalisés sur deux bancs de test : un système conçu au laboratoire (Battlab) et un système VMP1 conçu et commercialisé par la société Bio-Logic SAS.

Une fois cyclées, les batteries sont désassemblées en boîte à gants sous atmosphère contrôlée, lavées au DMC puis séchées sous vide.

## **II-4 Caractérisations physico-chimiques et texturales**

### ***II-4-1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)***

Avant observation les échantillons sont collés sur plot de microscopie ; une métallisation par dépôt d'une fine couche de platine sous vide primaire est nécessaire afin d'éviter l'accumulation de charges. Ils ont été observés avec un microscope Hitachi S4500 à émission de champ, appartenant au Laboratoire des Composites Nanostructuraux (LCTS), sous une tension d'accélération de 3 kV, avec des grossissements de 200 000, 100 000, 50 000, 25 000, 10 000, 5 000 et 500. Les clichés ont été pris à plusieurs endroits du plot avec les mêmes grossissements pour vérifier l'homogénéité des observations.

### ***II-4-2 Mesures de surface spécifique par la méthode de B. E. T.***

Les mesures de surface spécifique ont été réalisées par la méthode de Brunauer, Emmet et Teller (B. E. T.) au CEA à Grenoble. Elles consistent à mesurer le volume d'azote adsorbé à la surface de l'échantillon à la température de l'azote liquide (77 K). Les échantillons étudiés ont été séchés 4 heures à 300°C sous balayage d'azote. Lors de la mesure le tube en U est refroidi dans un bain d'azote liquide, les molécules d'azote s'adsorbent à la surface de l'échantillon ; lors du retour à température ambiante du tube en U, les molécules de gaz sont désorbées. La théorie B. E. T. suppose que les molécules de gaz adsorbées forment, en équilibre dynamique avec l'azote gazeux, une monocouche à la surface de l'échantillon permettant ainsi de relier la surface accessible de l'échantillon au volume de gaz adsorbé. La surface mesurée est ramenée à la masse d'échantillon pour obtenir une valeur de surface spécifique.

### ***II-4-3 Mesures magnétiques***

Les mesures magnétiques ont été réalisées à l'aide d'un SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) MPMS-5S. L'évolution de la susceptibilité magnétique avec la température a été étudiée à deux valeurs de champ magnétique (500 Oe et 10000 Oe) alors

que la mesure de la variation de l'aimantation avec la valeur de champ appliqué a été réalisée à deux températures différentes : 5 K et 298 K.

#### ***II-4-4 Conductivité électronique***

Les mesures de conductivité électronique ont été réalisées en courant continu selon la méthode des quatre pointes en ligne entre 30 K et 300 K. Les quatre pointes sont alignées à la surface de l'échantillon. Un courant est appliqué entre les deux pointes extrêmes, ce qui génère un gradient de potentiel entre les deux pointes centrales, et on peut mesurer la tension  $V$  entre ces deux pointes. La conductivité électrique  $\sigma$  est alors obtenue par la relation suivante :  $\sigma = K \frac{I}{V}$  avec  $K$  facteur de forme qui dépend de la géométrie de l'échantillon (distance entre les pointes, épaisseur, ...). En général,  $K = 1$  dans notre cas.

Les pastilles de 8 mm du matériau analysé ont été préparées en boîte à gants avec 200 mg de matériau en appliquant une pression de 4 T pendant 20 minutes.

#### ***II-4-5 Microscopie Electronique à Transmission Haute Résolution (MET-HR) (en collaboration avec François Weill, ICMCB - CREMEM - Talence)***

Pour cette étude, nous avons utilisé le microscope JEOL 2200 FS, équipé d'un porte-objet "double tilt", du Centre de Ressources de Microscopie Electronique et Microanalyses de l'Université Bordeaux I. Les images haute résolution des échantillons ont été obtenues avec une tension d'accélération de 200 kV.

Avant l'observation, le matériau est dispersé, à l'aide d'un mortier en agate, dans de l'hexane sous atmosphère contrôlée lorsqu'il s'agit de matériaux désintercalés ou dans de l'éthanol à l'air ambiant lorsqu'il s'agit de matériaux initiaux. Une goutte de la préparation ainsi obtenue est déposée sur une grille à trous recouverte d'une membrane de carbone.

Toutes les grilles préparées sous atmosphère contrôlée sont préservées de l'atmosphère extérieure jusqu'à leur entrée dans le sas du microscope. De plus, une grille sortie du microscope et qui a été au contact de l'atmosphère ambiante n'est jamais analysée une seconde fois.

#### ***II-4-6 Spectroscopie infrarouge (en collaboration avec Bernard Desbat, CBMN - Pessac ; Laurent Servant et Thierry Tassaing, ISM - Talence)***

Les acquisitions de spectroscopie infrarouge dans le proche infrarouge en réflexion diffuse ont été réalisées à l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM) avec un spectromètre FTIR Nicolet Magna 560 équipé d'un détecteur MCT. La technique de la réflexion diffuse permet l'étude de poudres ou d'échantillons présentant des surfaces rugueuses. Alors qu'en réflexion spéculaire on analyse la lumière réfléchiée par une surface polie, en réflexion diffuse la radiation pénètre à l'intérieur de l'échantillon où elle subit des effets de réflexion, réfraction, absorption et diffusion, puis réémerge dans toutes les directions de l'espace. C'est donc un ensemble de rayons diffusés qui est analysé par le détecteur. Pour recueillir tous ces rayonnements, un dispositif basé sur la combinaison de deux miroirs elliptiques permettant d'éliminer la réflexion spéculaire – pour ne garder que la réflexion diffuse - est utilisé : Selector P/N Series – Graseby Specac. Les spectres obtenus étant complexes et fortement dépendants des conditions expérimentales, il est possible de corriger les spectres de réflexion diffuse grâce à la relation de Kubelka-Munk et d'obtenir des spectres comparables à des spectres d'absorption [3-5]. Pour pouvoir appliquer la relation de Kubelka-Munk, les mesures effectuées ont été réalisées avec une poudre de KBr broyée et séchée comme référence. Les matériaux analysés sont mélangés (~ 3 % en masse) et broyés avec du KBr pour éviter au maximum des effets de distorsion du signal d'absorption dus à des différences de granulométrie.

Les électrodes sont analysées par microscopie infrarouge. Cette technique permet l'observation et l'analyse en réflexion de zones d'échantillons pouvant aller de 10  $\mu\text{m}$  à quelques centaines de  $\mu\text{m}$  de côté. Le microscope utilisé est un Nic-Plan (NICOLET) couplé au spectromètre précédemment utilisé. Les résultats obtenus sont indépendants de la géométrie de l'échantillon.

Les analyses précédentes ont été réalisées dans la gamme  $[3000 - 600] \text{ cm}^{-1}$  ; dans le cas de nos matériaux, cette gamme ne permet l'observation que des vibrations dues aux liaisons P-O ( $[1250 - 850] \text{ cm}^{-1}$ ). Pour accéder aux vibrations des liaisons Li-O et Fe-O, il est nécessaire de se placer dans l'infrarouge lointain. Pour réaliser ces mesures, des pastilles de 13 mm de diamètre ont été réalisées sous vide. Ces pastilles sont élaborées avec ~ 1 % en masse de matériau dispersé dans une matrice de polyéthylène et pèsent de l'ordre de 250 à 300 mg. Une fois la pastille installée dans le spectromètre, on effectue une mise sous vide du compartiment de mesure pendant 5 minutes puis la mesure est réalisée. Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre Nicolet 20F Vacuum.



***II-4-7 Microspectroscopie Raman (en collaboration avec Bernard Desbat CBMN - Pessac ; Laurent Servant et Michel Couzi, ISM - Talence)***

La spectroscopie Raman est une méthode d'analyse non destructive qui requiert peu de matériau. Les mesures de microspectroscopie Raman ont été réalisées à l'ISM avec un spectromètre Labram HR 800 (Jobin Yvon) équipé d'un microscope Olympus. Ce spectromètre dispose de plusieurs sources laser avec différentes longueurs d'onde. Certaines mesures ont été réalisées avec un laser Hélium / Néon, soit à une longueur d'onde de 632 nm dans le visible, d'autres mesures ont été réalisées avec une longueur d'onde située dans l'UV (325 nm). Le filtre utilisé a été ajusté de telle sorte à atténuer 100 fois la puissance du laser (passage de 10 mW à 0.1 mW). La taille de la zone analysée est de l'ordre de 1.2  $\mu\text{m}$  de diamètre.

***II-4-8 Spectroscopie XPS (en collaboration avec Rémi Dédryvère et Danielle Gonbeau, IPREM/ECP - Pau)***

Les analyses XPS ont été réalisées à Pau à l'Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux - Equipe de Chimie Physique (IPREM-ECP). Ce laboratoire est équipé d'un spectromètre XPS, qui pour éviter tout risque de contamination ou de contact avec un milieu humide, est directement connecté à une boîte à gants via une chambre de transfert. Les échantillons analysés (pastilles de poudres et électrodes) sont directement collés sur le porte-échantillon. Les analyses ont été effectuées avec un spectromètre Kratos Axis Ultra spectrometer et une radiation monochromatique de l'aluminium  $K_{\alpha}$  ( $h\nu = 1486.6$  eV). Le spectromètre est calibré avec le pic de photoémission Ag  $3d_{5/2}$  (énergie de liaison 368.3 eV). Les spectres ont été enregistrés avec une énergie de passage constante de 20 eV. La surface analysée est de  $300 \times 700 \mu\text{m}^2$  sur 5 nm de profondeur et la pression de la chambre est de l'ordre de  $5.10^{-7}$  Pa. Les effets de charges induits par le caractère isolant des échantillons sont corrigés par l'utilisation d'un neutraliseur de charges (canon à électrons lents).

Des acquisitions rapides sont réalisées avant et après chaque analyse pour vérifier la conservation de l'échantillon sous le faisceau de rayons X. L'échelle des énergies de liaison est calibrée par rapport au pic C 1s à 285.0 eV. La position et la surface des pics sont obtenues par un affinement par la méthode des moindres carrés des spectres (70 % gaussienne, 30 % Lorentzienne) des données expérimentales. La quantification est obtenue en se basant sur les facteurs de sensibilité relative de Scofield.

## **Bibliographie du Chapitre II**

- 1 J. Hesse, A. Rubartsch, J. Phys. E. Sci. Instrum., 7 (1974), 526.
- 2 J. Rodriguez-Carvajal, Laboratoire Léon Brillouin,  
<http://www-llb.cea.fr/fullweb/powder.htm>, (2004).
- 3 P. Kubelka, F. Munk, Z. Tech. Phys., 12 (1931), 593.
- 4 P. Kubelka, J. Opt. Soc. Am., 38 (1948), 448.
- 5 M.P. Fuller, P.R. Griffith, Analytical Chemistry, 0 (1978), 1906.





# *Chapitre III*



## Chapitre III

### Etude préliminaire de la synthèse des matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> : Effet du rapport nominal Li/Fe sur les propriétés électrochimiques en batteries au lithium

<i>III-1 Synthèse.....</i>	<i>36</i>
<i>III-2 Analyses physico-chimiques.....</i>	<i>37</i>
<i>III-3 Mesures de conductivité électronique.....</i>	<i>43</i>
<i>III-4 Caractérisation électrochimique.....</i>	<i>45</i>
<i>III-5 Caractérisations morphologiques.....</i>	<i>47</i>
<i>III-6 Conclusions.....</i>	<i>49</i>
<i>Bibliographie du Chapitre III.....</i>	<i>50</i>

Ce chapitre rapporte les quelques résultats obtenus lors d'une étude préliminaire menée pour déterminer l'influence du rapport nominal Li/Fe sur les propriétés des matériaux C-LiFePO<sub>4</sub>. En effet, une modification du rapport Li/Fe dans la structure olivine – et particulièrement un rapport Li/Fe supérieur à 1 – devrait affecter le rapport Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> et conduire ainsi à la formation de matériaux à valence mixte avec une conductivité électronique plus élevée que les matériaux stoechiométriques. La possibilité de former la solution-solide Li<sub>1+y</sub>Fe<sub>1-y</sub>PO<sub>4</sub> autour de la composition LiFePO<sub>4</sub> stoechiométrique sera étudiée dans ce chapitre, tout comme l'existence d'un rapport atomique Li/Fe optimal pour obtenir de bonnes propriétés électrochimiques pour LiFePO<sub>4</sub> dans les conditions de synthèse utilisées. Comme nous allons voir dans la suite de ce chapitre, plusieurs précurseurs de lithium ont été utilisés lors des synthèses.



### III-1 Synthèse

La synthèse de C-LiFePO<sub>4</sub> est réalisée par activation mécano-chimique du mélange de précurseurs selon un mode de synthèse établi par le CEA co-financeur de cette thèse. Les réactifs, le “phosphate de fer” et le précurseur de lithium (Aldrich), sont mélangés à 10 % en masse de cellulose (Aldrich). La synthèse du “phosphate de fer” est réalisée par précipitation en quantité stoechiométrique d’une poudre de sulfate de fer FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O dans une solution de phosphate de sodium (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Le pH du milieu aqueux est contrôlé et ajusté par addition d’hydroxyde de sodium, ce qui fait que la principale entité phosphatée en solution est PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> [1].

La caractérisation par spectroscopie Mössbauer du “phosphate de fer” a montré que ~ 39 at. % du fer était à l'état trivalent tandis que ~ 61 at. % était à l'état divalent. De plus, les dosages réalisés par ICP et les analyses thermogravimétriques ont montré respectivement un rapport Fe/P égal à 1.42 et la présence de ~ 6.5 moles d'eau par unité formulaire, la composition chimique du phosphate de fer a été ainsi déterminée comme étant “Fe<sub>2.84</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.~ 6.5 H<sub>2</sub>O”. En tenant compte de cette composition pour le “phosphate de fer”, le rapport nominal Li/Fe est choisi lors des synthèses - en jouant sur les précurseurs de lithium utilisés - de telle sorte à ajuster simultanément les rapports Li/Fe et Fe/P. Les mélanges de précurseurs de lithium sont Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, leur quantité est ajustée de telle sorte à avoir des rapports Li/Fe nominaux respectivement égaux à ~ 1.06, ~ 1.16 et ~ 1.11, ~ 1 et ~ 0.95, quant aux rapports (Li+Fe)/P ils sont respectivement égaux à ~ 1.92, ~ 1.97, ~ 2.02, ~ 1.87, ~ 1.83. Les associations des différents précurseurs de lithium ont été réalisées de façon à ajuster la stoechiométrie désirée tout en tenant compte du fait que le précurseur de lithium est également précurseur de phosphore.

Le mélange de précurseurs (~ 50 g) est broyé quatre fois pendant 1 h 30 min dans un broyeur planétaire (Fritsch “Pulverisette 4”) dans des jarres en carbure de tungstène de 250 mL et avec 14 billes en agate (10 mm de diamètre). Entre chaque séquence de broyage, la poudre est décolmatée des parois de la jarre. Toutes les manipulations sont faites sous atmosphère contrôlée. Le broyat obtenu est traité thermiquement dans un four tubulaire à 800°C pendant 15 minutes sous flux d’argon.

## III-2 Analyses physico-chimiques

### *III-2-1 Caractérisation par Diffraction des Rayons X*

Les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés pour les matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> synthétisés en utilisant différents rapports nominaux Li/Fe sont présentés à la **Figure III-1**.

Dans un premier temps, on note que les matériaux synthétisés avec un rapport Li/Fe supérieur ou égal à 1 sont purs du point de vue de la diffraction des rayons X, alors que le matériau C-LiFePO<sub>4</sub> synthétisé avec un rapport nominal Li/Fe légèrement inférieur à 1 (Li/Fe ~ 0.95) n'est pas pur. En effet, on constate la présence de pics supplémentaires à ~ 34.0° et ~ 35.2° (2θ) sur le diagramme de diffraction des rayons X : ces pics sont attribuables à Fe<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Ce résultat est en bon accord avec les résultats publiés par Kim et al. [2] et Herle et al. [3].

L'analyse de certaines raies de diffraction, c'est-à-dire le calcul de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des raies corrigée de la fonction instrumentale, permet, en utilisant la formule de Scherrer, d'estimer la taille des domaines de cohérence selon différentes directions cristallographiques : les résultats obtenus sont reportés au **Tableau III-1**. Dans ces conditions de synthèse, la taille moyenne des domaines de cohérence est très similaire (c'est-à-dire comprise entre 100 et 140 nm) quels que soient le précurseur de lithium ou le rapport nominal Li/Fe.

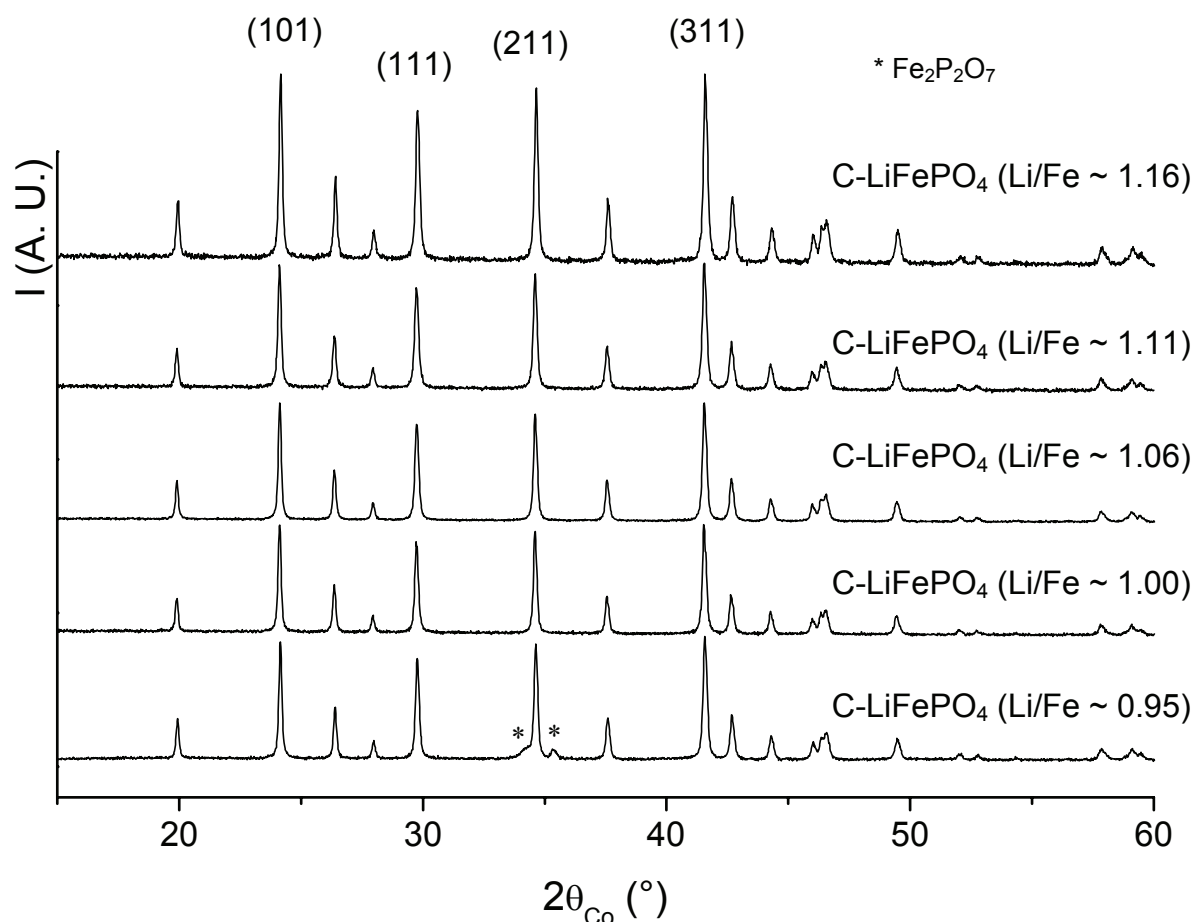


Figure III-1 : Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> synthétisés avec différents rapports nominaux Li/Fe.

Tableau III-1 : Comparaison des largeurs à mi-hauteur (FWHM : Full Width at Half Maximum) de raies sélectionnées sur les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> (avec Li/Fe ~ 1.16, ~ 1.11, ~ 1.06, ~ 1.00 et ~ 0.95). Ces valeurs de FWHM ont été corrigées de la fonction instrumentale du diffractomètre en utilisant LaB<sub>6</sub> comme référence. La taille des domaines de cohérence (L) est estimée à partir de la formule de Scherrer  $FWHM(2\theta) = 0.9\lambda/(L \cdot \cos\theta)$  avec  $\lambda = 1.789 \text{ \AA}$  (radiation K $\alpha$  du cobalt).

C-LiFePO <sub>4</sub> Li/Fe nominal ratio		(101)	(111)	(211)	(311)
C-LiFePO <sub>4</sub> (Li/Fe ~ 1.16)	FWHM (°)	0.08	0.11	0.09	0.09
	L (nm)	115	85	115	110
C-LiFePO <sub>4</sub> (Li/Fe ~ 1.11)	FWHM (°)	0.08	0.10	0.10	0.10
	L (nm)	115	100	100	100
C-LiFePO <sub>4</sub> (Li/Fe ~ 1.06)	FWHM (°)	0.07	0.10	0.08	0.09
	L (nm)	130	100	120	110
C-LiFePO <sub>4</sub> (Li/Fe ~ 1.00)	FWHM (°)	0.07	0.09	0.07	0.08
	L (nm)	140	100	140	120
C-LiFePO <sub>4</sub> (Li/Fe ~ 0.95)	FWHM (°)	0.07	0.10	0.09	0.09
	L (nm)	130	100	110	110

Les paramètres de maille de ces cinq matériaux ont été déterminés par l'affinement par la méthode de Le Bail des données de diffraction des rayons X. Cet affinement a été réalisé dans le groupe d'espace Pnma avec les paramètres de maille :  $a \sim 10.33 \text{ \AA}$ ,  $b \sim 6.009 \text{ \AA}$  et  $c \sim 4.695 \text{ \AA}$ . Une fonction Pseudo-Voigt a été utilisée pour décrire le profil des raies de diffraction. Il faut noter que l'affinement du diagramme de diffraction des rayons X du matériau C-LiFePO<sub>4</sub> (Li/Fe  $\sim 0.95$ ) a été réalisé en considérant la présence de deux phases, LiFePO<sub>4</sub> et Fe<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, alors que pour les autres matériaux une seule phase a été considérée. Les paramètres structuraux déterminés sont donnés dans le **Tableau III-2**. Les volumes sont compris entre  $\sim 291.1 \text{ \AA}^3$  et  $\sim 291.4 \text{ \AA}^3$  et sont donc en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature pour des composés de type olivine ordonnée, comme cela a été récemment montré par Chen et al. [4]. En effet, le volume est très sensible au désordre cationique, par conséquent les phases de type olivine parfaitement ordonnée présentent des volumes compris entre  $[291.0 - 291.5] \text{ \AA}^3$  alors que les phases présentant un échange cationique entre les sites 4a et 4c ont des volumes supérieurs à  $291.5 \text{ \AA}^3$ .

**Tableau III-2: Comparaison des paramètres structuraux obtenus par l'affinement par la méthode de Le Bail des données de diffraction des rayons X pour les matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> ( $\sim 1.16$ ,  $\sim 1.11$ ,  $\sim 1.06$ ,  $\sim 1.00$  et  $\sim 0.95$ ).**

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	R <sub>wp</sub> (%)	R <sub>B</sub> (%)
<b>C-LiFePO<sub>4</sub> (Li/Fe <math>\sim 1.16</math>)</b>	10.3253(2)	6.0064(2)	4.6933(2)	291.06(1)	18.3	6.3
<b>C-LiFePO<sub>4</sub> (Li/Fe <math>\sim 1.11</math>)</b>	10.3253(3)	6.0068(2)	4.6935(2)	291.10(1)	17.6	6.0
<b>C-LiFePO<sub>4</sub> (Li/Fe <math>\sim 1.06</math>)</b>	10.3294(3)	6.0086(2)	4.6948(2)	291.38(1)	12.6	9.7
<b>C-LiFePO<sub>4</sub> (Li/Fe <math>\sim 1.00</math>)</b>	10.3271(4)	6.0069(2)	4.6934(2)	291.15(2)	18.0	6.3
<b>C-LiFePO<sub>4</sub> (Li/Fe <math>\sim 0.95</math>)</b>	10.3290(3)	6.0080(2)	4.6938(2)	291.28(2)	15.6	7.1

### *III-2-2 Dosages chimiques*

Le **Tableau III-3** donne les résultats des dosages chimiques. Les cinq matériaux présentent approximativement le même pourcentage massique de carbone compris entre 2.53 et 3.05 wt%. Ces analyses montrent également que deux échantillons C-LiFePO<sub>4</sub> parmi les cinq étudiés sont caractérisés par des rapports Li/Fe expérimentaux significativement inférieurs aux rapports nominaux. En effet, alors que les rapports nominaux Li/Fe de deux des matériaux sont égaux à  $\sim 1.16$  et  $\sim 1.11$ , les rapports Li/Fe expérimentaux sont respectivement

égaux à  $\sim 1.06$  et  $\sim 1.01$ . Ces deux matériaux étant obtenus à partir d'un mélange de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , cela suggère une perte de lithium plus importante pendant le traitement thermique des matériaux synthétisés avec  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  par rapport à ce qui est observé pour les matériaux synthétisés à partir des précurseurs  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  et  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ . En effet, pour les trois autres matériaux ( $\text{Li}/\text{Fe} \sim 1.06$ ,  $\sim 1.00$  et  $\sim 0.95$ ), à la précision du dosage chimique, les rapports  $\text{Li}/\text{Fe}$  expérimentaux sont en assez bon accord avec les rapports nominaux.

Dans la suite de ce chapitre, nous avons choisi de nommer ces matériaux C- $\text{LiFePO}_4$  grâce au rapport nominal  $\text{Li}/\text{Fe}$  utilisé pour la synthèse.

**Tableau III-3 : Résultats des dosages chimiques du C, Li, Fe et P pour les matériaux C- $\text{LiFePO}_4$  synthétisés avec différents rapports nominaux  $\text{Li}/\text{Fe}$  égaux à  $\sim 1.16$ ,  $\sim 1.11$ ,  $\sim 1.06$ ,  $\sim 1.00$  et  $\sim 0.95$ . La variation du rapport  $\text{Li}/\text{Fe}$  est obtenue grâce à l'utilisation de différents précurseurs de lithium lors de la synthèse.**

C- $\text{LiFePO}_4$ Li/Fe nominal ratio	Li precursor	C (wt%)	Li/Fe	Li/P	Fe/P
C- $\text{LiFePO}_4$ (Li/Fe $\sim 1.16$ )	$\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_2\text{CO}_3$	2.53	1.06	0.99	0.93
C- $\text{LiFePO}_4$ (Li/Fe $\sim 1.11$ )	$\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_2\text{CO}_3$	2.70	1.01	0.99	0.98
C- $\text{LiFePO}_4$ (Li/Fe $\sim 1.06$ )	$\text{Li}_3\text{PO}_4$	2.91	1.06	1.04	0.98
C- $\text{LiFePO}_4$ (Li/Fe $\sim 1.00$ )	$\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{LiH}_2\text{PO}_4$	3.05	0.99	0.93	0.94
C- $\text{LiFePO}_4$ (Li/Fe $\sim 0.95$ )	$\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{LiH}_2\text{PO}_4$	2.85	0.93	0.88	0.95

### III-2-3 Dosages redox par spectroscopie Mössbauer

Les analyses Mössbauer de tous ces échantillons C- $\text{LiFePO}_4$  ont également été réalisées (**Figure III-2a**). Les spectres ont été affinés en ajustant les spectres calculés et expérimentaux à l'aide de raies de profil lorentzien. Comme le montrent les agrandissements donnés par la **Figure III-2b** et la **Figure III-2c**, pour tous les échantillons deux doublets sont nécessaires, le premier est associé aux ions  $\text{Fe}^{2+}$  présents dans un environnement octaédrique d'oxygène dans la structure olivine et le second est dépendant du rapport  $\text{Li}/\text{Fe}$  utilisé lors de la synthèse. Les paramètres Mössbauer caractéristiques, que sont le déplacement isomérique ( $\delta$ ), l'éclatement quadrupolaire ( $\Delta$ ) et la largeur à mi-hauteur ( $\Gamma$ ), obtenus grâce aux affinements sont donnés dans le **Tableau III-4**.

Tous les échantillons étudiés contiennent principalement des ions  $\text{Fe}^{2+}$  haut spin dans un environnement octaédrique d'oxygène, comme le montre la valeur élevée du déplacement isomérique ( $1.22 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) caractéristique des ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans ce type d'environnement.

L'éclatement quadrupolaire dépend lui de deux contributions : la configuration électronique du cation lui-même (c'est-à-dire la distribution de ses électrons de valence) et l'environnement électronique dû aux ions voisins, la première contribution prédomine quand elle existe. Par exemple, pour les ions  $\text{Fe}^{2+}$  ( $3d^6$ , HS), la distribution asymétrique des électrons de valence implique une valeur élevée de  $\Delta$  (ici  $\sim 2.95 \text{ mm.s}^{-1}$ ), très peu sensible à l'environnement.

Pour les matériaux (Li/Fe  $\sim 1.16$ ,  $\sim 1.11$  et  $\sim 1.06$ ), le second doublet est dû à la présence d'une petite quantité de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\sim 5 - 7 \text{ at. } \%$ ). En effet, le profil asymétrique de la raie à environ  $-0.25 \text{ mm.s}^{-1}$  (**Figure III-2a** et **Figure III-2b**) ainsi que la différence d'intensité entre les deux raies du doublet Mössbauer ne peuvent être pris en compte qu'en considérant la présence d'un doublet supplémentaire associé aux ions  $\text{Fe}^{3+}$ .

Pour les autres échantillons C-LiFePO<sub>4</sub> (Li/Fe  $\sim 1.00$  et  $\sim 0.95$ ), le second doublet présente un déplacement isomérique caractéristique d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  en sites octaédriques, avec un éclatement quadrupolaire inférieur à celui des ions  $\text{Fe}^{2+}$  de LiFePO<sub>4</sub>, qui sont en sites octaédriques très distordus. Ce doublet serait attribuable à Fe<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, en bon accord avec les observations faites par diffraction des rayons X (cf. **Figure III-1**) et avec les paramètres hyperfins de spectroscopie Mössbauer reportés dans la littérature ( $\delta = 1.2 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $\Delta = 2.5 \text{ mm.s}^{-1}$ ) [5]. Il est à noter que la largeur de raie à mi-hauteur ( $\Gamma_{\text{Fe}^{2+}}$ ) élevée obtenue pour le matériau Fe<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> s'explique par la présence de deux sites octaédriques distincts dans la structure de Fe<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

*Ces analyses par spectroscopie Mössbauer ont permis de déterminer le taux d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  présent dans les trois matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> (Li/Fe  $\sim 1.16$ ,  $\sim 1.11$  et  $\sim 1.06$ ). Ce taux est respectivement de  $\sim 7$ ,  $\sim 7$  et  $\sim 5 \text{ at. } \%$ . Néanmoins, ces analyses Mössbauer ne permettent pas de déterminer si ces ions  $\text{Fe}^{3+}$  sont associés à la formation d'une phase appartenant à la solution-solide  $\text{Li}_{1+y}\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ , à la présence d'une phase amorphe riche en  $\text{Fe}^{3+}$  ou à la présence de défauts à la surface des cristallites de LiFePO<sub>4</sub>. Cependant, les phases olivine à valence mixte  $\text{Li}_{1+y}\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$  devraient montrer une forte augmentation de leur conductivité électronique intrinsèque [6] : les mesures de conductivité électronique sont donc présentées dans le paragraphe suivant.*

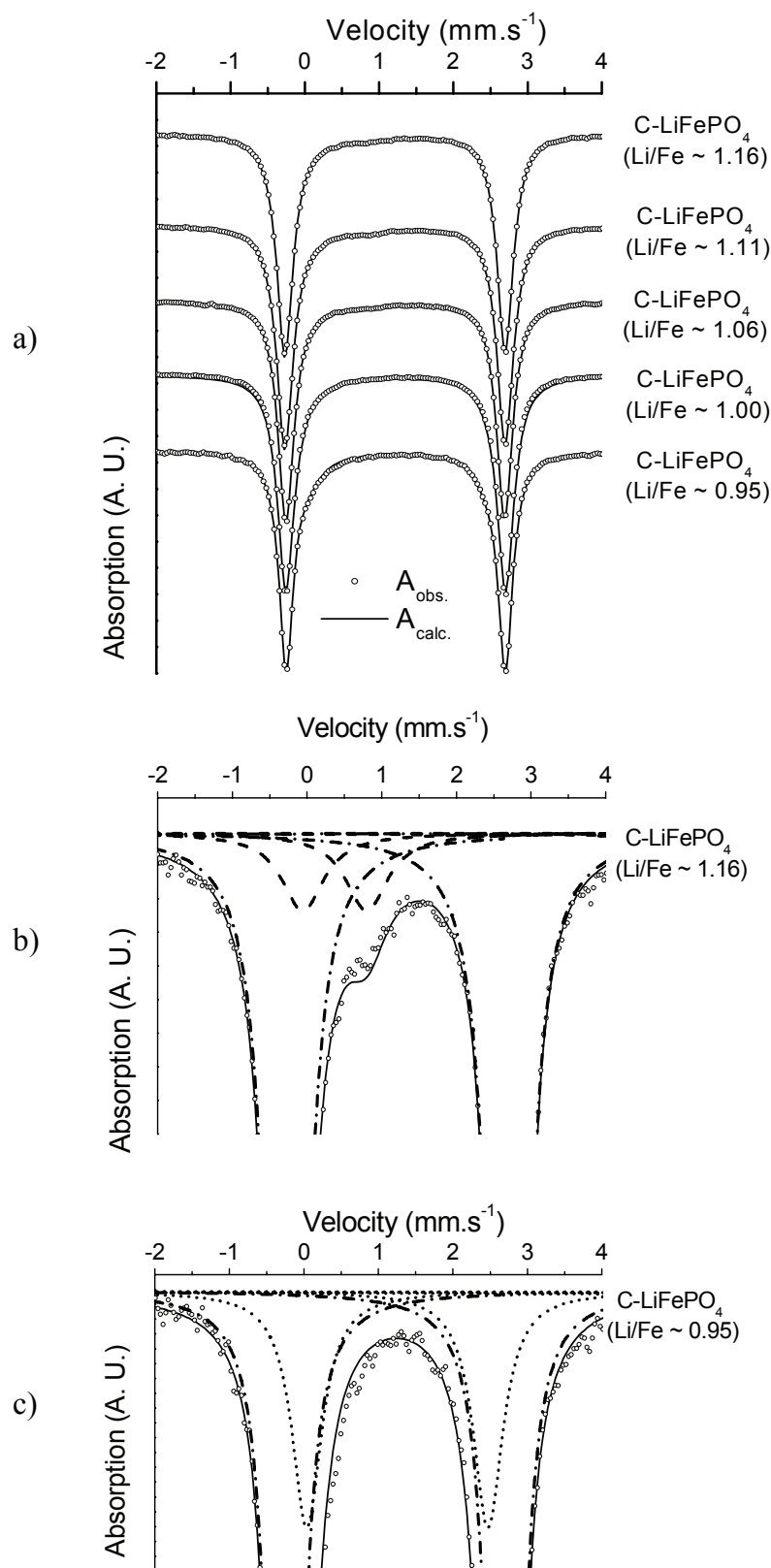


Figure III-2 : *a)* Spectres Mössbauer des matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> synthétisés en utilisant différents rapports nominaux Li/Fe, *b)* Agrandissement du spectre de C-LiFePO<sub>4</sub> (Li/Fe ~ 1.16) permettant de distinguer les deux doublets (Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup>) nécessaires à l'ajustement des spectres calculé et expérimental, *c)* Agrandissement du spectre du matériau C-LiFePO<sub>4</sub> (Li/Fe ~ 0.95) permettant de distinguer les deux doublets (Fe<sup>2+</sup>) nécessaires à l'ajustement des spectres calculé et expérimental.

Tableau III-4 : Paramètres hyperfins obtenus par spectroscopie Mössbauer pour les deux types d'ions présents dans les matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> dont le rapport nominal Li/Fe varie ( $\delta$  : déplacement isomérique,  $\Delta$  : éclatement quadrupolaire,  $\Gamma$  : largeur à mi-hauteur). L'écart-type est donné entre parenthèses.

C-LiFePO <sub>4</sub> Li/Fe nominal ratio	Actual Li/Fe value	$\delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\Delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\Gamma$ (mm.s <sup>-1</sup> )	%	Site
C-LiFePO <sub>4</sub> (Li/Fe ~ 1.16)	1.06	1.214(2)	2.968(2)	0.265(1)	93	Fe <sup>2+</sup> [O <sub>h</sub> ]
		0.4(1)	0.9(1)	0.69(6)	7	Fe <sup>3+</sup>
C-LiFePO <sub>4</sub> (Li/Fe ~ 1.11)	1.01	1.214(2)	2.968(2)	0.270(1)	93	Fe <sup>2+</sup> [O <sub>h</sub> ]
		0.4(1)	0.9(1)	0.67(6)	7	Fe <sup>3+</sup>
C-LiFePO <sub>4</sub> (Li/Fe ~ 1.06)	1.06	1.217(2)	2.945(2)	0.259(1)	95	Fe <sup>2+</sup> [O <sub>h</sub> ]
		0.4(1)	0.7(1)	0.6(1)	5	Fe <sup>3+</sup>
C-LiFePO <sub>4</sub> (Li/Fe ~ 1.00)	0.99	1.224(8)	2.963(8)	0.273(4)	92	Fe <sup>2+</sup> [O <sub>h</sub> ]
		1.3(2)	2.7(2)	0.4(1)	8	Fe <sup>2+</sup> [O <sub>h</sub> ]
C-LiFePO <sub>4</sub> (Li/Fe ~ 0.95)	0.93	1.225(3)	2.954(3)	0.231(2)	83	Fe <sup>2+</sup> [O <sub>h</sub> ]
		1.26(5)	2.43(5)	0.48(3)	17	Fe <sup>2+</sup> [O <sub>h</sub> ]

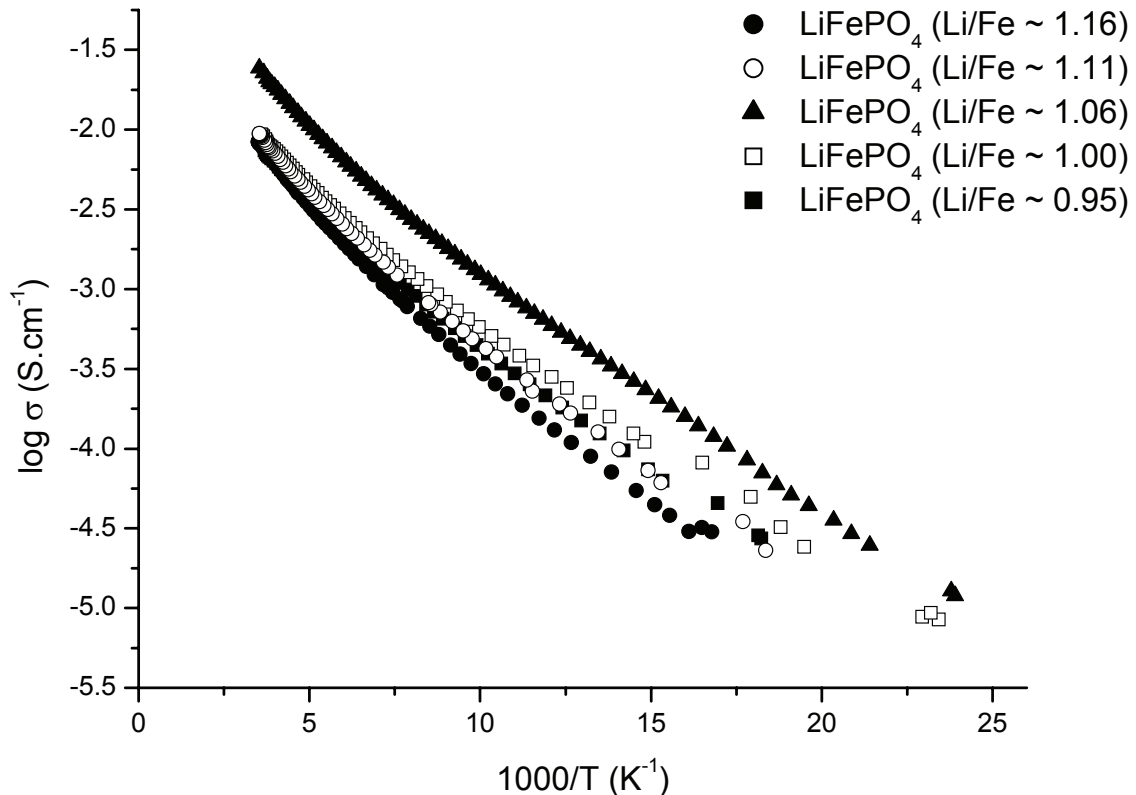
### III-3 Mesures de conductivité électronique

La comparaison des conductivités électroniques obtenues pour les cinq matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> est donnée à la **Figure III-3**. Ils présentent tous une conductivité électronique assez élevée ( $\sim 10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup> à température ambiante). On peut également constater que les matériaux présentant des rapports nominaux Li/Fe supérieurs à 1 (Li/Fe ~ 1.16, ~ 1.11 et ~ 1.06) ne présentent pas une conductivité électronique significativement plus élevée, contrairement à ce que l'on pourrait attendre avec la formation de phases olivine Li<sub>1+y</sub>Fe<sub>1-y</sub>PO<sub>4</sub> présentant des valences mixtes. Il est cependant essentiel de remarquer que la conductivité des matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> résulte majoritairement du revêtement de carbone présent à la surface des particules de LiFePO<sub>4</sub>, la conductivité intrinsèque de LiFePO<sub>4</sub> stoechiométrique est effectivement très faible de l'ordre de  $\sim 10^{-9}$  S.cm<sup>-1</sup> à 25°C [7,8]. On peut cependant se demander si la variation de conductivité attendue avec la formation de phases à valence mixte ne serait pas trop faible pour être caractérisée en présence du revêtement de carbone.

Il est intéressant de noter que les conductivités électroniques reportées par Chiang et coll. pour leurs matériaux LiFePO<sub>4</sub> dits dopés avec des cations de valence élevée (Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Nb<sup>5+</sup>, ...) mais non enrobés de carbone sont de l'ordre de 10<sup>-1</sup> S.cm<sup>-1</sup> à température ambiante, soit supérieures d'un ordre de grandeur à celles que nous observons pour nos matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> enrobés de carbone. Ces résultats restent très controversés : Chiang et coll. annoncent la formation de matériaux à valence mixte [6], cependant de nombreux auteurs associent l'augmentation de conductivité à la formation d'un enrobage de carbone ou de composés conducteurs aux joints de grain. M. Thackeray [9] et Ravet et al. [10] suggèrent



effectivement que les matériaux sont synthétisés à partir de précurseurs contenant du carbone ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{FeC}_2\text{O}_4$ ) et qu'ils contiennent donc au final jusqu'à 1.5 wt% de carbone. On peut alors se demander si l'augmentation de la conductivité n'est pas due à ce carbone ou à la formation de composés conducteurs aux joints de grain. Les travaux réalisés par les groupes de Nazar [3] et Masquelier [11] ont conforté cette analyse.



**Figure III-3 :** Mesures de conductivité électronique réalisées dans le domaine de température [30 – 300] K avec la méthode des quatre pointes pour les cinq matériaux C- $\text{LiFePO}_4$  synthétisés avec différents rapports nominaux Li/Fe (~ 1.16, ~ 1.11, ~ 1.06, ~ 1.00 et ~ 0.95).

*La combinaison des caractérisations effectuées, c'est-à-dire les dosages chimiques, les analyses par spectroscopie Mössbauer et par diffraction des rayons X, ainsi que les mesures de conductivité, a permis de montrer que, quel que soit le rapport nominal Li/Fe et en conséquence le précurseur de lithium utilisé pour la synthèse, la phase formée à 800°C de type olivine serait stoechiométrique, avec plus ou moins d'impuretés dont la nature varie avec les conditions de synthèse. On peut résumer cela ainsi :*

- *quand le rapport nominal Li/Fe est supérieur à 1, des ions  $\text{Fe}^{3+}$  sont toujours présents dans les échantillons, il n'y a pas d'impureté décelable par diffraction des rayons X,*

- lorsque le rapport nominal Li/Fe est inférieur à 1, l'impureté  $Fe_2P_2O_7$  est formée.

Des études structurales préliminaires par diffraction des rayons X réalisées sur ces matériaux tendent à montrer que tous les matériaux étudiés présentent une structure olivine parfaitement ordonnée, sans différence significative de paramètres structuraux. Pour confirmer plus précisément ces résultats, des études structurales plus détaillées combinant diffraction des rayons X et des neutrons ainsi que la prise en compte de différentes formules chimiques et distributions cationiques seront présentées au chapitre suivant.

### III-4 Caractérisation électrochimique

Le comportement électrochimique de ces cinq matériaux a été étudié, grâce à des électrodes enduites, en mode galvanostatique à régime constant C/20 dans la fenêtre de potentiel [2 – 4.5] V (vs.  $Li^+/Li$ ). Les premiers cycles obtenus pour tous les matériaux sont comparés à la **Figure III-4**. Ces matériaux peuvent être classés en deux catégories :

- ceux présentant d'assez bonnes performances électrochimiques, du moins pendant les premiers cycles (C-LiFePO<sub>4</sub> avec Li/Fe ~ 1.16, ~ 1.11 et ~ 1.06),
- ceux présentant de mauvaises performances électrochimiques (polarisation élevée et faible capacité réversible) dès les premiers cycles (C-LiFePO<sub>4</sub> avec Li/Fe ~ 1.00 et ~ 0.95).

Les courbes de cyclage données pour les matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> (Li/Fe ~ 1.16, ~ 1.11 et ~ 1.06) montrent en effet une assez faible différence de potentiel entre les courbes de charge et de décharge (~ 0.10 V vs.  $Li^+/Li$ ), mais aussi une faible capacité irréversible (~ 9 mAh/g, c'est-à-dire  $\Delta x = 0.05$  pour " $Li_xFePO_4$ "). Cependant, pour les matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> (Li/Fe ~ 1.16 et ~ 1.11) on note un changement de comportement après environ 10 cycles, avec – comme on peut le constater sur l'insert de la **Figure III-4** – une augmentation très importante de la polarisation ainsi qu'une forte diminution de la capacité réversible.

Les matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> (Li/Fe ~ 1.00 et ~ 0.95) présentent quant à eux dès le premier cycle une très forte différence de potentiel entre les courbes de charge et de décharge mais également une faible capacité irréversible, cela est probablement dû à la présence de l'impureté  $Fe_2P_2O_7$ , inactive électrochimiquement dans cette fenêtre de potentiel. Ces performances électrochimiques médiocres sont conservées même après le premier cycle et se détériorent encore après quelques cycles, avec une augmentation de la polarisation et une diminution notable de la capacité réversible.

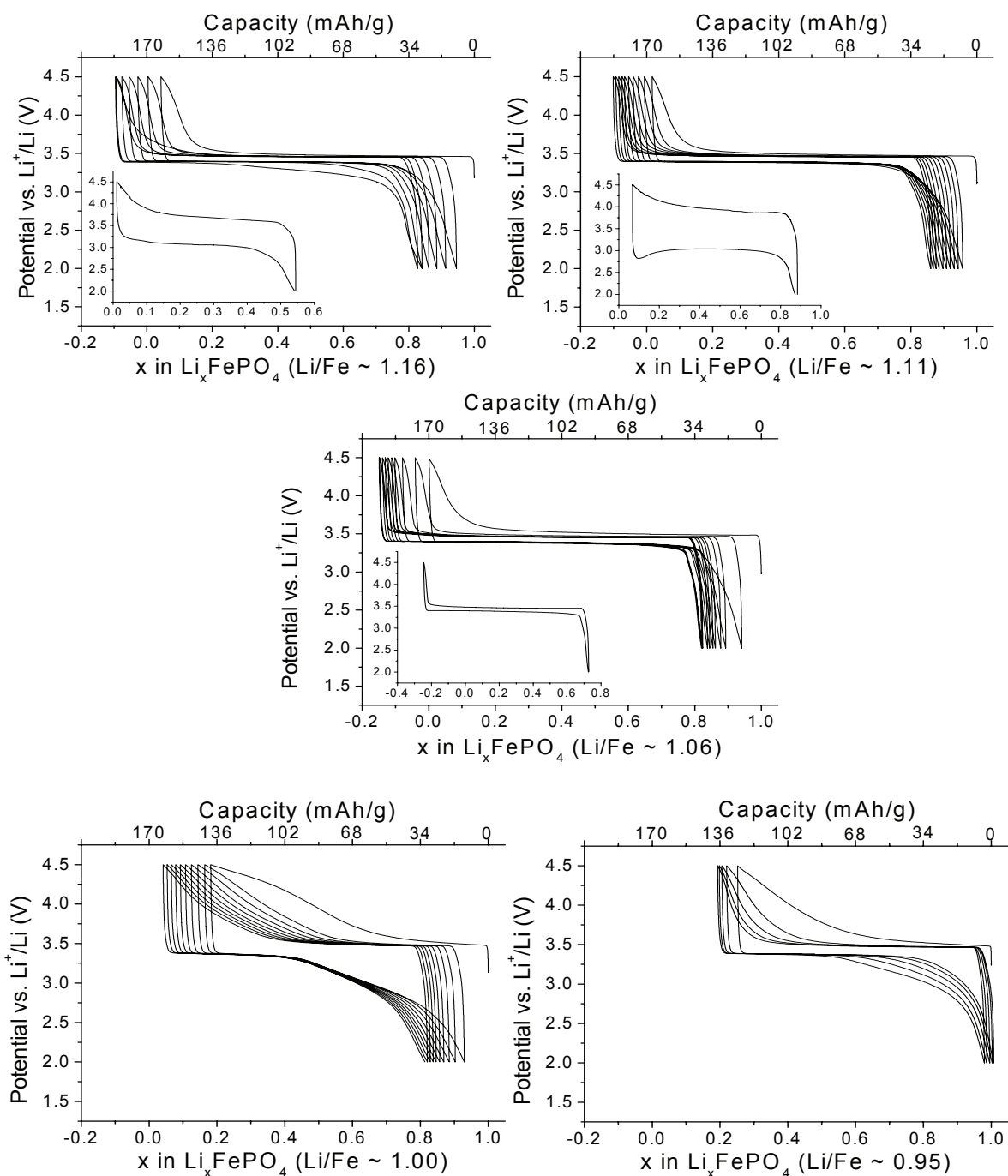


Figure III-4 : Premiers cycles électrochimiques obtenus pour les échantillons C-LiFePO<sub>4</sub>, dont le rapport nominal Li/Fe varie (~ 1.16, ~ 1.11, ~ 1.06, ~ 1.00 et ~ 0.95), les cyclages sont réalisés à température ambiante dans la fenêtre de potentiel [2 – 4.5] V (vs. Li<sup>+</sup>/Li) à régime C/20. Le vingtième cycle est donné en insert pour les matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> (~ 1.16, ~ 1.11, ~ 1.06).

*Les matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> (Li/Fe ~ 1.16 et ~ 1.11) sont très proches en composition et en nature (présence d'un taux similaire d'ions Fe<sup>3+</sup>) du matériau C-LiFePO<sub>4</sub> (Li/Fe ~ 1.06), ils présentent néanmoins des performances électrochimiques nettement inférieures. Par conséquent, on peut penser que la nature du précurseur lithié a une influence sur la microstructure et sur le comportement électrochimique des matériaux en batteries. Il faut*

*cependant aussi garder à l'esprit que ces matériaux ne sont pas "purs", présence de  $Fe_2P_2O_7$  ou d'ions  $Fe^{3+}$  supplémentaires, ce qui peut également jouer sur leurs propriétés électrochimiques en batteries au lithium.*

### III-5 Caractérisations morphologiques

La taille des particules ainsi que leur morphologie ont été étudiées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB), la **Figure III-5** donne une comparaison des cinq matériaux. On peut noter une inhomogénéité dans la distribution de taille des particules. En effet, les clichés réalisés avec les plus faibles grossissements montrent une distribution de gros agrégats avec un diamètre de 20 - 30  $\mu m$  mais également des plus petits de diamètre proche de 1  $\mu m$ . Il y a aussi de nombreuses grosses particules ( $\sim 500$  nm) dans les quatre matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> (Li/Fe  $\sim 1.16$ ,  $\sim 1.11$ ,  $\sim 1.00$  et  $\sim 0.95$ ). Leur présence est probablement liée à la nature du (des) précurseur(s) de lithium utilisé(s) lors de la synthèse - Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> pour les matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> dont le rapport Li/Fe est égal à  $\sim 1.16$  et  $\sim 1.11$  et LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> pour les matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> dont le rapport Li/Fe est égal à  $\sim 1.00$  et  $\sim 0.95$ , alors que Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> est utilisé seul pour le matériau dont le rapport Li/Fe est égal à  $\sim 1.06$ . En effet le précurseur de lithium utilisé favoriserait plus ou moins la croissance des particules malgré la présence du carbone, qui joue un rôle d'inhibiteur de croissance des particules lors de la synthèse. On peut donc penser que les précurseurs comme le carbonate de lithium et l'hydrogénophosphate de lithium favorisent la croissance des particules par rapport au phosphate de lithium.

D'autre part, il est intéressant de comparer les résultats obtenus par MEB et les tailles des domaines de cohérence déterminées grâce au profil des raies de diffraction des rayons X. En effet, cette dernière technique est plus sensible aux particules primaires de petite taille plutôt qu'aux particules de grosse taille, ce qui explique les raies larges des diagrammes de diffraction des rayons X. On constate que les petites particules observées par MEB sont de l'ordre de 50 à 100 nm en bon accord avec la taille des domaines de cohérence déterminées par DRX, ce qui signifie que ce sont des particules primaires.

Les surfaces spécifiques mesurées pour les cinq matériaux par la méthode BET varient entre 15 et 20 m<sup>2</sup>/g, en bon accord avec des surfaces BET plus faibles pour les matériaux présentant les particules primaires les plus grosses.



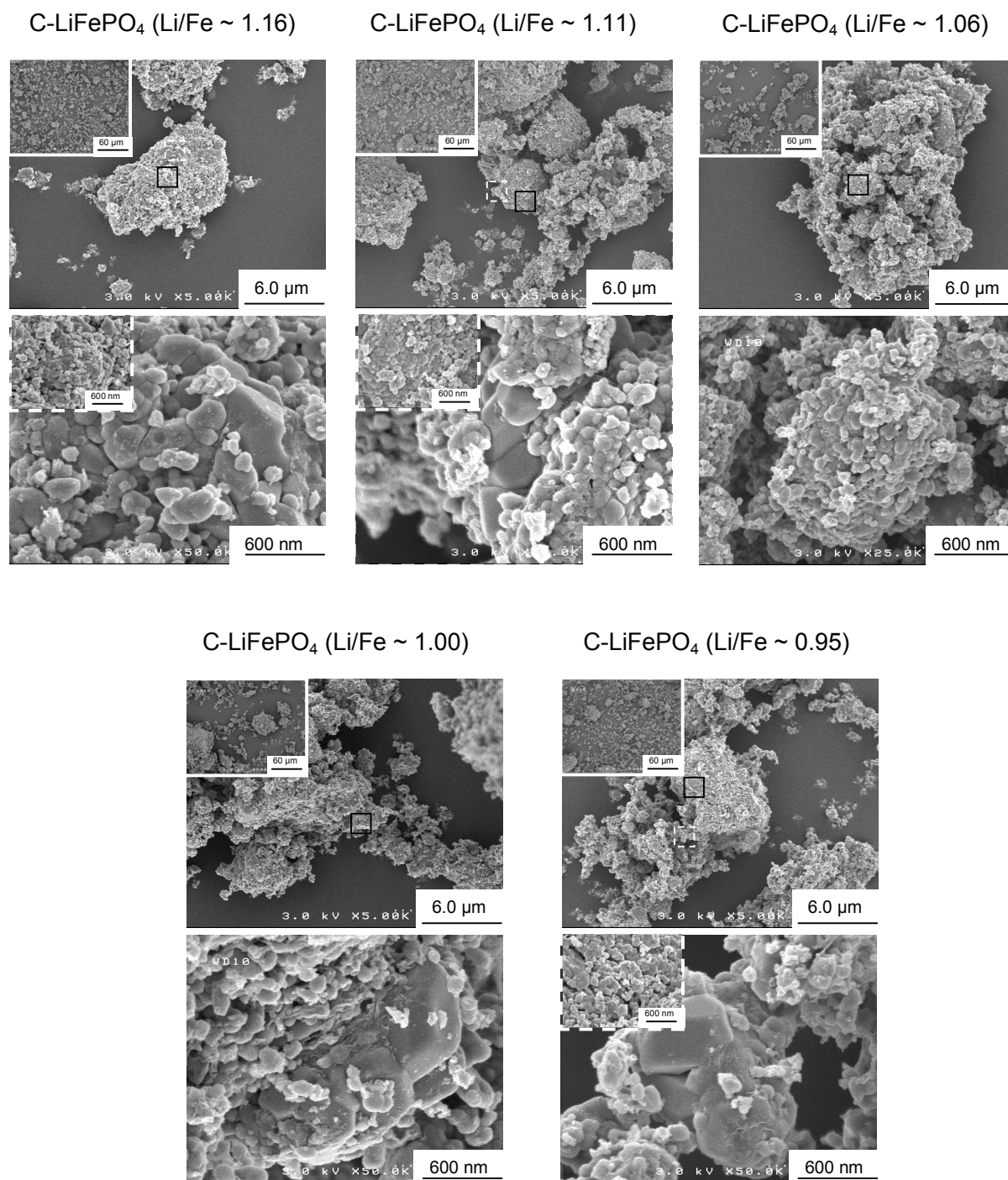


Figure III-5 : Clichés de microscopie électronique à balayage des échantillons C-LiFePO<sub>4</sub> synthétisés avec différents rapports Li/Fe (~ 1.16, ~ 1.11, ~ 1.06, ~ 1.00 et ~ 0.95).

### III-6 Conclusions

Les matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> étudiés dans ce chapitre ont été synthétisés à partir de différents précurseurs de lithium, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> - Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> afin de faire varier le rapport nominal Li/Fe et de tenter ainsi de synthétiser des composés de type olivine à valence mixte (couple Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> dans le site du métal au lieu de Fe<sup>2+</sup> uniquement) et former ainsi la solution-solide Li<sub>1+y</sub>Fe<sub>1-y</sub>PO<sub>4</sub> autour de la composition LiFePO<sub>4</sub> stoechiométrique. En effet, de tels matériaux présenteraient a priori une conductivité électronique élevée, qui favoriserait l'obtention de bonnes performances électrochimiques en batteries au lithium, moins dépendantes des conditions de synthèse et de la microstructure des échantillons (taille des particules et organisation du revêtement carboné). Les cinq matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> étudiés présentent des rapports Li/Fe nominaux variant de ~ 1.16 à ~ 0.95 ; la combinaison diffraction des rayons X / spectroscopie Mössbauer a montré la présence de l'impureté Fe<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dans les matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> avec un rapport Li/Fe ≤ 1 alors que des ions Fe<sup>3+</sup> sont présents dans les matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> présentant un rapport Li/Fe > 1. Cependant aucun des matériaux étudiés ne présente, a priori, les caractéristiques d'une solution-solide Li<sub>1+y</sub>Fe<sub>1-y</sub>PO<sub>4</sub>. Une étude structurale plus précise sur un de ces matériaux sera présentée dans le chapitre suivant afin de conforter ce résultat.

Parmi les cinq matériaux étudiés, seul le matériau C-LiFePO<sub>4</sub> (Li/Fe ~ 1.06) présente des performances électrochimiques intéressantes en batteries au lithium, avec une faible polarisation et une bonne capacité réversible. Pour les autres échantillons étudiés, il semble que l'influence de la microstructure soit un paramètre clef à l'obtention de bonnes performances en batteries au lithium, sans toutefois négliger l'impact que peuvent avoir les impuretés sur leur comportement électrochimique. En effet, quatre des matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> étudiés (obtenus à partir du carbonate et de l'hydrogénophosphate de lithium comme précurseurs lithiés) présentent un nombre important de grosses particules (> 500 nm de diamètre), qui sont néfastes à de bonnes performances électrochimiques.

Suite aux résultats obtenus lors de cette étude préliminaire, le précurseur lithié Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a été retenu pour la synthèse des matériaux étudiés dans la suite de ce manuscrit selon le protocole établi par le CEA. En effet, la suite de ce travail est axée sur l'étude de l'impact des conditions de synthèse (température, durée et vitesse du traitement thermique) sur les propriétés physico-chimiques, structurales et électrochimiques de matériaux de type olivine LiFePO<sub>4</sub>.

## Bibliographie du Chapitre III

- 1 S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, H. Rouault, *Electrochemical And Solid State Letters*, 5 (2002), A231-A233.
- 2 D. K. Kim, H. M. Park, S. J. Jung, Y. U. Jeong, J. H. Lee, J. J. Kim, *Journal Of Power Sources*, 159 (2006), 237-240.
- 3 P. S. Herle, B. Ellis, N. Coombs, L. F. Nazar, *Nature Materials*, 3 (2004), 147-152.
- 4 J. J. Chen, M. S. Whittingham, *Electrochemistry Communications*, 8 (2006), 855-858.
- 5 C. Gleitzer, *European Journal of Solid State Inorganic Chemistry*, 28 (1991), 77-91.
- 6 S. Y. Chung, J. T. Bloking, Y. M. Chiang, *Nature Materials*, 1 (2002), 123-128.
- 7 M. S. Whittingham, Y. N. Song, S. Lutta, P. Y. Zavalij, N. A. Chernova, *Journal Of Materials Chemistry*, 15 (33) (2005), 3362-3379.
- 8 C. Delacourt, L. Laffont, R. Bouchet, C. Wurm, J. B. Leriche, M. Morcrette, J. M. Tarascon, C. Masquelier, *Journal Of The Electrochemical Society*, 152 (5) (2005), A913-A921.
- 9 M. M. Thackeray, *Nature materials*, 1 (2002), 81-82.
- 10 N. Ravet, A. Abouimrane, M. Armand, *Nature materials*, 2 (2003), 702.
- 11 C. Delacourt, C. Wurm, L. Laffont, J. B. Leriche, C. Masquelier, *Solid State Ionics*, 177 (2006), 333-341.







# *Chapitre IV*



## Chapitre IV

### Influence des conditions de synthèse sur les propriétés physico-chimiques, morphologiques et électrochimiques de matériaux de structure olivine $\text{LiFePO}_4$

---



---

<i>IV-1 Synthèse des matériaux</i> .....	52
<i>IV-2 Caractérisations physico-chimiques</i> .....	53
<i>IV-3 Caractérisations structurales : détermination de la distribution cationique</i> .....	58
<i>IV-4 Caractérisations magnétiques</i> .....	64
<i>IV-5 Mesures de conductivité électronique</i> .....	66
<i>IV-6 Caractérisations par spectroscopie infrarouge</i> .....	67
<i>IV-7 Caractérisation par spectroscopie Raman</i> .....	72
<i>IV-8 Caractérisations texturales</i> .....	80
<i>IV-9 Caractérisations électrochimiques</i> .....	83
<i>IV-10 Conclusions</i> .....	90
<i>Bibliographie du Chapitre IV</i> .....	92

---



---

Comme on a pu le constater grâce à l'état de l'art sur les matériaux de type  $\text{LiFePO}_4$  et au chapitre précédent, les conditions de synthèse ont une grande influence sur les performances électrochimiques de C- $\text{LiFePO}_4$  et de nombreuses études ont été menées pour déterminer le facteur clef à l'optimisation de ces performances. Le but de cette partie est, dans un premier temps, de déterminer l'influence que peuvent avoir les différentes conditions de synthèse (température et traitement thermique), après activation mécano-chimique du mélange des précurseurs, sur les matériaux obtenus selon le protocole de synthèse mis au point par le CEA. En effet, d'après les études préliminaires, les matériaux C- $\text{LiFePO}_4$  obtenus par le CEA présentent des propriétés électrochimiques intéressantes mais la relation entre ces bonnes performances et les caractéristiques des matériaux n'est pas établie. Pour faire ce lien, des caractérisations structurales et physico-chimiques approfondies des matériaux seront réalisées, puis dans un second temps, nous corrèlerons ces propriétés physico-chimiques aux performances électrochimiques.

## IV-1 Synthèse des matériaux

Les matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> ont été obtenus par le traitement thermique du mélange des précurseurs ayant subi une activation mécano-chimique. Suite à l'étude préliminaire décrite au Chapitre III qui a permis d'optimiser le choix du précurseur de lithium pour le mode de synthèse appliqué à cette étude, ce chapitre porte sur l'influence du traitement thermique. Pour cela deux traitements thermiques sous atmosphère d'argon et deux températures (575°C et 800°C) de synthèse ont été choisis.

Les réactifs, le "phosphate de fer" – et le phosphate de lithium (Aldrich), sont mélangés de telle sorte à avoir le rapport Li/Fe égal à 1.06, précurseur de lithium et rapport qui ont donné les propriétés électrochimiques les plus intéressantes lors de l'étude préliminaire décrite au Chapitre III. A ce mélange de précurseurs sont ajoutés 10 % en masse de cellulose (Aldrich).

Le broyat obtenu, après quatre séquences de broyage de 1 h 30, est traité thermiquement dans un four tubulaire selon deux modes (rapide ou lent) et à deux températures (575°C ou 800°C). Ces conditions de synthèse ont été choisies de telle sorte à accentuer les différences de propriétés physico-chimiques (taille des particules, conductivité électronique, ...) entre les différents matériaux synthétisés.

### Traitement thermique lent :

Ce traitement thermique consiste à chauffer ~ 10 g du mélange de précurseurs à 575°C (ou 800°C) à la vitesse de 2°C/min, une fois la température atteinte le mélange est immédiatement refroidi à 2°C/min. Les échantillons obtenus à 575°C et 800°C seront respectivement nommés Fe<sub>575-slow</sub> et Fe<sub>800-slow</sub> dans la suite de ce chapitre. La durée du traitement thermique est respectivement de 9 h ou de 13 h, avec ~ 1 h 15 min ou ~ 5 h au-delà de 500°C, selon la température maximale : 575°C ou 800°C.

### Traitement thermique rapide :

Environ 10 g de mélange de précurseurs sont introduits dans un four tubulaire préchauffé à la température de 575°C (ou 800°C). Ce mélange est maintenu à cette température pendant 15 minutes avant d'être refroidi par une trempe à l'air. Les échantillons obtenus à 575°C et 800°C seront respectivement nommés Fe<sub>575-fast</sub> et Fe<sub>800-fast</sub> dans la suite de ce chapitre.

## IV-2 Caractérisations physico-chimiques

### IV-2-1 Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des rayons X des matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> (Fe<sub>800-fast</sub>, Fe<sub>800-slow</sub>, Fe<sub>575-fast</sub> et Fe<sub>575-slow</sub>) sont donnés à la **Figure IV-1**. Tous les pics observés peuvent être indexés dans une maille orthorhombique (groupe d'espace Pnma) avec les paramètres de maille  $a \sim 10.33 \text{ \AA}$ ,  $b \sim 6.009 \text{ \AA}$  et  $c \sim 4.695 \text{ \AA}$ . Aucune impureté n'a été détectée par DRX, les quatre échantillons étudiés sont donc considérés comme purs du point de vue de la diffraction des rayons X. La comparaison des largeurs à mi-hauteur (FWHM) pour les raies de diffraction les plus intenses : (101), (111), (211) et (311) est donnée dans le **Tableau IV-1** pour les quatre matériaux étudiés. Ce tableau montre comme attendu que l'augmentation de la température de synthèse provoque une augmentation de la cristallinité (taille des domaines de cohérence plus grande). La taille des domaines de cohérence, calculée grâce à la formule de Scherrer, est d'environ 70 nm pour Fe<sub>575-fast</sub> et Fe<sub>575-slow</sub> et d'environ 100 nm pour Fe<sub>800-fast</sub> et Fe<sub>800-slow</sub>, quelle que soit la direction cristallographique considérée.

### IV-2-2 Analyses chimiques

Le **Tableau IV-2** donne les résultats des analyses chimiques dont le pourcentage massique de carbone qui est compris entre 2.91 et 3.43 wt% pour les quatre matériaux. Ces dosages chimiques montrent, comme attendu d'après la composition nominale, de légers excès de lithium et de phosphore par rapport au fer (rapports Li/Fe et P/Fe > 1). Cela suggère donc la présence d'une impureté riche en lithium et en phosphore et/ou la formation d'un matériau de structure olivine de composition Li<sub>1+y</sub>Fe<sub>1-y</sub>PO<sub>4</sub>, impliquant la présence d'ions lithium dans le site du métal de transition et donc la présence d'ions Fe<sup>3+</sup> dans le matériau pour permettre la compensation des charges, comme cela a été envisagé au chapitre précédent. L'étude structurale détaillée sera présentée dans la suite de ce chapitre.

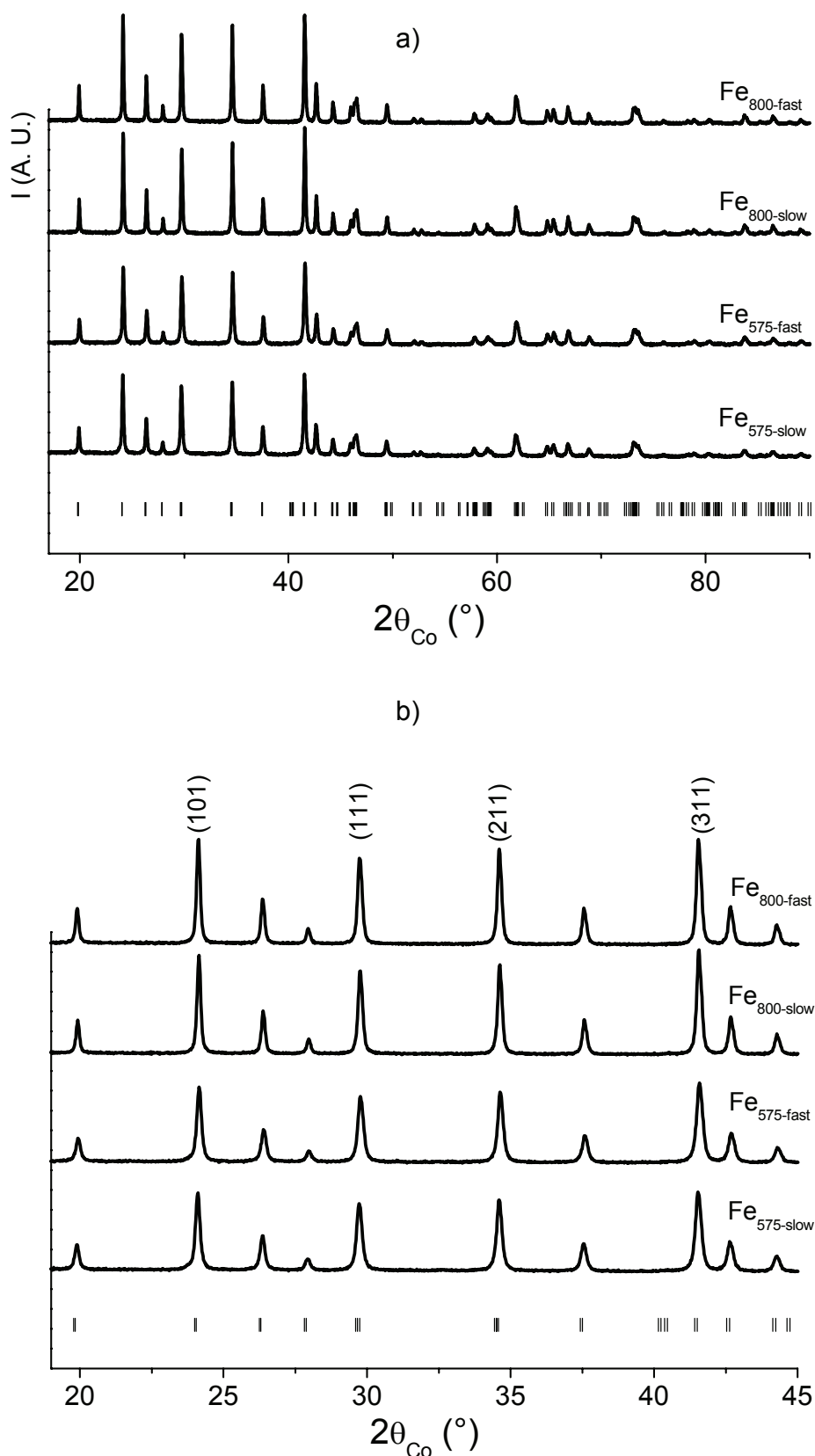


Figure IV-1 : a) Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus pour les quatre matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> synthétisés avec différents traitements thermiques et à différentes températures, b) Agrandissement de ces diagrammes de diffraction des rayons X dans le domaine angulaire [17 - 45]° (2θ).

**Tableau IV-1 : Comparaison des largeurs à mi-hauteur (FWHM) pour quelques raies sélectionnées dans les diagrammes de diffraction des rayons X ; ces largeurs de raies ont été corrigées de la contribution instrumentale du diffractomètre. Cette correction est réalisée avec les données obtenues pour LaB<sub>6</sub>. La taille des domaines de cohérence (L) a été estimée grâce à la formule de Scherrer  $FWHM(2\theta) = 0.9\lambda/(L.\cos\theta)$  où  $\lambda = 1.789 \text{ \AA}$  pour la radiation K $\alpha$  du cobalt.**

	<b>Diffraction line</b>	<b>(101)</b>	<b>(111)</b>	<b>(211)</b>	<b>(311)</b>
<b>Fe<sub>800-fast</sub></b>	FWHM (°)	0.07	0.10	0.08	0.09
	L (nm)	130	100	120	110
<b>Fe<sub>800-slow</sub></b>	FWHM (°)	0.08	0.10	0.09	0.10
	L (nm)	120	90	110	100
<b>Fe<sub>575-fast</sub></b>	FWHM (°)	0.13	0.15	0.14	0.16
	L (nm)	75	60	70	60
<b>Fe<sub>575-slow</sub></b>	FWHM (°)	0.13	0.15	0.14	0.16
	L (nm)	75	65	70	65

**Tableau IV-2 : Résultats des dosages chimiques des éléments C, Li, Fe et P pour Fe<sub>800-fast</sub>, Fe<sub>800-slow</sub>, Fe<sub>575-fast</sub> et Fe<sub>575-slow</sub>, ainsi que la détermination des compositions Li : Fe : P des matériaux.**

	<b>C (wt.%)</b>	<b>Li/Fe</b>	<b>Li/P</b>	<b>Fe/P</b>	<b>Li : Fe : P composition (P = 1)</b>
<b>Fe<sub>800-fast</sub></b>	2.91	1.06	1.04	0.98	Li <sub>1.04</sub> Fe <sub>0.98</sub> P
<b>Fe<sub>800-slow</sub></b>	3.23	1.05 – 1.08	0.99 – 1.05	0.95 – 0.98	Li <sub>1.05</sub> Fe <sub>0.98</sub> P - Li <sub>0.99</sub> Fe <sub>0.95</sub> P
<b>Fe<sub>575-fast</sub></b>	3.22	1.06 – 1.08	1.02 – 1.07	0.96 – 0.99	Li <sub>1.02</sub> Fe <sub>0.96</sub> P - Li <sub>1.07</sub> Fe <sub>0.99</sub> P
<b>Fe<sub>575-slow</sub></b>	3.43	1.07	1.02	0.96	Li <sub>1.02</sub> Fe <sub>0.96</sub> P

### **IV-2-3 Analyses par spectroscopie Mössbauer**

L'analyse des matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> a également été réalisée par spectroscopie Mössbauer. Les spectres enregistrés pour ces quatre échantillons sont donnés à la **Figure IV-2**. L'ajustement des spectres calculé et expérimental est réalisé en utilisant une combinaison de raies de profil lorentzien. Comme le montre la **Figure IV-2b**, deux doublets sont nécessaires pour les quatre matériaux pour ajuster le spectre calculé au spectre expérimental.



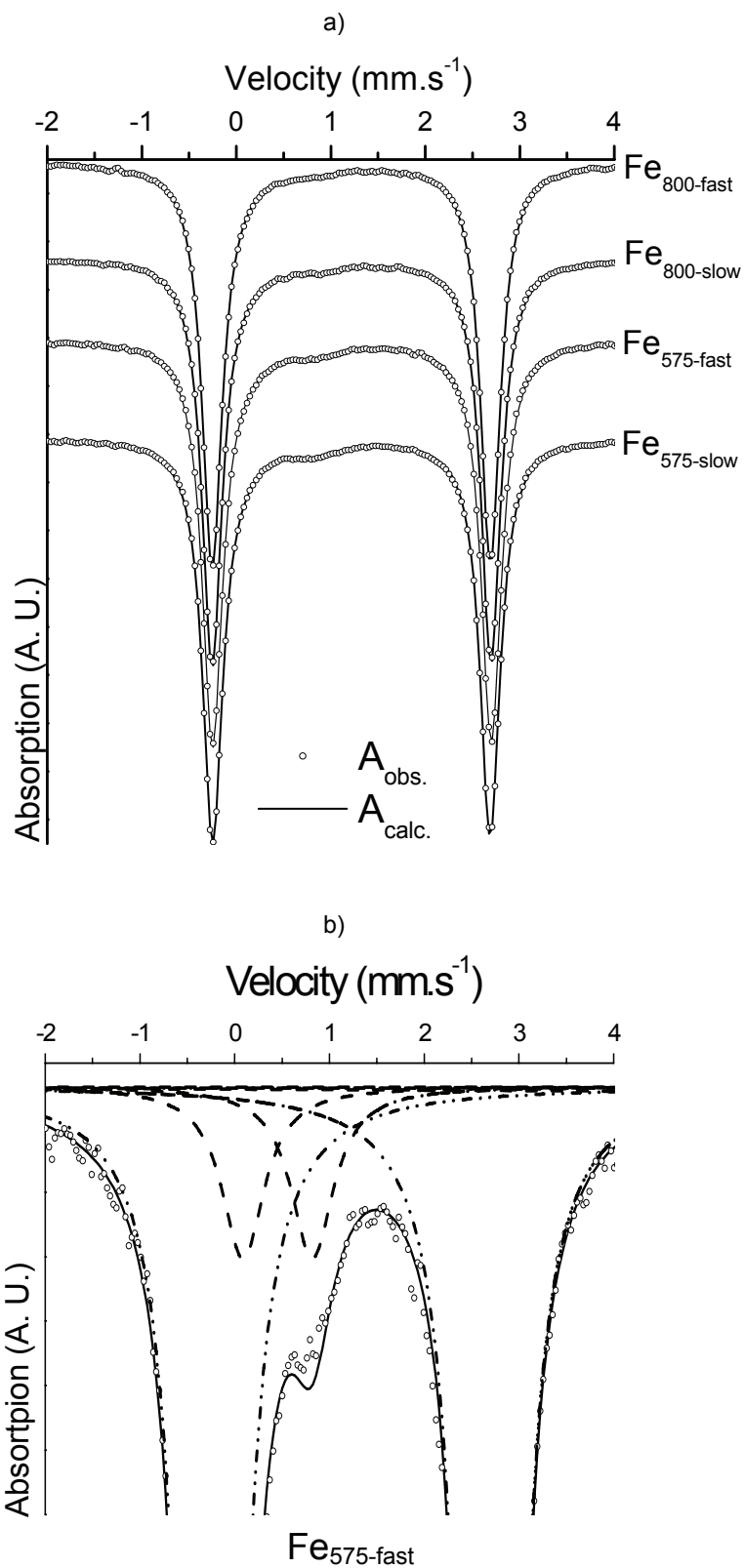


Figure IV-2 : a) Spectres Mössbauer obtenus à température ambiante pour  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$ ,  $\text{Fe}_{800\text{-slow}}$ ,  $\text{Fe}_{575\text{-fast}}$  et  $\text{Fe}_{575\text{-slow}}$ , b) L'agrandissement du spectre de  $\text{Fe}_{575\text{-fast}}$  permet de distinguer les doublets nécessaires à l'ajustement des spectres calculé et expérimental.

L'analyse des paramètres (déplacement isomérique ( $\delta$ ), éclatement quadrupolaire ( $\Delta$ ) et largeur à mi-hauteur ( $\Gamma$ )) montre que, cette fois, tous les échantillons contiennent principalement du  $\text{Fe}^{2+}$  dans un environnement octaédrique ( $\delta \sim 1.22 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $\Delta \sim 2.95 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $\Gamma \sim 0.26 \text{ mm.s}^{-1}$ ), mais également une faible quantité de  $\text{Fe}^{3+}$ , de l'ordre de 5 à 6 at. % ( $\delta \sim 0.45 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $\Delta \sim 0.76 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $\Gamma \sim 0.61 \text{ mm.s}^{-1}$ ) (cf. **Tableau IV-3**). Le doublet relatif aux ions  $\text{Fe}^{2+}$  est caractérisé par un fort éclatement quadrupolaire, dû à la configuration électronique haut spin ( $3d^6$ ) de cet ion mais également à un environnement local asymétrique des ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans la structure olivine. Les paramètres Mössbauer reportés pour  $\text{Fe}^{2+}$  sont très proches de ceux publiés dans la littérature pour  $\text{LiFePO}_4$  [1-3]. Notons que les caractéristiques Mössbauer déterminées pour les ions  $\text{Fe}^{3+}$  ne correspondent pas à celles qui seraient obtenues pour une impureté de type  $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $0 \leq n \leq 2$ ) [4-6] ou pour  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Pour ce dernier, qui est magnétique à température ambiante, on attendrait la présence d'un sextuplet, dû à la levée de dégénérescence produite par l'effet Zeeman, sauf si la distribution de taille de particules est inférieure à 10 nm. Dans ce cas un effet de relaxation se produit et un doublet superparamagnétique est observé au lieu du sextuplet [7,8].

**Tableau IV-3 : Paramètres hyperfins déterminés par spectroscopie Mössbauer pour les deux types d'ions fer présents dans les matériaux  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$ ,  $\text{Fe}_{800\text{-slow}}$ ,  $\text{Fe}_{575\text{-fast}}$  et  $\text{Fe}_{575\text{-slow}}$  ( $\delta$  : déplacement isomérique,  $\Delta$  : éclatement quadrupolaire et  $\Gamma$  : largeur à mi-hauteur). Les valeurs données en italique correspondent à l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  présent en moindre quantité. Les erreurs sont données entre parenthèses, pour déterminer l'écart-type il suffit de les multiplier par 3.**

	$\delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\Delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\Gamma$ (mm.s <sup>-1</sup> )	%	Site
<b>Fe<sub>800-fast</sub></b>	1.217(2)	2.945(2)	0.259(1)	95	$\text{Fe}^{2+}$ [O <sub>h</sub> ]
	<i>0.4(1)</i>	<i>0.7(1)</i>	<i>0.6(1)</i>	5	$\text{Fe}^{3+}$
<b>Fe<sub>800-slow</sub></b>	1.220(2)	2.951(2)	0.256(1)	95	$\text{Fe}^{2+}$ [O <sub>h</sub> ]
	<i>0.5(1)</i>	<i>0.8(1)</i>	<i>0.67(6)</i>	5	$\text{Fe}^{3+}$
<b>Fe<sub>575-fast</sub></b>	1.224(2)	2.951(2)	0.262(1)	94	$\text{Fe}^{2+}$ [O <sub>h</sub> ]
	<i>0.45(6)</i>	<i>0.73(6)</i>	<i>0.54(4)</i>	6	$\text{Fe}^{3+}$
<b>Fe<sub>575-slow</sub></b>	1.219(2)	2.936(2)	0.258(1)	94	$\text{Fe}^{2+}$ [O <sub>h</sub> ]
	<i>0.43(6)</i>	<i>0.79(6)</i>	<i>0.53(6)</i>	6	$\text{Fe}^{3+}$

Les largeurs à mi-hauteur ( $\Gamma$ ) obtenues pour les sites de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  sont significativement différentes, avec une largeur de 0.2 - 0.3 mm.s<sup>-1</sup> pour le premier et de l'ordre de 0.6 mm.s<sup>-1</sup> pour le second. Pour un environnement discret,  $\Gamma$  est attendue dans une gamme de valeur comprise entre 0.2 mm.s<sup>-1</sup> et 0.3 mm.s<sup>-1</sup>. Cet élargissement de la raie relative aux ions  $\text{Fe}^{3+}$  suggère donc une distribution d'éclatements quadrupolaires centrée à  $\sim 2.95 \text{ mm.s}^{-1}$ . Grâce à ces analyses par spectroscopie Mössbauer et les dosages chimiques, on

peut formuler différentes hypothèses : (i) les ions  $\text{Fe}^{3+}$  sont distribués statistiquement dans les sites 4c avec les ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{Fe}^{2+}$  d'une phase olivine de formule  $\text{Li}_{1+y}\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ , (ii) les ions  $\text{Fe}^{3+}$  sont présents au sein d'une phase amorphe non détectée par diffraction des rayons X [3,9] et (iii) les ions  $\text{Fe}^{3+}$  sont présents comme défauts de surface dans le matériau [9]. Si l'on considère la première hypothèse, l'élargissement de la raie relative aux ions  $\text{Fe}^{3+}$  serait dû à une distribution d'environnement cationique (c'est-à-dire électronique) qui résulterait de la présence d'ions lithium ainsi que d'ions fer divalents et trivalents dans le même site cristallographique (4c), mais également au fait que chaque octaèdre  $(\text{Li,Fe})\text{O}_6$  partage des sommets avec quatre autres octaèdres  $(\text{Li,Fe})\text{O}_6$ . La largeur à mi-hauteur serait élevée seulement pour les ions  $\text{Fe}^{3+}$  car ces ions sont très sensibles à leur environnement direct du fait d'une configuration électronique ( $3d^5$ ) symétrique alors que les ions  $\text{Fe}^{2+}$  le sont moins du fait d'une configuration électronique ( $3d^6$ ) asymétrique.

*On peut donc résumer les résultats précédents en considérant trois hypothèses :*

- (i) *présence de lithium en excès dans la structure de type olivine ce qui donnerait une formule chimique de type  $\text{Li}_{1+y}\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$  avec une distribution cationique de type  $\text{Li}(\text{Li}_y\text{Fe}_y^{\text{III}}\text{Fe}_{1-2y}^{\text{II}})\text{PO}_4$ ,*
- (ii) *mélange de l'olivine  $\text{LiFePO}_4$  avec une phase amorphe riche en  $\text{Fe}^{3+}$  comme impureté,*
- (iii)  *$\text{LiFePO}_4$  avec des défauts de surface impliquant la présence de  $\text{Fe}^{3+}$ .*

### **IV-3 Caractérisations structurales : détermination de la distribution cationique**

#### ***IV-3-1 Diffraction des rayons X***

Pour déterminer précisément la structure de ces matériaux et plus particulièrement si l'hypothèse (i) considérant la formation d'une phase olivine de composition  $\text{Li}_{1+y}\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$  est valide, les données de diffraction des rayons X et des neutrons ont été affinées par la méthode de Rietveld avec le programme Fullprof [10]. La combinaison de ces affinements permet de déterminer les paramètres structuraux ainsi que la distribution cationique dans les sites du lithium et du fer. Dans un premier temps, un affinement par la méthode de Le Bail est réalisé, il permet de déterminer les paramètres de maille ainsi que les paramètres de profil de la fonction pseudo-Voigt utilisée pour décrire la forme des pics de diffraction. Puis, l'affinement par la méthode de Rietveld est mené en considérant l'hypothèse structurale  $[\text{Li}]_{4a}[\text{Fe}]_{4c}\text{PO}_4$

ainsi que les rapports Li/Fe et P/Fe égaux à 1. En effet, bien que les dosages chimiques aient révélé des rapports Li/Fe et P/Fe supérieurs à 1, la diffraction des rayons X n'est pas assez sensible à la présence de lithium dans le site du fer pour prendre en compte ici l'hypothèse structurale  $[\text{Li}]_{4a}[\text{Li}_y\text{Fe}_{1-y}]_{4c}\text{PO}_4$ . Les ions Li, (Fe, P, O1, O2) et O3 occupent respectivement les sites 4a (0, 0, 0), 4c (x, 1/4, z) et 8d (x, y, z) du groupe d'espace Pnma. Le profil des pics de diffraction a été décrit avec la fonction de Thompson-Cox-Hastings. Les effets de contraintes et de tailles sont très bien décrits par un modèle isotrope considérant respectivement des contributions lorentzienne et gaussienne [10]. Dans ce cas, seuls les paramètres U et Y sont affinés, tandis que V et W sont fixés aux valeurs déterminées pour  $\text{LaB}_6$ ; les facteurs de déplacement atomique isotrope sont également affinés. Les paramètres de maille et de microstructure obtenus pour les quatre matériaux C- $\text{LiFePO}_4$  sont comparés dans le **Tableau IV-4**. On constate que les paramètres de maille obtenus sont égaux à l'écart-type près à ceux publiés pour  $\text{LiFePO}_4$  [1,9,11]. Le résultat détaillé de l'affinement des données de diffraction des rayons X enregistrées pour  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$  est présenté à la **Figure IV-3**, qui donne la comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental et calculé, et dans le **Tableau IV-5**. Les faibles valeurs des facteurs de reliabilité ( $R_{\text{wp}} = 12.6\%$  et  $R_{\text{B}} = 9.74\%$ ) ainsi que la bonne minimisation de la fonction différence  $|I_{\text{obs.}} - I_{\text{calc.}}|$  montrent la qualité de l'affinement et suggèrent donc une bonne description de la structure de  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$  par une structure olivine idéale. Un résultat similaire est obtenu pour les trois autres matériaux.

**Tableau IV-4 : Comparaison des paramètres de maille et de microstructure déterminés par l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X enregistrées pour  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$ ,  $\text{Fe}_{800\text{-slow}}$ ,  $\text{Fe}_{575\text{-fast}}$  et  $\text{Fe}_{575\text{-slow}}$ . Les affinements ont été réalisés en considérant une fonction de profil de type Thompson-Cox-Hastings, où  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  représente les contraintes et L la taille des domaines de cohérence.**

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$	$\langle L \rangle$ (Å)
<b>Fe<sub>800-fast</sub></b>	10.3294(3)	6.0086(2)	4.6948(2)	291.38(1)	6.4(7) x 10 <sup>-4</sup>	740 ± 20
<b>Fe<sub>800-slow</sub></b>	10.3318(4)	6.0093(2)	4.6955(1)	291.52(1)	5.4(6) x 10 <sup>-4</sup>	710 ± 15
<b>Fe<sub>575-fast</sub></b>	10.3308(4)	6.0092(2)	4.6976(2)	291.63(2)	1.14(9) x 10 <sup>-3</sup>	440 ± 10
<b>Fe<sub>575-slow</sub></b>	10.3280(3)	6.0067(2)	4.6959(2)	291.33(2)	9.6(1) x 10 <sup>-4</sup>	495 ± 10

Les paramètres microstructuraux sont donnés dans le **Tableau IV-4**, comme attendu les matériaux  $\text{Fe}_{800\text{-slow}}$  et  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$  synthétisés à haute température présentent des tailles de domaines de cohérence plus grandes que celles déterminées pour les matériaux  $\text{Fe}_{575\text{-slow}}$  et  $\text{Fe}_{575\text{-fast}}$  synthétisés à basse température. Les différences observées lorsque l'on compare les tailles des domaines de cohérence déterminées en appliquant la formule de Scherrer

( $\sim 100$  nm et  $\sim 70$  nm respectivement pour les matériaux synthétisés à  $800^\circ\text{C}$  et  $575^\circ\text{C}$ ) à celles calculées par l'affinement réalisé avec la fonction de Thompson-Cox-Hastings ( $\sim 70$  nm et  $\sim 50$  nm respectivement pour les matériaux synthétisés à  $800^\circ\text{C}$  et  $575^\circ\text{C}$ ) sont, à notre avis, dues à des approximations différentes. Néanmoins, un même ordre de tailles de domaines de cohérence et une même hiérarchie sont obtenus pour les échantillons traités à  $575^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$  (cf. **Tableau IV-1** et **Tableau IV-4** pour comparaison). On peut également constater que, comme attendu, les contraintes diminuent avec la croissance de la taille des domaines de cohérence et par conséquent avec la température.

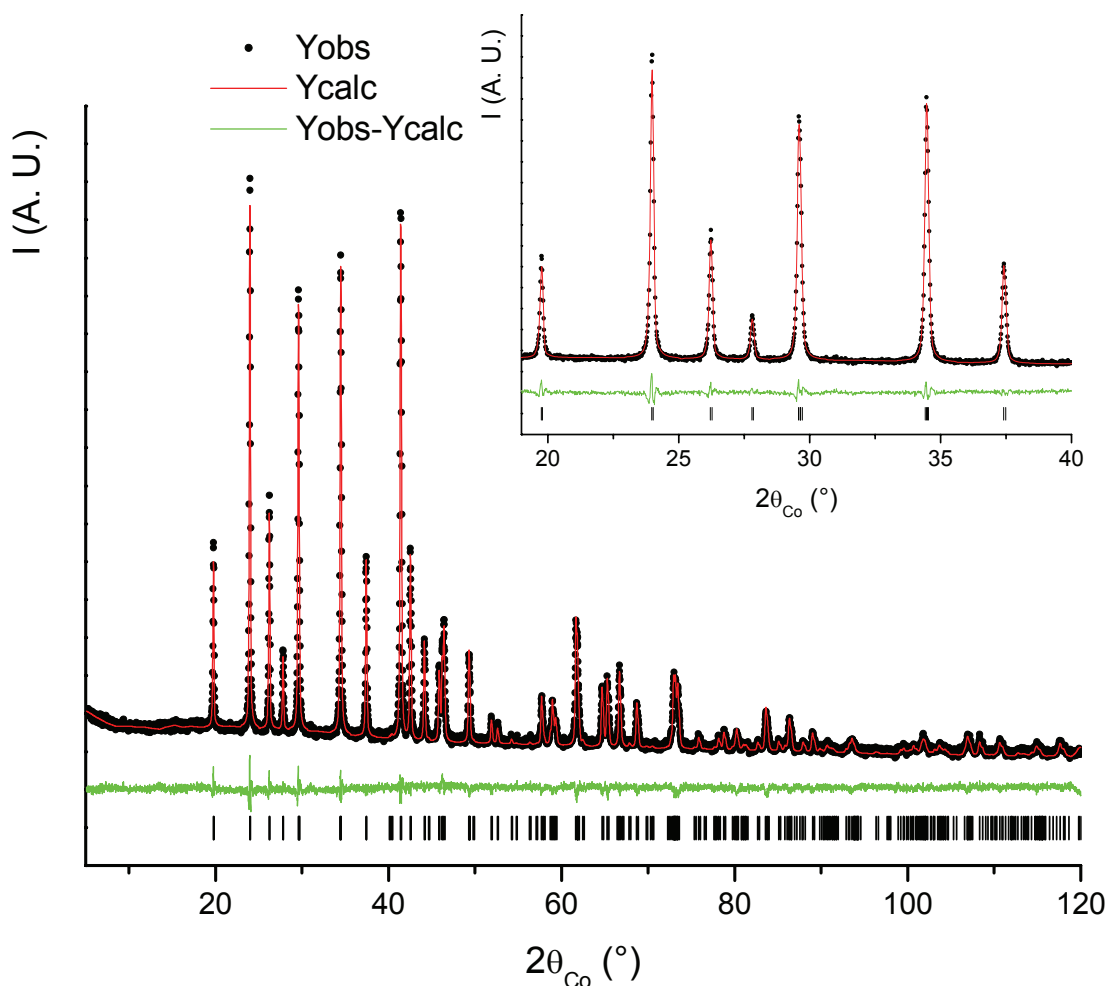


Figure IV-3 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental et calculé pour  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$ .

**Tableau IV-5 : Paramètres de structure et de profil obtenus par l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X enregistrées pour Fe<sub>800-fast</sub>.**

<b>Fe<sub>800-fast</sub></b>						
Space group : Pnma						
a = 10.3294(3) Å			V = 291.38(1) Å <sup>3</sup>			
b = 6.0086(2) Å						
c = 4.6948(2) Å						
	Site	Wyckoff positions			Occupancy	B(Å <sup>2</sup> )
Li	4a	0	0	0	1	2(1)
Fe	4c	0.2823(3)	1/4	0.974(1)	1	1.0(2)
P	4c	0.0966(6)	1/4	0.422(1)	1	0.8(2)
O <sub>1</sub>	4c	0.092(1)	1/4	0.747(3)	1	0.6(4)
O <sub>2</sub>	4c	0.455(2)	1/4	0.203(2)	1	0.6(1)
O <sub>3</sub>	8d	0.164(1)	0.051(2)	0.285(2)	1	0.8(1)

**Conditions of the run**

Temperature	300 K
Angular range	5° ≤ 2θ ≤ 120°
Number of points	6876
Displacement sample holder (2θ)	- 0.194(2)°
Number of fitted parameters	24

**Profile parameters :**

Thompson-Cox-Hastings function	Y = 0.088(2)
	U = 0.029(5)
	V = - 0.0017*
* LaB <sub>6</sub> values used as standard	W = 0.00383*

**Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution**

$$R_{wp} = 12.6 \% ; R_B = 9.74 \%$$

Note : standard deviations have been multiplied by 3, the Scor parameter being 2.39.

### IV-3-2 Diffraction des neutrons

#### IV-3-2-a Présence d'ions lithium dans le site du fer

Grâce à des longueurs de Fermi différentes (amplitude et signe) pour le lithium ( $b(\text{Li}) = -0.19 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ ) et le fer ( $b(\text{Fe}) = 0.945 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ ), la diffraction des neutrons permet de déterminer précisément la distribution cationique dans chaque site cristallographique. Pour vérifier l'hypothèse (i)  $(\text{Li})(\text{Li}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ , c'est à dire la présence d'ions lithium (Li(2)) en excès dans le site du fer (4c ( $x, \frac{1}{4}, z$ )), qui serait compensée par la présence d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  dans le matériau, les affinements des diagrammes de diffraction des neutrons ont été réalisés par la méthode de Rietveld avec la somme des taux d'occupation du Li(2) et du Fe dans le site 4c ( $x, \frac{1}{4}, z$ ) contrainte à être égale à 1. Les résultats de ces affinements sont donnés dans le **Tableau IV-6**. Les quantités de lithium déterminées comme étant dans le site 4c du fer sont respectivement égales à 0.00(1), 0.00(1), 0.01(2) et 0.009(8) pour  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$ ,  $\text{Fe}_{800\text{-slow}}$ ,  $\text{Fe}_{575\text{-fast}}$  et  $\text{Fe}_{575\text{-slow}}$ . Les résultats obtenus sont très proches pour les quatre matériaux et montrent qu'il n'y a pas d'ions lithium dans le site du fer. Cela est également confirmé par la comparaison de la simulation du diagramme de diffraction des neutrons réalisée en fixant à 5 at. % le taux d'ions lithium dans le site cristallographique du fer ( $\text{Li}(\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{0.95})\text{PO}_4$ ) au résultat de l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des neutrons pour  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$  (cf. **Figure IV-4**). L'hypothèse (i) n'est donc pas valide et ne permet pas d'expliquer la présence de ~ 5 - 6 at. % d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  dans les matériaux.

#### IV-3-2-b Echange cationique entre les ions fer et lithium

La possibilité d'un échange entre les ions lithium et fer des sites 4a et 4c a également été considérée par similitude aux résultats obtenus par le groupe de Whittingham [12] pour des matériaux  $\text{C-LiFePO}_4$  synthétisés par la voie hydrothermale. L'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des neutrons a, dans ce cas, été mené en considérant la distribution cationique  $(\text{Li}_{1-y}\text{Fe}_y)_{4a}(\text{Fe}_{1-y}\text{Li}_y)_{4c}\text{PO}_4$ . Les résultats obtenus montrent qu'il n'y a pas d'échange entre les sites 4a et 4c.

*En conclusion de cette partie, on peut dire que les quatre matériaux  $\text{C-LiFePO}_4$ ,  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$ ,  $\text{Fe}_{800\text{-slow}}$ ,  $\text{Fe}_{575\text{-fast}}$  et  $\text{Fe}_{575\text{-slow}}$ , sont parfaitement décrits par une structure  $\text{LiFePO}_4$  olivine ordonnée et stoechiométrique.*

Tableau IV-6 : Paramètres de maille obtenus par l’affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des neutrons pour Fe<sub>800-fast</sub>, Fe<sub>800-slow</sub>, Fe<sub>575-fast</sub> et Fe<sub>575-slow</sub> en considérant l’hypothèse (i), soit la présence d’ions lithium en excès dans le site du fer (4c(x, ¼, z)). Les taux d’occupation du Fe et du Li dans le site du fer 4c (x ~ 0.281, ¼, z ~ 0.977) sont également donnés.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	Occupancy in the Fe site (4c(x, ¼, z)), x ~ 0.281, z ~ 0.977	
					Fe	Li(2)
Fe <sub>800-fast</sub>	10.3309(7)	6.0094(4)	4.6950(3)	291.48(2)	1.00(1)	0.00(1)
Fe <sub>800-slow</sub>	10.3315(9)	6.0094(2)	4.6951(4)	291.50(4)	1.00(1)	0.00(1)
Fe <sub>575-fast</sub>	10.330(1)	6.0085(7)	4.6962(5)	291.47(2)	0.99(2)	0.01(2)
Fe <sub>575-slow</sub>	10.3298(7)	6.0083(4)	4.6970(3)	291.52(3)	0.991(8)	0.009(8)

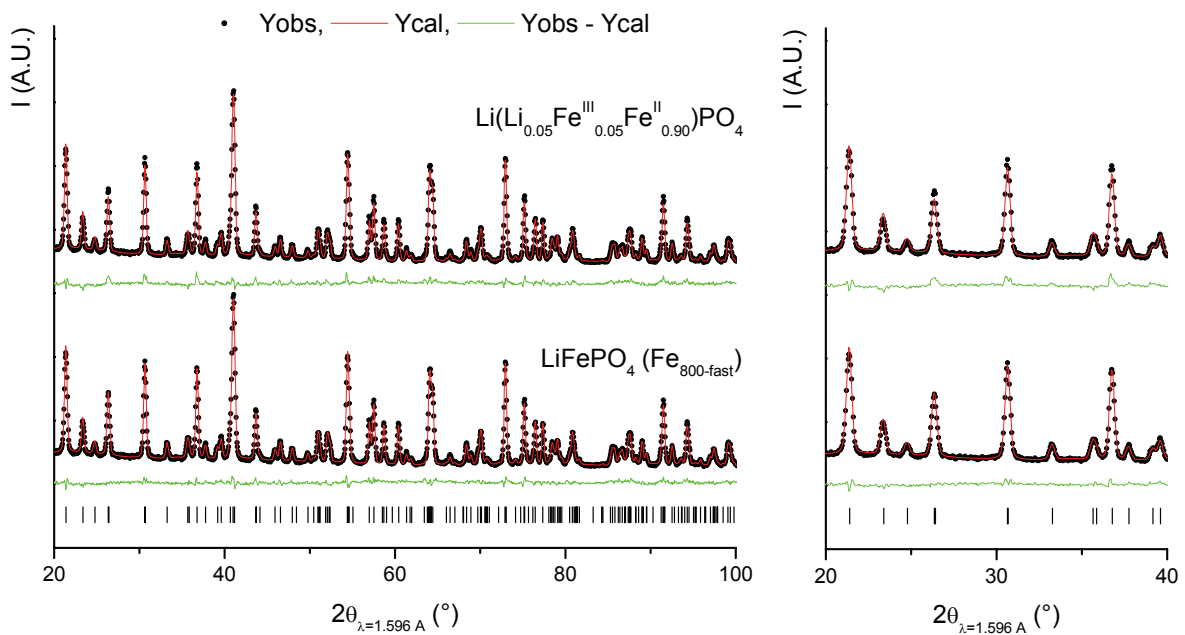


Figure IV-4 : Affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des neutrons de Fe<sub>800-fast</sub> (hypothèse structurale : LiFePO<sub>4</sub> stoechiométrique et ordonné) comparé à l’affinement réalisé en tenant compte de l’hypothèse Li(Li<sub>0.05</sub>Fe<sub>0.95</sub>)PO<sub>4</sub> avec la présence de 0.05 at. % d’ions lithium dans le site cristallographique du fer.



#### IV-4 Caractérisations magnétiques

La **Figure IV-5a** représente l'évolution du rapport H/M, avec H le champ appliqué (dans notre cas fixé à 10 kOe) et M l'aimantation molaire. Les quatre échantillons  $\text{Fe}_{575\text{-fast}}$ ,  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$ ,  $\text{Fe}_{575\text{-slow}}$  et  $\text{Fe}_{800\text{-slow}}$  présentent le même comportement avec une transition antiferromagnétique à  $\sim 50.5$  K, ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés pour l'olivine  $\text{LiFePO}_4$  dans la littérature [13-15]. Les constantes de Curie des quatre matériaux sont égales à  $3.3 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ ,  $3.5 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ ,  $3.5 \text{ emu.K.mol}^{-1}$  et  $3.6 \text{ emu.K.mol}^{-1}$  respectivement pour  $\text{Fe}_{575\text{-fast}}$ ,  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$ ,  $\text{Fe}_{575\text{-slow}}$  et  $\text{Fe}_{800\text{-slow}}$  :  $\mu_{\text{eff}}$  est donc compris entre  $5.14 \mu_B$  pour  $\text{Fe}_{575\text{-fast}}$  et  $5.37 \mu_B$  pour  $\text{Fe}_{800\text{-slow}}$ . Les constantes de Curie ont été calculées à partir de la pente de la partie linéaire de la courbe H/M en fonction de T, soit dans le domaine de température [150 - 300] K. Les valeurs des constantes de Curie déterminées pour les quatre matériaux sont proches ; cependant, elles sont significativement différentes de la constante de Curie théorique qui est de  $3.00 \text{ emu.K.mol}^{-1}$  ( $\mu_{\text{eff}} = 4.90 \mu_B$ ) pour  $\text{LiFePO}_4$  idéal. Si l'on considère la faible quantité de  $\text{Fe}^{3+}$  déterminée par spectroscopie Mössbauer, la constante de Curie serait de l'ordre de  $\sim 3.05 \text{ emu.K.mol}^{-1}$  dans l'hypothèse de 6 at. % de  $\text{Fe}^{3+}$ . Cette valeur n'est donc toujours pas conforme aux constantes de Curie expérimentales obtenues. Cette différence entre théorie et expérience pourrait suggérer que les matériaux C- $\text{LiFePO}_4$  étudiés contiennent une impureté. On peut en effet citer l'étude récente de Ravet et al. [15] qui synthétisent des matériaux  $\text{LiFePO}_4$  présentant des faibles taux d'impuretés cristallisées mais une évolution significative de la constante de Curie. Ils obtiennent  $\mu_{\text{eff}} = 5.22 \mu_B$ , soit  $C = 3.40 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ , pour un matériau  $\text{LiFePO}_4$  qu'ils considèrent "pur" contre  $\mu_{\text{eff}} = 5.47 \mu_B$ , soit  $C = 3.74 \text{ emu.K.mol}^{-1}$ , pour un matériau  $\text{LiFePO}_4$  présentant 1 % de  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  cristallisé [15].

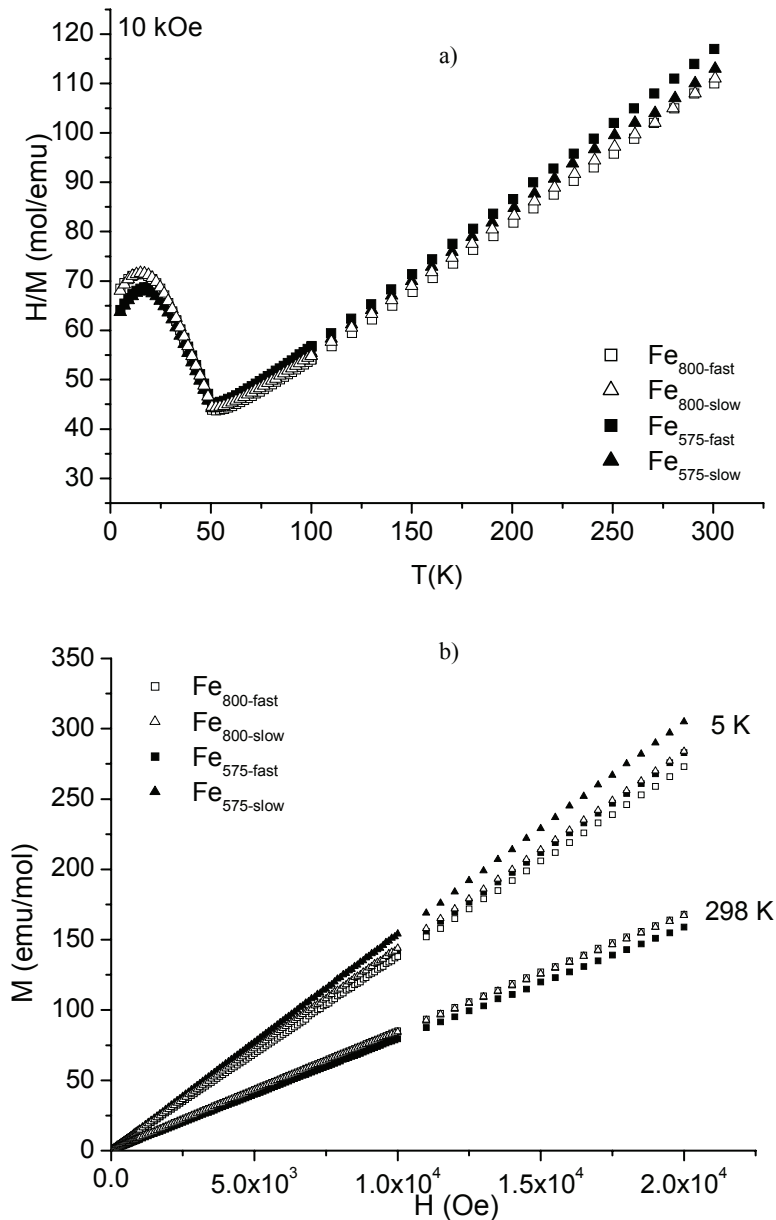


Figure IV-5 : *a*) Evolution du rapport  $H/M$  en fonction de la température ( $H$  est le champ appliqué (fixé à 10 kOe) et  $M$  l'aimantation molaire), *b*) Evolution de l'aimantation molaire en fonction du champ appliqué à  $T$  (5 K et 298 K) pour  $Fe_{800}$ -fast,  $Fe_{800}$ -slow,  $Fe_{575}$ -fast et  $Fe_{575}$ -slow.

La **Figure IV-5b** montre que l'évolution de l'aimantation molaire en fonction du champ appliqué est linéaire quelle que soit la température de mesure (5 ou 298 K) et le matériau étudié. La comparaison de ces résultats avec ceux publiés par le groupe de Julien [16-18] montre clairement que nos échantillons ne contiennent pas d'impuretés ferromagnétiques ou ferrimagnétiques cristallisées comme  $Fe_2O_3$  ou  $Fe_2P$ . Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par spectroscopie Mössbauer qui ne montrent pas, par exemple, le spectre caractéristique de  $Fe_2O_3$ .

Ces mesures magnétiques nous permettent en conséquence de conclure que les matériaux étudiés ne contiennent pas d'impuretés ferromagnétiques ou ferrimagnétiques cristallisées riches en ions  $Fe^{3+}$ . Cependant, l'hypothèse (ii) ne peut pas être complètement écartée car la présence d'impuretés magnétiques non ou mal cristallisées ne peut pas être totalement exclue.

#### IV-5 Mesures de conductivité électronique

L'évolution de la conductivité électronique, mesurée avec la méthode des quatre pointes, en fonction de la température est donnée à la **Figure IV-6**. L'influence de la température de synthèse est évidente. En effet les matériaux synthétisés à plus haute température,  $Fe_{800-fast}$  et  $Fe_{800-slow}$ , présentent une conductivité supérieure d'au moins cinq ordres de grandeur en comparaison avec les matériaux synthétisés à  $575^{\circ}C$ ,  $Fe_{575-fast}$  et  $Fe_{575-slow}$ . Les énergies d'activation calculées aux environs de 300 K diminuent avec l'augmentation de la température de synthèse. On peut donc également noter que malgré une dégradation seulement partielle de la cellulose à  $575^{\circ}C$ , les énergies d'activation obtenues pour  $Fe_{575-fast}$  et  $Fe_{575-slow}$ , respectivement 0.30 eV et 0.20 eV, sont inférieures à celle obtenue pour un matériau  $LiFePO_4$  pur (0.60 eV) [19]. Ce résultat montre bien l'importance de la cellulose, même mal dégradée, sur la conductivité du système.

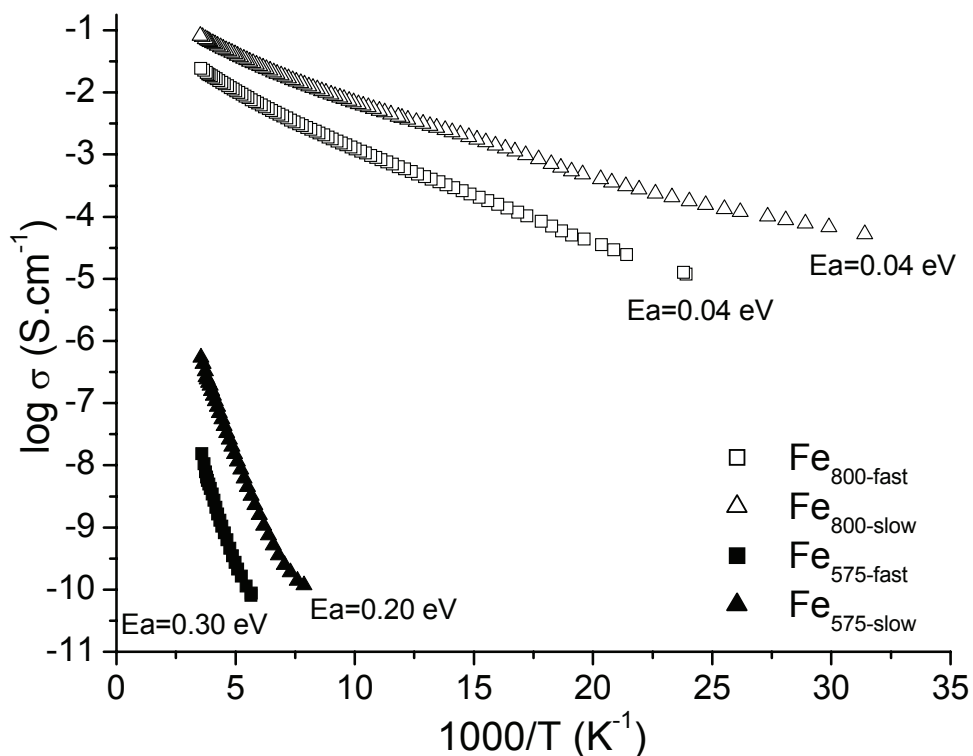


Figure IV-6 : Mesures de conductivité électronique réalisées avec la méthode des quatre pointes dans le domaine de température [30 – 300] K pour  $Fe_{800-fast}$ ,  $Fe_{800-slow}$ ,  $Fe_{575-fast}$  et  $Fe_{575-slow}$ .

## IV-6 Caractérisations par spectroscopie infrarouge

Pour identifier les défauts structuraux et étudier la structure à courte distance des matériaux, la spectroscopie infrarouge est une technique adaptée. Afin de tenter de déterminer d'où proviennent les ions fer trivalents, la caractérisation de nos matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> a été effectuée par spectroscopie infrarouge à l'Institut des Sciences Moléculaires de Talence.

Comme cela a déjà été mentionné précédemment, la structure de l'olivine LiFePO<sub>4</sub> est décrite dans le groupe d'espace Pnma également noté  $D_{2h}^{16}$  selon les règles de Schonflies. La maille de base est centrosymétrique avec quatre unités formulaires. Par conséquent, 71 modes optiques sont attendus :

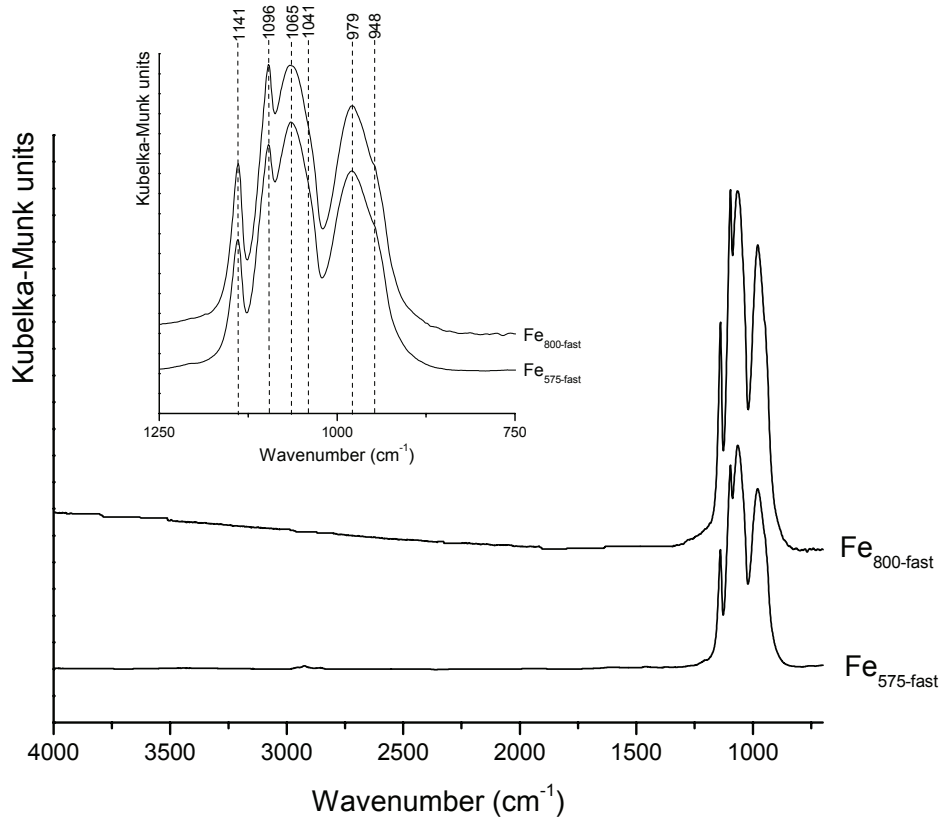
$$\Gamma = 11A_g + 7B_{1g} + 11B_{2g} + 7B_{3g} + 13B_{1u} + 9B_{2u} + 13B_{3u}$$

Les 35 modes ungerade (u) ( $13B_{1u} + 9B_{2u} + 13B_{3u}$ ) sont actifs en spectroscopie infrarouge (IR) mais inactifs en spectroscopie Raman, alors que les 36 modes gerade (g) sont actifs en spectroscopie Raman et inactifs en spectroscopie IR. Ceci signifie que le nombre de bandes prévues est élevé.

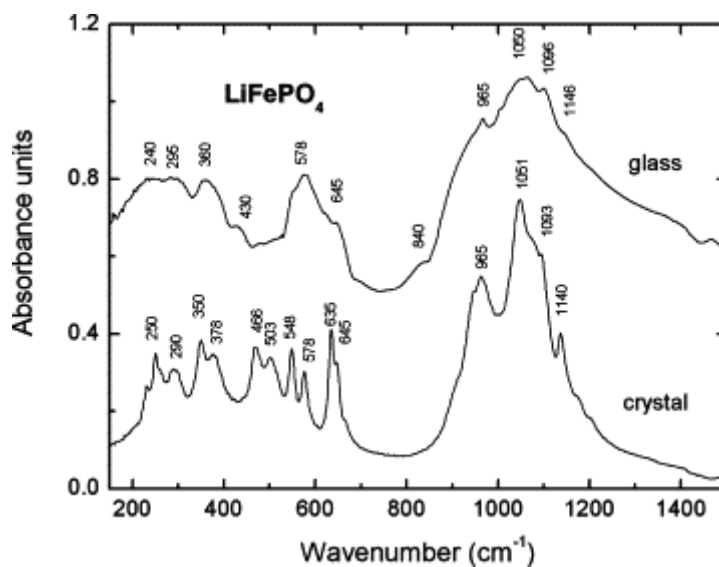
La **Figure IV-7** permet la comparaison des spectres infrarouge des matériaux Fe<sub>575-fast</sub> et Fe<sub>800-fast</sub> dans le domaine de nombres d'onde [4000 - 850] cm<sup>-1</sup>. Cette figure montre une dérive de la ligne de base et une intensité absolue plus importante du spectre du matériau Fe<sub>800-fast</sub>. Ces deux phénomènes sont dus à une conductivité supérieure de cinq ordres de grandeur du revêtement de carbone du matériau Fe<sub>800-fast</sub> comparé à celui du matériau Fe<sub>575-fast</sub>, comme on vient de le voir au paragraphe précédent. En effet, la température différente de dégradation de la cellulose (800°C pour Fe<sub>800-fast</sub> et 575°C pour Fe<sub>575-fast</sub>) induit la formation d'un revêtement carboné plus ou moins conducteur. Cette conductivité plus importante pour Fe<sub>800-fast</sub> implique alors une plus grande absorption du signal. Des résultats similaires ont été obtenus pour les spectres infrarouge des autres matériaux synthétisés à 575 et 800°C (Fe<sub>575-slow</sub> et Fe<sub>800-slow</sub>), qui selon leur température de synthèse présentent ou non une dérive de la ligne de base et une absorption plus grande de l'intensité.

Ces deux spectres montrent des bandes bien séparées et aucune différence de largeur des bandes, comme cela est souligné dans l'insert donné à la **Figure IV-7**. Cela montre que les matériaux Fe<sub>800-fast</sub> et Fe<sub>575-fast</sub> présentent une bonne cristallinité et qu'il n'y a pas de perturbations des vibrations intramoléculaires qui pourraient être induites par des défauts structuraux. En effet, comme on peut le voir à la figure 3 de la référence [20], qui est

reproduite à la **Figure IV-8**, la comparaison des spectres infrarouge enregistrés pour des matériaux  $\text{LiFePO}_4$  de cristallinités très différentes montre que des bandes larges et non séparées sont attendues pour les composés vitreux.



**Figure IV-7 :** Spectres FTIR des matériaux  $\text{Fe}_{575\text{-fast}}$  et  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$ , avec en insert un agrandissement de la zone de nombres d'onde  $[1250 - 750] \text{ cm}^{-1}$  (Il est à noter que cet insert présente des spectres en intensité relative).



**Figure IV-8 :** Comparaison des spectres FTIR de composés  $\text{LiFePO}_4$  vitreux et cristallisé [20].

Les spectres infrarouge des matériaux  $\text{Fe}_{575\text{-fast}}$  et  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$  donnés à la **Figure IV-7** ne présentent pas de différences significatives que ce soit dans la position des bandes ou dans leur largeur. Toutes les bandes observées sont situées entre  $1250$  et  $850\text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes sont liées aux modes d'élongation des anions  $(\text{PO}_4)^{3-}$ ,  $\nu_1$  et  $\nu_3$ , qui sont respectivement les modes symétrique et antisymétrique des liaisons P-O [21]. D'un point de vue théorique, pour un tétraèdre parfait décrit dans le groupe de symétrie  $T_d$  une seule bande triplement dégénérée,  $\nu_3$ , est attendue dans le domaine  $[1200 - 850]\text{ cm}^{-1}$ . Pour les tétraèdres  $\text{PO}_4$  distordus de symétrie  $C_s$  de la structure olivine, d'après l'analyse de la théorie des groupes la vibration  $\nu_3$  présente une quintuple levée de dégénérescence ( $2B_{1u} + B_{2u} + 2B_{3u}$ ) et la vibration  $\nu_1$  est active et décomposée en deux bandes ( $B_{1u} + B_{3u}$ ) [22]. En effet dans la structure olivine  $\text{LiFePO}_4$ , les tétraèdres  $\text{PO}_4$  présentent des distorsions liées au partage d'arêtes et de sommets avec les octaèdres  $\text{FeO}_6$  et  $\text{LiO}_6$ . Sur le spectre expérimental quatre bandes principales sont observées : deux fines à  $1141\text{ cm}^{-1}$  et  $1096\text{ cm}^{-1}$  et deux larges à  $1065\text{ cm}^{-1}$  et  $979\text{ cm}^{-1}$ , qui présentent chacune un épaulement respectivement à  $1041\text{ cm}^{-1}$  et  $948\text{ cm}^{-1}$ . Les trois premières bandes ( $1141\text{ cm}^{-1}$ ,  $1096\text{ cm}^{-1}$  et  $1065\text{ cm}^{-1}$ ) correspondent au mode  $\nu_3$  et celle située à  $979\text{ cm}^{-1}$  au mode  $\nu_1$ . Cette dernière est également active en spectroscopie Raman (cf. paragraphe suivant), ce qui permet de l'identifier comme étant sans ambiguïté celle associée au mode d'élongation symétrique [22]. La différence entre le nombre de bandes théoriques et le nombre de bandes expérimentales s'explique très probablement par une très faible intensité ou un chevauchement pour certaines d'entre elles qui ne permet pas de les résoudre sur le spectre expérimental. Des résultats similaires ont été rapportés par Paques-Ledent et al. [22], Ait-Salah et al. [17] et Burba et al. [23].

La **Figure IV-9** compare les spectres FTIR obtenus pour la cellulose  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$  avant traitement thermique, après 15 minutes à  $575^\circ\text{C}$  sous une atmosphère d'argon (conditions de synthèse utilisées pour  $\text{Fe}_{575\text{-fast}}$ ) et après 15 minutes à  $800^\circ\text{C}$  sous atmosphère d'argon (conditions de synthèse utilisées pour  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$ ). Les deux échantillons étudiés,  $\text{Fe}_{575\text{-fast}}$  et  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$ , présentent environ 3 % massique de carbone (cf. paragraphe IV-2-2 de ce même chapitre). Le spectre de la cellulose avant tout traitement thermique montre comme attendu des bandes dans le domaine de nombres d'onde  $[3750 - 2750]\text{ cm}^{-1}$  attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons O-H et C-H et dans le domaine  $[1800 - 750]\text{ cm}^{-1}$  associées aux vibrations de déformation des liaisons  $-\text{C}-\text{H}$  et  $=\text{C}-\text{H}$  et d'élongation des liaisons C-C, C=C et C-O. Après le traitement thermique à  $575^\circ\text{C}$ , seules sont conservées les bandes dans le

domaine  $[1750 - 750] \text{ cm}^{-1}$  mais elles sont plus larges et moins intenses ; après le traitement thermique à  $800^\circ\text{C}$  aucune bande ne reste observable, ce qui signifie une meilleure dégradation du précurseur carboné à haute température. Ce résultat signifie comme attendu et en bon accord avec les mesures de conductivité électronique, qu'une augmentation de la température de synthèse favorise une meilleure décomposition du précurseur organique carboné (cellulose) et donc la formation d'un revêtement de carbone plus conducteur.

Cependant, on peut noter que les bandes caractéristiques du revêtement de carbone ne sont pas visibles sur le spectre IR de  $\text{Fe}_{575\text{-fast}}$  (cf. **Figure IV-7**) ce qui laisse penser que cette technique d'analyse n'est pas adaptée à la détermination de la nature du revêtement de carbone présent en faible quantité à la surface des particules de  $\text{C-LiFePO}_4$ .

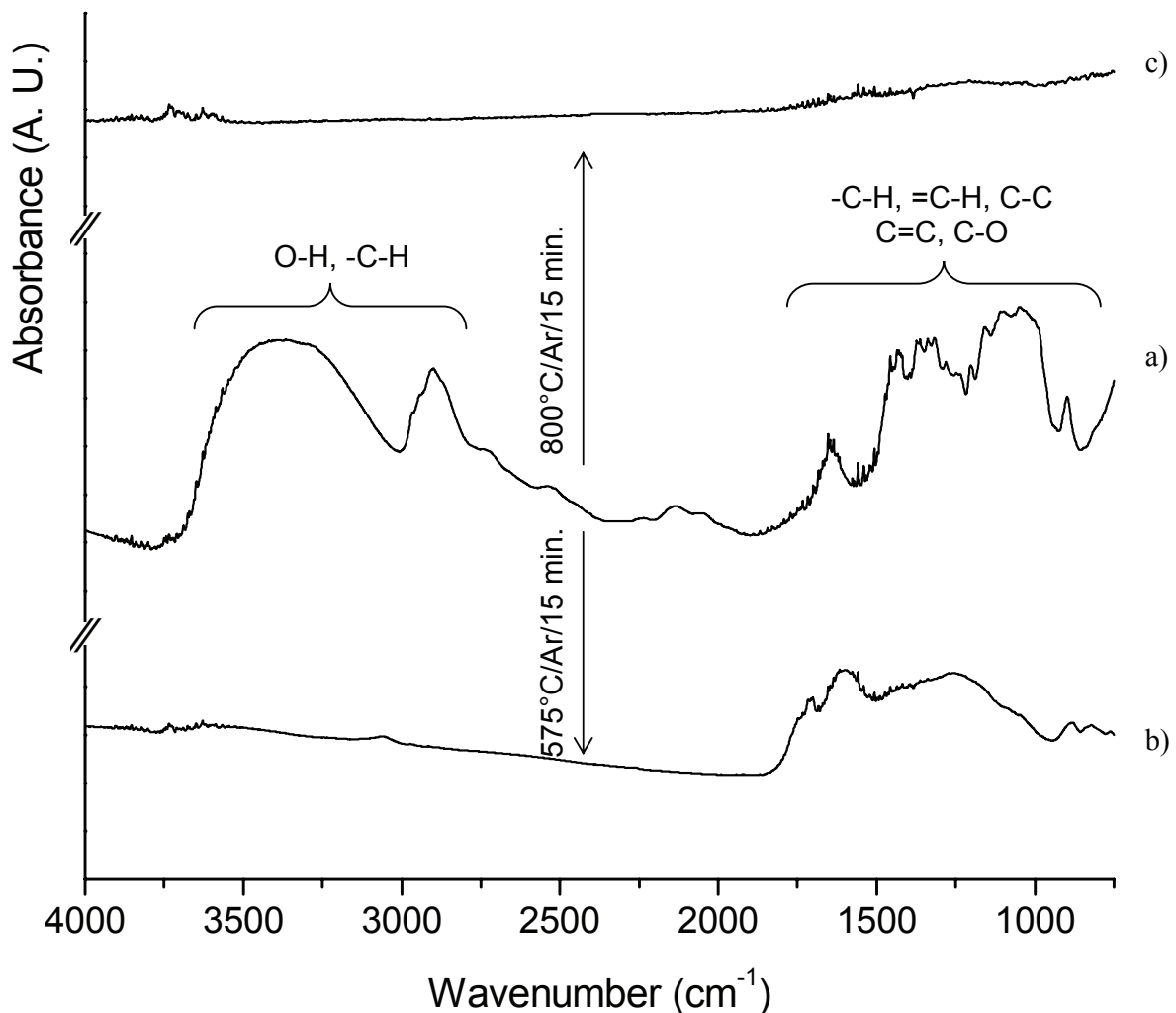
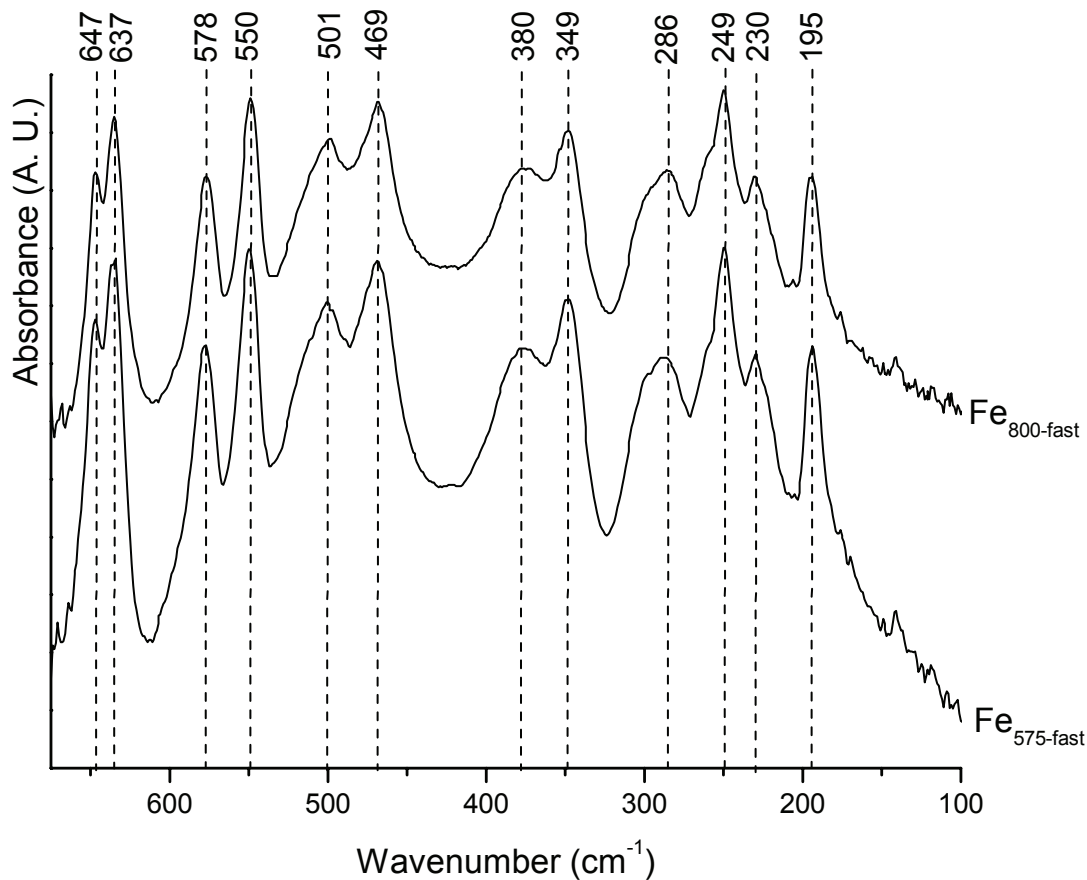


Figure IV-9 : Comparaison des spectres FTIR du précurseur carboné *a)* avant traitement thermique, *b)* après 15 min à  $575^\circ\text{C}$  sous argon (conditions de synthèse utilisées pour  $\text{Fe}_{575\text{-fast}}$ ) et *c)* après 15 min à  $800^\circ\text{C}$  sous argon (conditions de synthèse utilisées pour  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$ ).

La **Figure IV-10** présente une étude dans l'infrarouge lointain des poudres  $\text{Fe}_{575\text{-fast}}$  et  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$ . Ces spectres présentent le même nombre de bandes avec les mêmes positions, intensités et largeurs à mi-hauteur. Les positions et intensités observées sont en bon accord avec les résultats présentés dans la référence [18]. Selon la référence [21], les modes de déformation ( $\nu_2$  et  $\nu_4$ ) de l'anion  $(\text{PO}_4)^{3-}$  sont situés dans le domaine de nombres d'onde  $[570 - 420] \text{ cm}^{-1}$ . Cependant, une attribution précise de ces bandes est difficile dans la mesure où dans ce système il y a un fort couplage entre ces modes impliquant également la mobilité des ions lithium [22]. En dessous de  $400 \text{ cm}^{-1}$ , les pics sont attribués aux modes externes ou aux vibrations de réseau, celles-ci étant principalement dues aux translations et librations des anions  $(\text{PO}_4)^{3-}$ , mais également aux mouvements de translation des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Li}^+$ . Cependant, la comparaison des spectres de  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$  réalisée par Burba et al. [24] suggère que les bandes à  $230 \text{ cm}^{-1}$ ,  $469 \text{ cm}^{-1}$  et  $501 \text{ cm}^{-1}$  pourraient être assignées aux modes des "cages" de lithium alors que les bandes à  $349 \text{ cm}^{-1}$  et  $380 \text{ cm}^{-1}$  résultent du mouvement des ions lithium [20,23,24].



**Figure IV-10 :** Spectres de  $\text{Fe}_{575\text{-fast}}$  et  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$  en infrarouge lointain dans le domaine de nombres d'onde  $[675 - 100] \text{ cm}^{-1}$ .



Il est également important de noter qu'il n'y a pas de bandes entre les modes d'élongation et de déformation des ions, c'est-à-dire dans le domaine de nombres d'onde  $\sim [900 - 700] \text{ cm}^{-1}$ . Cela permet de différencier et d'attribuer les bandes d'élongation avec confiance au groupement phosphate  $(\text{PO}_4)^{3-}$  et non pas à d'autres groupements tels que  $(\text{P}_2\text{O}_7)^{2-}$  [25,26],  $(\text{P}_3\text{O}_9)^{3-}$  [27] ou  $(\text{P}_3\text{O}_{10})^{5-}$  [28] pour lesquels des bandes sont présentes dans le domaine  $[900 - 700] \text{ cm}^{-1}$ . Cela confirme donc qu'il n'y a pas de tels groupements phosphates complexes dans les matériaux étudiés.

*En résumé, on peut dire que ces matériaux,  $\text{Fe}_{575\text{-fast}}$  et  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$ , étudiés dans le proche et lointain infrarouge ne sont pas significativement différents du point de vue de la spectroscopie FTIR, ils sont très similaires à courte distance et ne présentent pas de défauts particuliers. La spectroscopie infrarouge a permis de confirmer la bonne cristallinité de  $\text{Fe}_{575\text{-fast}}$  et  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$  mais a également montré, grâce à la dérive de la ligne de base et à la différence d'intensité relative des spectres, une différence de conductivité électronique entre ces deux matériaux. Ces résultats peuvent être généralisés à tous les autres matériaux étudiés dans ce chapitre et synthétisés avec un traitement thermique dit "lent",  $\text{Fe}_{575\text{-slow}}$  et  $\text{Fe}_{800\text{-slow}}$ .*

## IV-7 Caractérisation par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique de choix pour caractériser le carbone présent dans les matériaux C-LiFePO<sub>4</sub>. Les spectres Raman apparaissent plus simples que les spectres IR car les bandes Raman du carbone sont amplifiées par résonance [29,30] et sont donc largement plus intenses que les bandes des modes non résonants des phosphates, qui sont de très faibles intensités.

Pour chaque échantillon, sa surface a été analysée en différents points. Quatre d'entre eux, les plus représentatifs, sont donnés (cf. **Figure IV-11**) à titre d'exemple pour les matériaux  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$  et  $\text{Fe}_{575\text{-fast}}$ . Les spectres Raman des matériaux C-LiFePO<sub>4</sub>, enregistrés avec une longueur d'onde incidente de 632.8 nm, présentent deux bandes larges et très intenses à  $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$  et  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$  dans le domaine  $[600 - 2000] \text{ cm}^{-1}$ . Ces deux bandes sont caractéristiques d'un film de carbone très fortement désorganisé [31,32]. Il est à noter que la position des bandes Raman est très dépendante de la longueur d'onde utilisée pour réaliser la mesure, une comparaison quantitative de différents spectres peut donc seulement être réalisée lorsque les expériences ont été faites à la même longueur d'onde incidente.

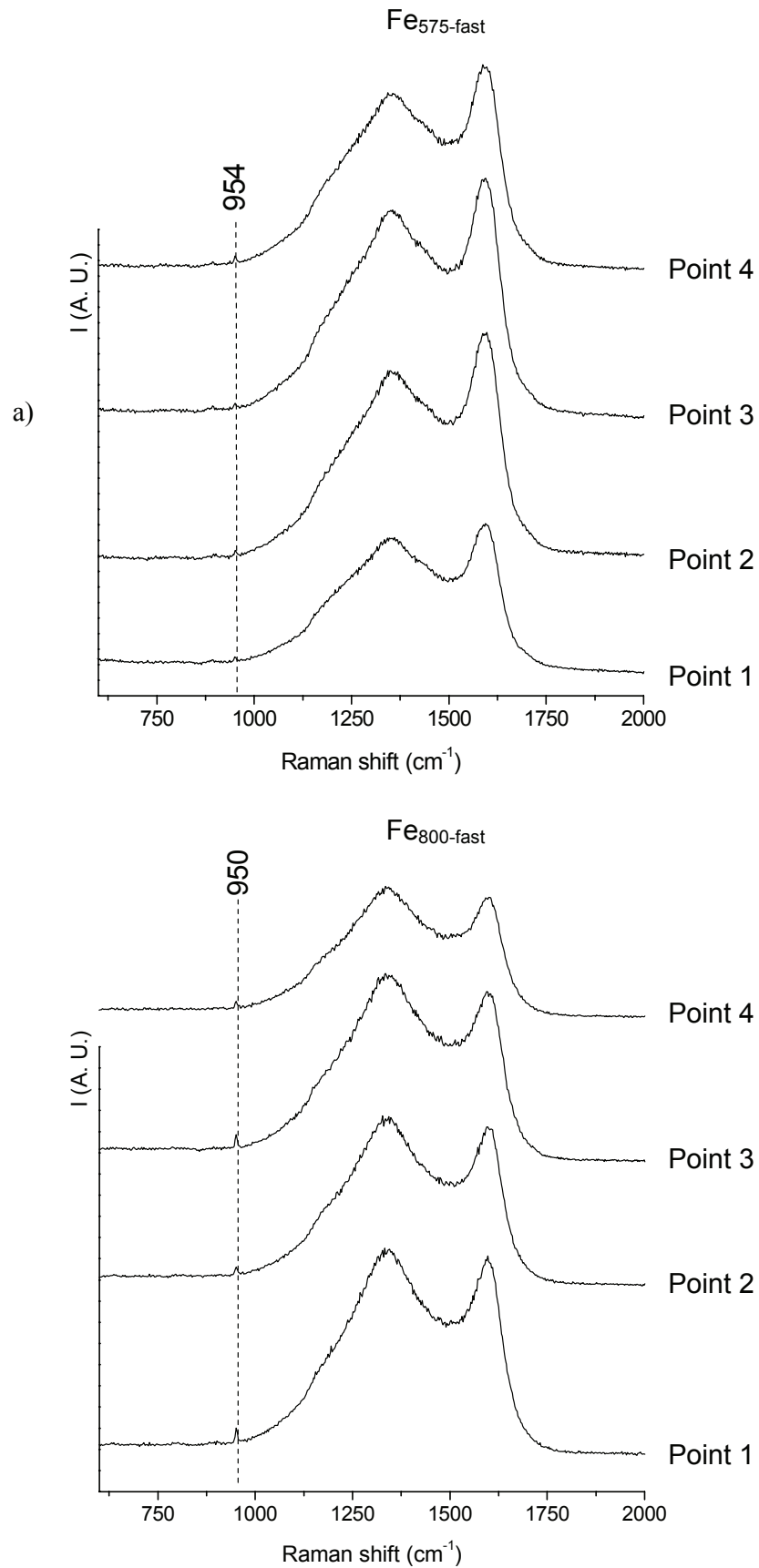


Figure IV-11 : Spectres Raman enregistrés avec une longueur d'onde d'excitation de 632.8 nm à différents points des matériaux a)  $\text{Fe}_{575\text{-fast}}$  et b)  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$ .

Les spectres Raman de la **Figure IV-11** montrent également la présence d'un pic de très faible intensité à  $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$ . L'intensité de ce pic varie entre les différents points enregistrés sur un même échantillon, mais également entre les différents matériaux étudiés. Ce pic correspond à la bande Raman la plus intense de l'anion  $(\text{PO}_4)^{3-}$  : le mode d'élongation symétrique  $\nu_1$  ( $\nu_s(\text{PO}_4)$ ). Les autres modes intramoléculaires, attendus à  $\sim 620 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ),  $\sim 986 \text{ cm}^{-1}$  et  $\sim 1058 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) d'après la référence [33], ne sont pas assez intenses pour être observés. Contrairement aux résultats reportés par Julien et al. [33], dans notre cas la position de la bande associée au mode d'élongation  $\nu_1$  à  $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$  n'est pas sensible à la présence du revêtement de carbone ( $\sim 951 \text{ cm}^{-1}$  pour le matériau  $\text{LiFePO}_4$  sans revêtement de carbone, spectre non présenté ici). On note que seules les deux larges bandes dues au carbone sont observables sur la plupart des spectres Raman, ne permettant pas l'observation des bandes de vibration associées au phosphate : ceci démontre que le carbone est présent à la surface de  $\text{LiFePO}_4$  sous la forme d'un revêtement.

Pour déterminer précisément les caractéristiques des bandes associées au carbone et en déduire ainsi sa nature, les spectres expérimentaux ont été affinés en utilisant une combinaison de quatre bandes de type Gaussienne-Lorentzienne. Le calcul est réalisé une fois la ligne de base déterminée ; la largeur à mi-hauteur (FWHM), la position et l'intensité des bandes sont affinées. La bande à  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ , dont la position est proche de celle du mode  $E_{2g}$  du graphite cristallisé, est nommée la bande G. La bande large située à  $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$  correspond principalement à la bande D associée aux imperfections du réseau graphitique [31,32]. Ces bandes D et G sont associées aux propriétés structurales et physiques des carbones : plus la graphitisation du carbone est élevée, plus la bande G est intense par rapport à la bande D. Pour le graphite cristallin seule la bande G est présente. L'attribution des deux bandes supplémentaires à  $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$  et  $\sim 1530 \text{ cm}^{-1}$  n'est pas évidente. Elles sont parfois attribuées à des matériaux carbonés très faiblement organisés et en particulier à des défauts qui sont hors du plan des couches aromatiques comme les atomes de carbone en conformation tétraédrique [34,35] ; en particulier, Doeff et al. les attribuent respectivement à "des atomes de carbone en configuration tétraédrique et à des environnements de type  $sp^3$  ( $\sim 1530 \text{ cm}^{-1}$ )" [36]. Cependant, une interprétation totalement différente a également été proposée : ces bandes peuvent résulter de modes phonons à l'intérieur de la première zone de Brillouin appartenant à différentes courbes de dispersion des feuillets de graphène et qui deviennent actifs en spectroscopie Raman du fait d'un processus de double résonance [37]. Une bande

supplémentaire, la bande D', peut également être observée à  $1620\text{ cm}^{-1}$ , elle apparaît comme un épaulement de la bande G et est absente pour un graphite bien cristallisé [34,35].

La **Figure IV-12** montre la désomation de spectres Raman des matériaux  $\text{Fe}_{575\text{-fast}}$  et  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$  avec la combinaison de bandes de type Gaussienne-Lorentzienne. La position des bandes est très similaire pour les deux matériaux ( $\Delta\nu \sim 22\text{ cm}^{-1}$  pour les bandes situées à  $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta\nu \sim 12\text{ cm}^{-1}$  pour les bandes situées à  $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$  et  $\Delta\nu \sim 5\text{ cm}^{-1}$  pour les bandes situées à  $\sim 1530\text{ cm}^{-1}$  et  $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ ). Cependant, il faut noter qu'une approximation est réalisée sur la bande G ( $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ ), en effet cette bande est en réalité la somme de deux bandes : la bande G et la bande D' (avec une contribution inférieure à 10 % pour cette dernière). Les résultats obtenus pour les spectres Raman du matériau  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$  présentés à la **Figure IV-11** sont reportés dans le **Tableau IV-7**. On peut noter la bonne reproductibilité dans les positions des bandes pour les différents points reportés dans ce tableau, en effet leur position varie de moins de  $5\text{ cm}^{-1}$ . Les largeurs à mi-hauteur de ces bandes restent aussi très similaires quel que soit le point étudié. La valeur très élevée observée pour les FWHM des bandes D ( $> 50\text{ cm}^{-1}$ ) est la signature d'un composé carboné faiblement ordonné [31,32,38]. La valeur du rapport des intensités des bandes D et G ( $I_D/I_G = R(\lambda_L)$ ) donne une bonne information sur la nature du carbone [31,32,38,39]. En particulier pour les matériaux graphitiques et avec une longueur d'onde d'excitation  $\lambda_L$  située dans le visible ( $400 < \lambda_L < 700\text{ nm}$ ), le rapport  $R(\lambda_L)$  peut être relié à la longueur de cohérence dans le plan  $L_a$ , qui est équivalente à la taille des clusters de  $\text{C sp}^2$ , grâce à la relation de Tuinstra-Koenig [40] :

$$L_a = C(\lambda_L)/R(\lambda_L) \quad (1)$$

où  $C(\lambda_L)$  est un facteur d'échelle qui dépend de la longueur d'onde  $\lambda_L$  et qui est donné par la relation :

$$C(\lambda_L) = C_0 + \lambda_L C_1 \quad (2)$$

avec  $C_0 = -126\text{ \AA}$  et  $C_1 = 0.033$  [40].

Pour les deux matériaux, une large distribution des rapports  $I_D/I_G$  est observée – de 3.0 à 3.8 avec une valeur moyenne de 3.4 pour  $\text{Fe}_{575\text{-fast}}$  et de 3.3 à 3.6 avec une valeur moyenne de 3.4 pour  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$ . Les valeurs correspondantes de  $L_a$ , déduites des deux relations précédentes avec dans notre cas  $\lambda_L = 6328\text{ \AA}$ , sont telles que  $2.2 < L_a < 2.7\text{ nm}$ . La dispersion des valeurs de  $L_a$  montre l'hétérogénéité du revêtement de carbone, qui est plus importante pour  $\text{Fe}_{575\text{-fast}}$

que pour  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$ . D'autre part, les valeurs de  $L_a$  relativement faibles révèlent que le composé carboné présent à la surface de  $\text{LiFePO}_4$  est fortement désordonné [39].

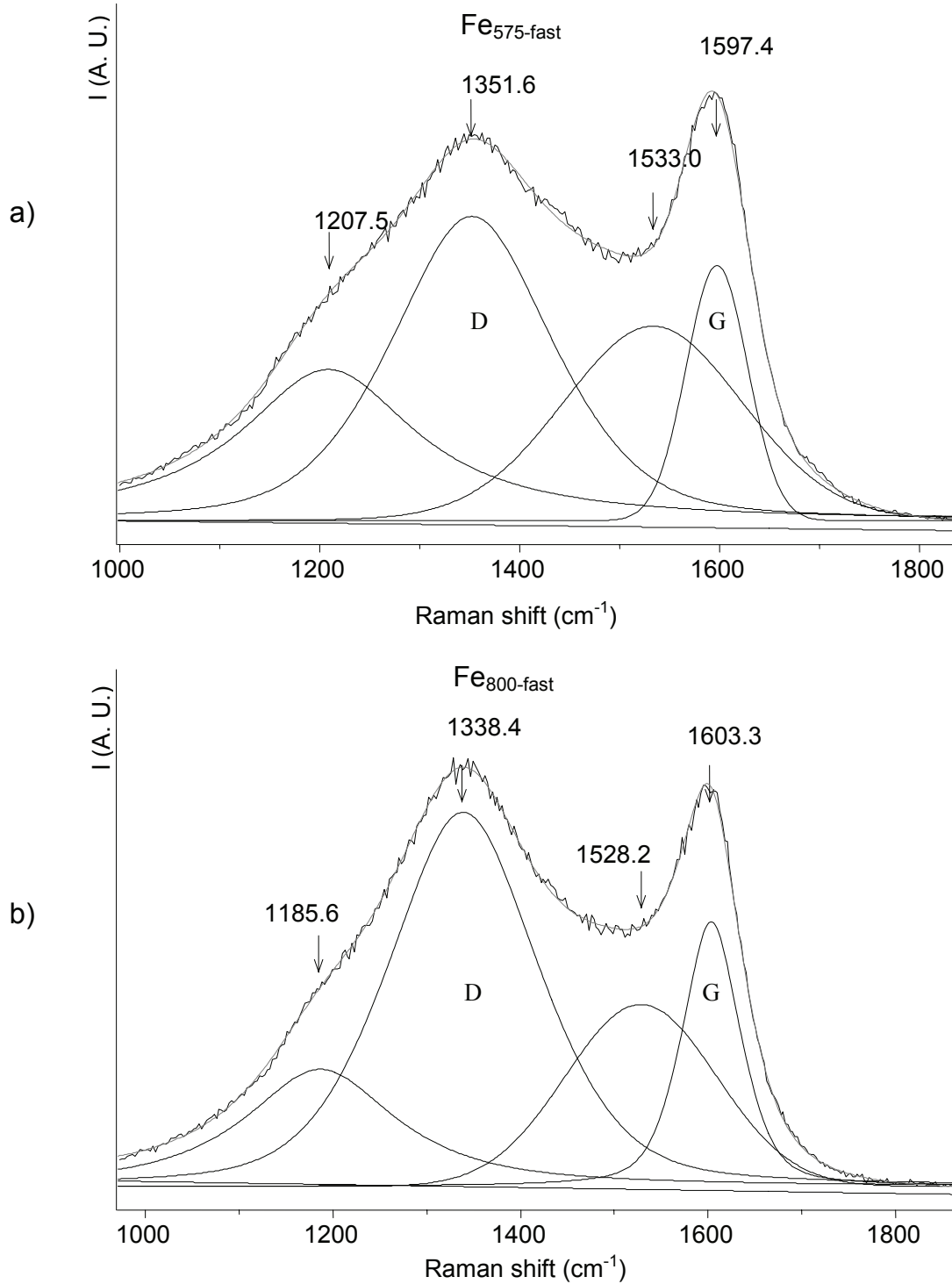


Figure IV-12 : Désommutations de spectres Raman réalisées avec des bandes de type Gaussienne-Lorentzienne pour *a)*  $\text{Fe}_{575\text{-fast}}$  et *b)*  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$ .

**Tableau IV-7 : Paramètres des quatre bandes de type Gaussienne-Lorentzienne utilisées pour affiner les bandes D et G des spectres Raman enregistrés à différents points de l'échantillon Fe<sub>800-fast</sub>. Ces spectres sont ceux reportés à la Figure IV-11.**

Point 1	Point 2	Point 3	Point 4
<b>Band position (cm<sup>-1</sup>)</b>			
1185.6	1181.5	1185.6	1185.4
1338.4	1340.1	1341.7	1340.1
1528.2	1533.4	1530.6	1531.5
1603.3	1602.4	1604.0	1603.0
<b>FWHM (cm<sup>-1</sup>)</b>			
187.0	188.4	206.6	189.0
169.2	173.2	164.4	171.5
161.5	156.2	162.3	157.9
66.1	67.9	66.8	68.0
<b>Surface</b>			
98770	114805	141148	77954
292795	364479	305275	223553
134129	169964	164161	103401
87562	105163	86077	66492
<b>I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub></b>			
3.6	3.3	3.5	3.4

La spectroscopie Raman réalisée à 632.8 nm permet de confirmer que le composé carboné présent à la surface des particules est fortement désorganisé avec une très faible longueur de cohérence dans le plan. Kostecki et coll. [36] proposent une corrélation directe entre le rapport I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>, le rapport sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup>, la conductivité électronique et la capacité réversible. Cependant comme cela a été mentionné précédemment, l'attribution des bandes à ~ 1200 cm<sup>-1</sup> et ~ 1530 cm<sup>-1</sup> au carbone sp<sup>3</sup> [36] est discutable. En effet, l'étude de composés carbonés amorphes (c'est-à-dire des Diamond Like Carbons DLC) a montré que la diffusion Raman réalisée avec des longueurs d'onde excitatrices dans le visible n'est pas capable de détecter la présence de carbone sp<sup>3</sup> alors que ces matériaux sont constitués à la fois d'espèces sp<sup>2</sup> et sp<sup>3</sup>, cette dernière étant présente en grande proportion [39,41]. Cela est dû au fait qu'en spectroscopie Raman la section efficace du carbone d'hybridation sp<sup>2</sup> est plus grande que celle du carbone d'hybridation sp<sup>3</sup> à cause des effets de résonance. L'excitation avec une lumière UV provoque une forte décroissance des processus de résonance et rend possible l'observation des modes impliquant les espèces d'hybridation sp<sup>3</sup>, qui apparaissent alors sous la forme d'une très large bande centrée à ~ 1060 cm<sup>-1</sup> et appelée la bande T [39,41].

Pour obtenir plus d'informations sur la contribution  $C sp^3$  dans les deux matériaux  $Fe_{575-fast}$  et  $Fe_{800-fast}$ , synthétisés respectivement à  $575^\circ C$  et  $800^\circ C$ , des mesures complémentaires ont été réalisées par spectroscopie Raman en utilisant la longueur d'onde incidente de 325 nm. Les spectres enregistrés avec cette longueur d'onde à différents points de l'échantillon  $Fe_{800-fast}$  sont donnés à la **Figure IV-13**, selon le point analysé différents spectres ont été obtenus. Cependant, la plupart des spectres enregistrés présentent les mêmes caractéristiques que le spectre présenté au Point 1, ce point est donc considéré comme le plus représentatif pour le matériau  $Fe_{800-fast}$ . Il est à noter que  $Fe_{575-fast}$  présente des résultats très similaires. Sur ces spectres sont observées les deux bandes larges caractéristiques du carbone. On peut noter, comme attendu [29,30,37], que la bande G conserve la même position ( $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ ), alors que la bande D est déplacée vers des nombres d'onde plus élevés ( $\sim 1390\text{ cm}^{-1}$ ). Dans tous les spectres, on note également que les bandes relatives à l'anion  $(PO_4)^{3-}$  sont présentes à  $\sim 950\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 993\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1020\text{ cm}^{-1}$  et  $\sim 1062\text{ cm}^{-1}$ , en bon accord avec les données reportées dans la littérature [22]. Cependant, l'intensité relative de ces bandes est plus élevée que celle observée pour les spectres réalisés à la longueur d'onde d'excitation de 632.8 nm, grâce à la réduction du processus de résonance associé au revêtement de carbone lors de l'excitation dans l'UV. La bande attribuée au  $C sp^3$  devrait être large et centrée à  $\sim 1060\text{ cm}^{-1}$  [39,41]. Une analyse attentive des spectres obtenus pour  $Fe_{575-fast}$  et  $Fe_{800-fast}$  ne montre aucune contribution du  $C sp^3$ . La différence de conductivité électronique entre  $Fe_{575-fast}$  et  $Fe_{800-fast}$  ne peut donc pas être attribuée à une différence d'hybridation du carbone présent dans le revêtement carboné. Le facteur qui jouerait majoritairement sur la conductivité électronique serait l'ordre (désordre) présent dans les feuillets de graphène [39].

Il est à noter que des cartographies ont également été réalisées sur des électrodes, récupérées à différents états de charge et de décharge (" $Li_xFePO_4$ ") en batteries  $Li || Fe_{800-fast}$ . Nous avons choisi de ne pas présenter ces résultats ici car les spectres Raman sont dominés par les bandes D et G associées au noir de carbone, mais également par celles associées au liant utilisé pour la réalisation de l'électrode. Par conséquent, il est difficile d'observer les bandes associées au matériau  $C-LiFePO_4$ , au matériau actif lui-même ou à son revêtement de carbone.

*L'analyse par spectroscopie Raman a permis de montrer que le carbone introduit lors de la synthèse dans les matériaux  $C-LiFePO_4$  est à la surface des particules. Cette étude a montré que le revêtement carboné des deux matériaux  $Fe_{575-fast}$  et  $Fe_{800-fast}$  est constitué de*

carbone fortement désordonné avec de faibles longueurs de cohérence (inférieures à 3 nm). Aucune contribution du carbone d'hybridation  $sp^3$  n'est observée. Cependant, on peut conclure comme attendu que  $Fe_{575-fast}$  présente une plus grande inhomogénéité dans la qualité de son revêtement de carbone.

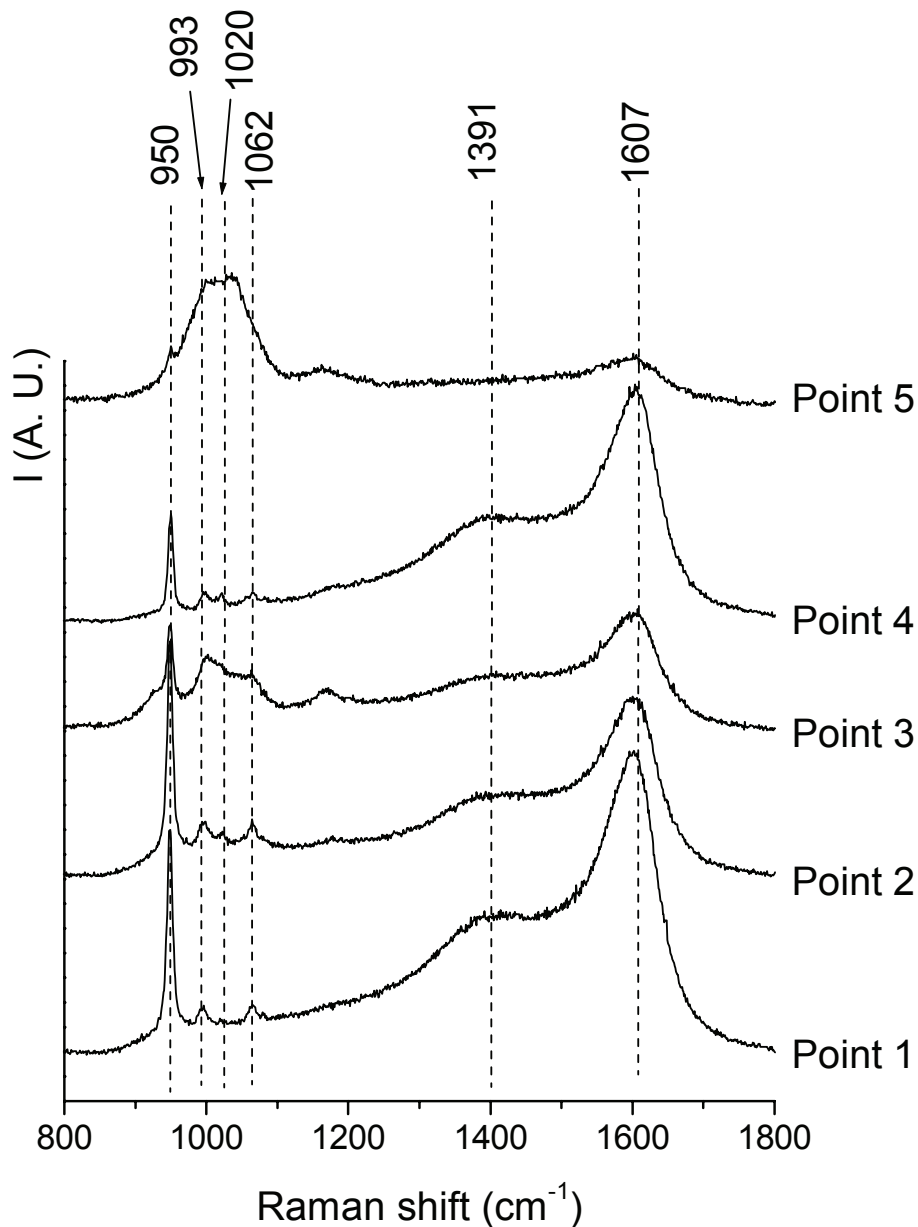


Figure IV-13 : Spectres Raman enregistrés à la longueur d'onde d'excitation de 325 nm et à différents points de l'échantillon  $Fe_{800-fast}$ .



## IV-8 Caractérisations texturales

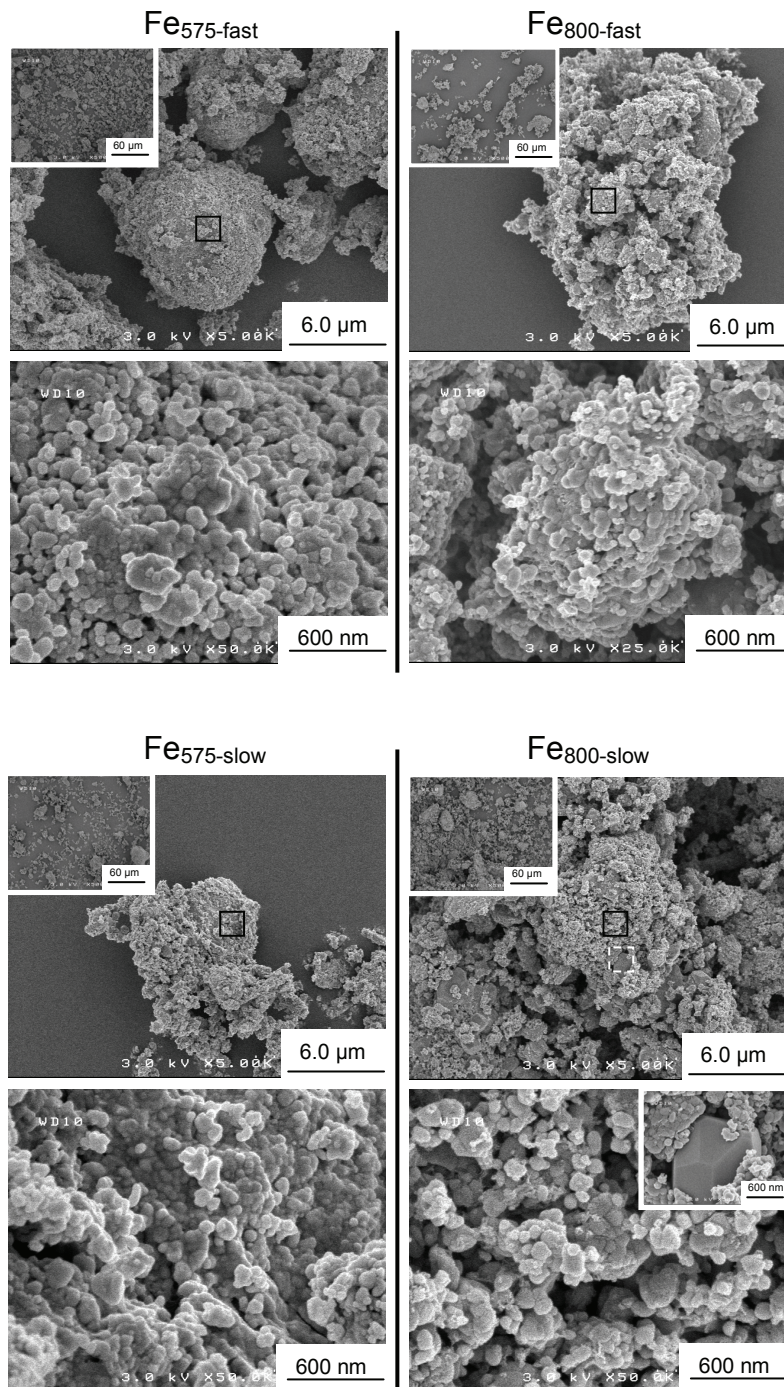
### *IV-8-1 Microscopie Electronique à Balayage*

La morphologie des particules ainsi que leur taille ont été étudiées par Microscopie Electronique à Balayage Haute Résolution. La **Figure IV-14** donne une comparaison de clichés MEB obtenus pour les quatre matériaux C-LiFePO<sub>4</sub>. Trois d'entre eux, Fe<sub>575-fast</sub>, Fe<sub>575-slow</sub> et Fe<sub>800-fast</sub>, présentent des tailles de particules très similaires de l'ordre de 60 à 100 nm. Pour l'échantillon Fe<sub>800-slow</sub>, il y a une inhomogénéité de tailles de particules plus significative, avec comme pour les autres matériaux des tailles de particules variant de 60 à 100 nm de diamètre mais également des particules plus grosses avec un diamètre supérieur à 600 nm. On peut supposer que la croissance de ces particules est due à un traitement thermique plus long à haute température, 100 min au-delà de 700°C contre seulement 15 min pour Fe<sub>800-fast</sub>.

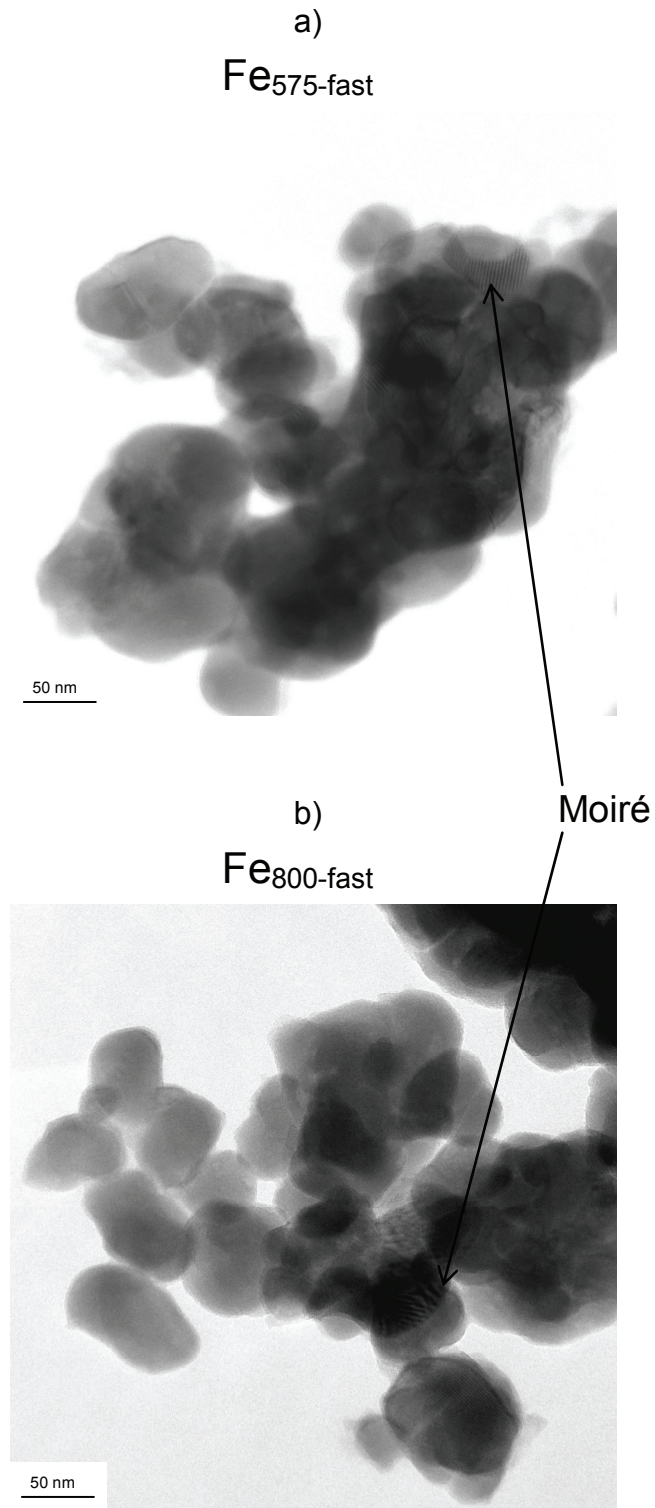
### *IV-8-2 Microscopie Electronique à Transmission*

La **Figure IV-15** présente des images de Microscopie Electronique en Transmission (MET) obtenues pour des particules primaires des échantillons Fe<sub>575-fast</sub> et Fe<sub>800-fast</sub>. La plupart des particules présente une taille comprise entre 50 et 100 nm, en bon accord avec les tailles des domaines de cohérence déterminées à partir des données de diffraction des rayons X. Il faut donc noter que les particules observées par MEB sont des particules primaires car de taille similaire aux particules observées par MET.

De plus, sur la **Figure IV-15** on note la présence de moirés quelle que soit la température de synthèse, ce qui montre la bonne cristallinité de ces matériaux. En effet, les moirés sont dus à la superposition des plans atomiques de deux cristallites différentes.



**Figure IV-14 : Clichés de Microscopie Electronique à Balayage obtenus pour les matériaux Fe<sub>800</sub>-fast, Fe<sub>800</sub>-slow, Fe<sub>575</sub>-fast et Fe<sub>575</sub>-slow. Pour avoir une vision plus représentative de la microstructure de Fe<sub>800</sub>-slow, deux micrographies sont données à l'échelle de 600 nm.**



**Figure IV-15 : Micrographies de Microscopie Electronique en Transmission réalisées pour a)  $\text{Fe}_{575\text{-fast}}$  et b)  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$ .**

### IV-8-3 Mesure de surface spécifique

Dans le **Tableau IV-8** sont reportées les mesures de surface spécifique réalisées par la méthode BET pour les quatre matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> étudiés. Toutes les valeurs reportées sont du même ordre de grandeur, comprises entre 20 et 30 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Ces valeurs expérimentales sont en bon accord avec les valeurs théoriques déterminées en considérant des particules sphériques, soit 18 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et 28 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour des particules ayant respectivement un diamètre de 100 nm et de 60 nm. Ces surfaces spécifiques sont en bon accord avec la taille des particules estimées par les différentes techniques utilisées : DRX, MEB et MET.

Notons que le carbone en plus de contribuer à une augmentation de la surface spécifique génère des porosités fermées au sein des agglomérats.

**Tableau IV-8 : Comparaison des surfaces spécifiques mesurées par la méthode BET pour Fe<sub>800-fast</sub>, Fe<sub>800-slow</sub>, Fe<sub>575-fast</sub> et Fe<sub>575-slow</sub>.**

	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>
Fe <sub>800-fast</sub>	20
Fe <sub>800-slow</sub>	21
Fe <sub>575-fast</sub>	23
Fe <sub>575-slow</sub>	28

## IV-9 Caractérisations électrochimiques

Le comportement électrochimique de ces quatre échantillons C-LiFePO<sub>4</sub> a été étudié en mode galvanostatique dans différentes conditions de cyclage.

### IV-9-1 Cyclages continus à régime constant

Pour cette étude électrochimique, les cyclages ont été réalisés à régime continu (C/20) dans la gamme de potentiel [2 – 4.5] V (vs. Li<sup>+</sup>/Li). La **Figure IV-16** montre les dix premiers cycles obtenus dans ces conditions pour les quatre matériaux C-LiFePO<sub>4</sub>, mais également l'évolution de la capacité réversible en fonction du nombre de cycles. La **Figure IV-16a** montre que la réaction de désintercalation / intercalation du lithium est associée à un plateau de potentiel à ~ 3.5 V vs. Li<sup>+</sup>/Li [42,43], elle se fait donc selon un mécanisme biphasé. Dans la suite de ce manuscrit, nous confirmerons les résultats obtenus par Yamada et collaborateurs, qui ont montré l'existence de deux domaines de solution-solide autour des deux compositions extrêmes : Li<sub>1-ε</sub>FePO<sub>4</sub> et Li<sub>ε</sub>FePO<sub>4</sub>, avec ε et ε' qui tendent vers 0 [44].

Comme le montre la **Figure IV-16b**, après le premier cycle il y a une légère augmentation de la capacité réversible, mais celle-ci demeure constante sur le reste du cyclage et ce au moins jusqu'à 80 cycles.

Les matériaux  $\text{Fe}_{575\text{-fast}}$  et  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$ , synthétisés avec des traitements thermiques rapides, présentent les capacités réversibles les plus élevées, avec par exemple pour le second, une capacité réversible de l'ordre de 160 mAh/g, valeur très proche de la valeur théorique (170 mAh/g). Les capacités réversibles des deux autres matériaux sont beaucoup plus faibles,  $\sim 130$  mAh/g pour  $\text{Fe}_{800\text{-slow}}$  et  $\sim 120$  mAh/g pour  $\text{Fe}_{575\text{-slow}}$ . La capacité irréversible varie entre 5 et 14 mAh/g, soit  $0.03 < \Delta x < 0.08$  pour  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  pour les quatre matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> étudiés. La différence de potentiel observée entre la courbe de charge et de décharge lors du premier cycle électrochimique est d'environ 0.10 V. Cependant, il est à noter que cette différence de potentiel a tendance à décroître entre le premier et le second cycle pour tous les matériaux, puis à demeurer constante tout au long du cyclage électrochimique. Dans ces conditions de cyclage,  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$  donne les meilleures performances électrochimiques. Les résultats présentés à la **Figure IV-16** sont caractéristiques, plusieurs cyclages ont en effet été effectués pour chaque matériau et tous montrent une bonne reproductibilité.



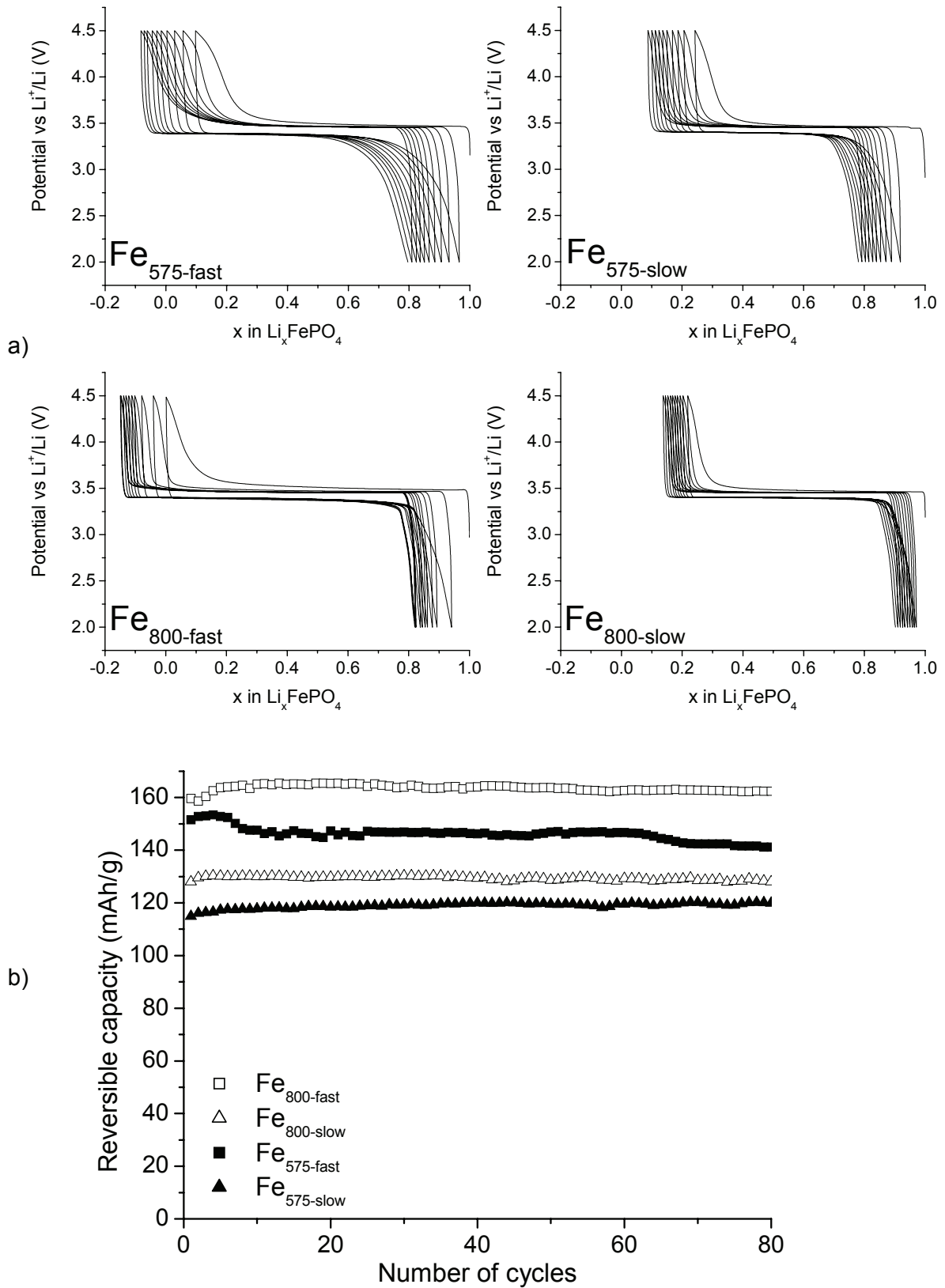


Figure IV-16 : Comparaison *a)* des courbes de cyclage (potentiel en fonction de  $x$  pour  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ ) et *b)* de la capacité réversible en fonction du nombre de cycles pour les quatre matériaux C- $\text{LiFePO}_4$  utilisés comme électrode positive dans les batteries au lithium. Ces cellules électrochimiques ont été cyclées en mode galvanostatique à régime constant (C/20) dans la fenêtre de potentiel [2 - 4.5] V (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ).

### ***IV-9-2 Cyclages électrochimiques avec variation du régime de cyclage***

Pour caractériser la réponse de ces quatre matériaux aux changements de régimes, deux modes de cyclage en puissance ont été effectués.

#### *IV-9-2-a Cyclage en puissance n°1*

Toutes les charges sont effectuées à régime C/5 jusqu'à 4.5 V vs. Li<sup>+</sup>/Li, puis sont suivies par une période de relaxation de 30 min. Les décharges sont réalisées successivement aux régimes 30C, 20C, 10C, 5C, 2C, C, C/2, C/10 et C/50 jusqu'à 2 V vs. Li<sup>+</sup>/Li. Ces neuf cycles de charge / décharge sont suivis d'une période de relaxation de 30 min puis par onze cycles à régime C/5 entre 2 et 4.5 V vs. Li<sup>+</sup>/Li. Ce programme de cyclage est ensuite répété n fois.

La **Figure IV-17** montre une comparaison des capacités réversibles obtenues pour les quatre matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> cyclés en batteries au lithium selon ce programme. Tous les matériaux étudiés présentent une bonne cyclabilité au moins jusqu'à 100 cycles. La **Figure IV-17b** donne un agrandissement de la **Figure IV-17a** pour une meilleure compréhension et illustre l'évolution du régime de cyclage. On peut noter que les matériaux recuits à plus haute température (Fe<sub>800-fast</sub> et Fe<sub>800-slow</sub>), quel que soit le traitement thermique, présentent les capacités réversibles les plus élevées à n'importe quel régime de décharge. En effet, des capacités réversibles de ~ 155 mAh/g et ~ 140 mAh/g sont obtenues pour les cyclages réalisés à régime C/5 pour Fe<sub>800-fast</sub> et Fe<sub>800-slow</sub>, alors que seulement ~ 130 mAh/g et ~ 120 mAh/g sont obtenues pour Fe<sub>575-slow</sub> et Fe<sub>575-fast</sub>. De plus, la perte de capacité réversible entre la première et la dernière série de cycles réalisés à régime C/5 est la plus faible pour les matériaux synthétisés à 800°C ; on constate en effet une perte de ~ 7 % pour Fe<sub>800-slow</sub> et Fe<sub>800-fast</sub> alors qu'elle est respectivement de ~ 13 % et ~ 20 % pour Fe<sub>575-fast</sub> et Fe<sub>575-slow</sub>. Fe<sub>800-fast</sub> présente une nouvelle fois les meilleures performances électrochimiques, du moins pour des régimes de cyclage compris entre 2C et C/5. Cependant, il est difficile d'analyser ces résultats à très fort régime du fait du rôle joué par la technologie d'électrode qui dans ce cas a une contribution majeure. En effet à régime de courant élevé, différents paramètres indépendants du matériau lui-même, peuvent influencer de manière prépondérante sur la réponse électrochimique enregistrée : composition de l'électrode, types d'électrolyte et de séparateur, ....

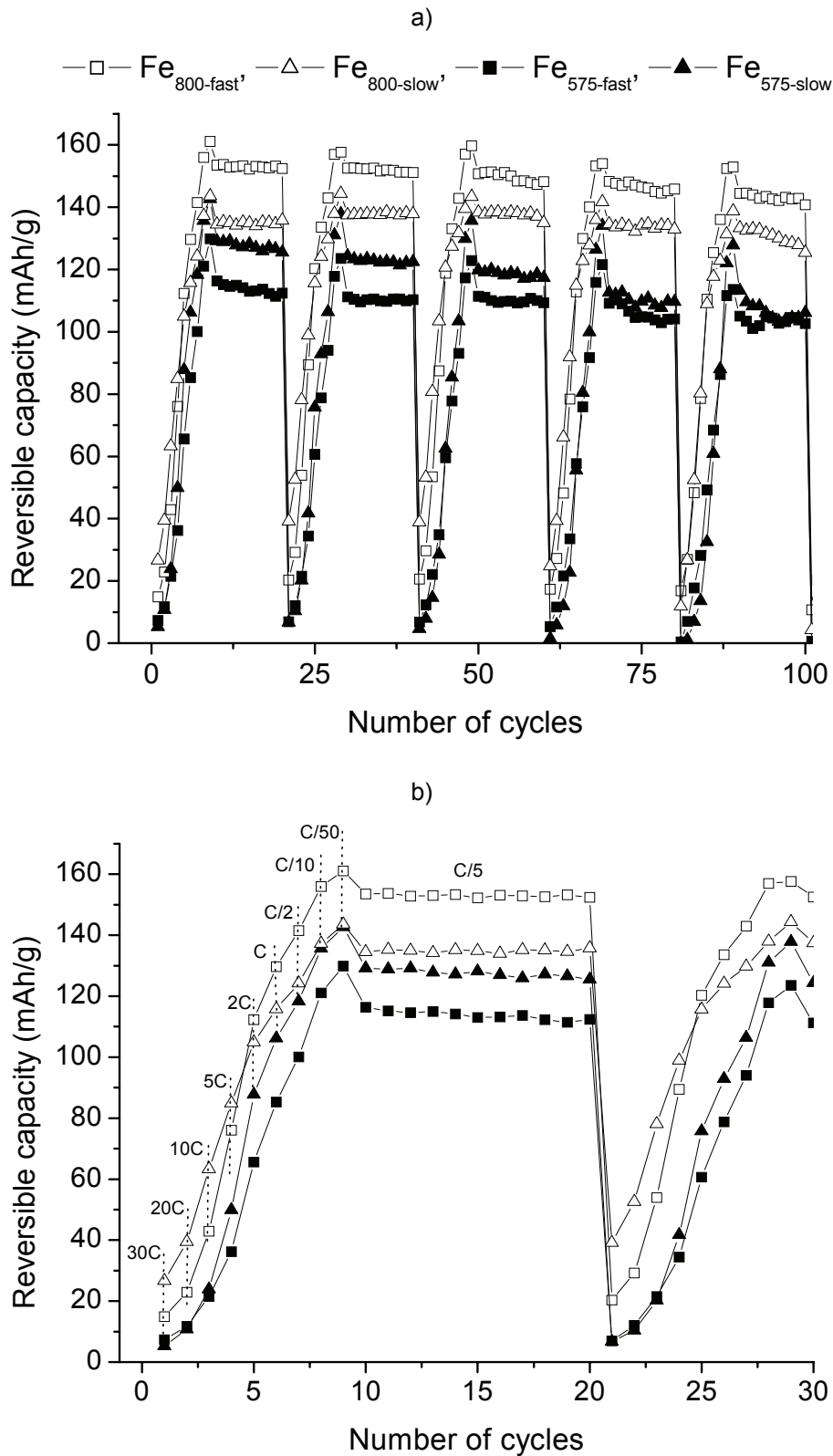


Figure IV-17 : a) Comparaison de l'évolution des capacités réversibles en fonction du nombre de cycles pour les quatre matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> utilisés comme électrode positive pour batteries au lithium. Toutes les charges sont réalisées à régime C/5 jusqu'à un potentiel de 4.5 V vs. Li<sup>+</sup>/Li, tandis que les décharges ont été réalisées à régimes C/n jusqu'à 2 V vs. Li<sup>+</sup>/Li. Un agrandissement des courbes d'évolution est donné en b) pour les 30 premiers cycles ainsi que les régimes de cyclage des décharges (C/n).



*IV-9-2-b Cyclage en puissance n°2*

Des cycles de charge / décharge sont réalisés par séquences à différents régimes  $C/n$  dans la gamme de potentiel [2 – 4.5] V (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ),  $n$  varie de 10 à 1 : le cyclage se fait donc en alternant régimes rapides et régimes lents.

La **Figure IV-18** montre l'évolution des capacités réversibles obtenues pour les quatre matériaux utilisés comme électrode positive dans les batteries au lithium dont les cyclages ont été réalisés selon le programme défini ci-dessus. Ce test électrochimique montre que les matériaux  $\text{C-LiFePO}_4$  étudiés conservent une bonne capacité réversible à régime  $C/10$  – la capacité réversible reste comparable à celle obtenue initialement – même après quelques cycles à un régime plus élevé,  $C$  par exemple. De plus, une meilleure rétention de capacité entre des séquences successives à régime lent ( $C/10$ ) et à régime rapide ( $C$ ) est de nouveau observée pour les matériaux synthétisés à haute température ( $800^\circ\text{C}$ ), en bon accord avec les résultats déjà reportés à la **Figure IV-17**. En effet, on ne note qu'une faible diminution de la capacité réversible de  $\sim 11.5\%$  pour  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$ , de  $\sim 13\%$  pour  $\text{Fe}_{800\text{-slow}}$  et de  $\sim 12\%$  pour  $\text{Fe}_{575\text{-slow}}$ , alors qu'elle est de  $\sim 30\%$  pour  $\text{Fe}_{575\text{-fast}}$ . Cependant, on peut remarquer que la capacité réversible obtenue à régime  $C$  reste supérieure à  $100\text{ mAh/g}$  pour tous les composites, ce qui est une valeur de capacité réversible tout à fait intéressante.

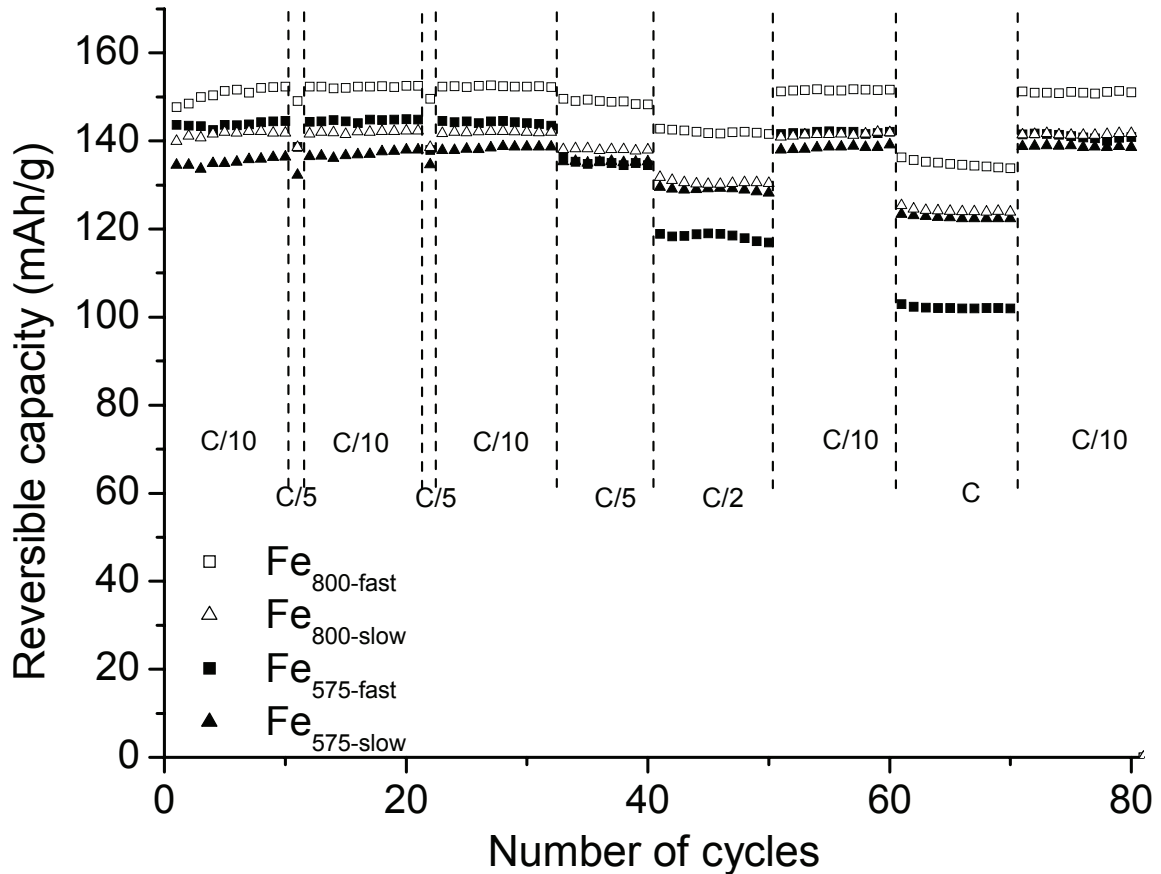


Figure IV-18 : Comparaison de l'évolution des capacités réversibles obtenues en fonction du nombre de cycles pour les quatre matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> étudiés comme matériaux d'électrode positive pour batteries au lithium. Les cellules électrochimiques ont été cyclées entre 2 et 4.5 V vs. Li<sup>+</sup>/Li pendant des séquences successives de quelques cycles à différents régimes C/n.

On peut résumer cette étude électrochimique en constatant que quelles que soient les conditions de cyclage utilisées,  $Fe_{800-fast}$  présente les meilleures performances électrochimiques en batteries au lithium, avec les capacités réversibles les plus élevées, la plus faible perte de capacité en cyclage mais également une faible capacité irréversible et une faible polarisation. Les autres matériaux présentent des performances électrochimiques moins bonnes. Ces différences de comportement électrochimique ne peuvent pas être attribuées à des différences structurales (distribution des cations), chimiques (composition) ou magnétiques. Une distribution de petites tailles de particules et la nature conductrice du revêtement de carbone obtenu à 800°C sont les facteurs clefs à de bonnes performances en batteries au lithium. .

Pour des applications de puissance, les matériaux synthétisés à 800°C ( $Fe_{800-fast}$  mais aussi  $Fe_{800-slow}$ ) présentent les meilleures propriétés électrochimiques : le bon revêtement de carbone, à l'origine de propriétés électroniques élevées pour le matériau, est probablement le

*facteur clef. Cependant, pour des applications de cyclages longue durée, une distribution de taille de particules isotrope, ce que l'on peut traduire par la présence de petites particules primaires seulement, est probablement le facteur déterminant. Les résultats précédents suggèrent également qu'établir un lien direct entre la bonne conductivité électronique de ces matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> et leurs bonnes performances électrochimiques, comme ont pu le suggérer certains auteurs [45-47], n'est pas si évident.*

*L'étude par spectroscopie Raman a permis de calculer le rapport  $I_D/I_G$  qui donne une information sur la nature et l'organisation du composé carboné. Ce rapport est supérieur à 3 pour les deux matériaux étudiés : Fe<sub>575-fast</sub> et Fe<sub>800-fast</sub>. Ces deux matériaux présentent respectivement des capacités réversibles de ~ 140 mAh/g et ~ 160 mAh/g. Ce résultat n'est donc pas en accord avec les travaux de Doeff et al. [48] qui lient linéairement une augmentation du rapport  $I_D/I_G$  avec une diminution de la capacité réversible. Selon cette étude un matériau présentant un rapport  $I_D/I_G$  de ~ 3 devraient présenter des capacités réversibles de 60 mAh/g.*

## IV-10 Conclusions

Les matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> synthétisés à partir d'un mélange des précurseurs de phosphates de fer et de lithium et de cellulose activés mécano-chimiquement sont obtenus suite à différents traitements thermiques (vitesse de chauffe et de refroidissement ainsi que différentes températures). Les quatre matériaux étudiés : Fe<sub>800-fast</sub>, Fe<sub>800-slow</sub>, Fe<sub>575-fast</sub> et Fe<sub>575-slow</sub> sont des phases de type olivine obtenues pures du point de vue de la diffraction des rayons X, une analyse structurale détaillée a montré qu'elles étaient également ordonnées et parfaitement stoechiométriques. Cependant, les analyses chimiques ainsi que la spectroscopie Mössbauer ont montré que les rapports Li/Fe et P/Fe sont supérieurs à 1 et que ~ 5 – 6 at. % d'ions Fe<sup>3+</sup> sont présents dans les matériaux.

L'affinement des données de diffraction des neutrons et des rayons X par la méthode de Rietveld a montré que la présence d'ions lithium supplémentaires dans le site du fer ne permet pas d'expliquer que tous les matériaux étudiés présentent des rapports de lithium et de phosphore par rapport au fer supérieurs à 1 ainsi qu'une petite quantité d'ions Fe<sup>3+</sup>. Cela confirme et complète l'étude menée au Chapitre III qui n'a pas montré la formation d'une solution solide Li<sub>1+y</sub>Fe<sub>1-y</sub>PO<sub>4</sub> lorsque l'on fait varier le rapport Li/Fe. La spectroscopie Mössbauer ainsi que les mesures magnétiques ont également permis d'exclure la présence

d'impuretés ferro (ou ferri) – magnétiques cristallisées, sans toutefois exclure la possibilité de la présence d'une impureté amorphe riche en  $\text{Fe}^{3+}$ . D'autre part, l'analyse des matériaux  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$  et  $\text{Fe}_{575\text{-fast}}$  par spectroscopie infrarouge n'a pas montré de différence à courte distance entre ces matériaux ni la présence de défauts particuliers. Cependant, d'un point de vue général et plus particulièrement pour des nanomatériaux, on ne peut pas exclure que la surface des particules soit différente du cœur. On peut donc supposer que, dans notre cas, les rapports Li/Fe et P/Fe supérieurs à 1 et la présence des ions  $\text{Fe}^{3+}$  soient le résultat d'un effet de surface, qui peut être sous forme de défauts de surface et/ou d'une impureté amorphe riche en  $\text{Fe}^{3+}$ .

Ce chapitre a donc montré l'importance des conditions de synthèse sur le comportement électrochimique des matériaux C-LiFePO<sub>4</sub>. Seul le matériau C-LiFePO<sub>4</sub> ( $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$ ) présente de bonnes performances électrochimiques, que ce soit pour des cyclages longue durée à régime constant ou pour des cyclages en puissance. Ce matériau présente un bon compromis entre un revêtement de carbone, caractérisé par spectroscopie Raman comme très désordonné sans hybridation  $\text{sp}^3$  et présentant une conductivité électronique élevée, car obtenu grâce à la dégradation de la cellulose à 800°C et de petites particules primaires (70 - 100 nm) qui favorisent une conductivité ionique élevée. Le matériau  $\text{Fe}_{800\text{-slow}}$  qui a également été synthétisé à haute température mais avec un traitement thermique plus long présente un nombre important de grosses particules primaires qui sont un inconvénient majeur à de bonnes propriétés de transport. Ses performances électrochimiques lors des cyclages longue durée sont donc significativement inférieures à celles obtenues pour  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$ .

**Bibliographie du Chapitre IV**

- 1 A. S. Andersson, B. Kalska, L. Haggstrom, J. O. Thomas, *Solid State Ionics*, 130 (2000), 41-52.
- 2 M. A. E. Sanchez, G. E. S. Brito, M. C. A. Fantini, G. F. Goya, J. R. Matos, *Solid State Ionics*, 177 (2006), 497-500.
- 3 A. Yamada, S. C. Chung, K. Hinokuma, *Journal of the Electrochemical Society*, 148 (2001), A224.
- 4 S. Okada, T. Yamamoto, Y. Okazaki, J. Yamaki, M. Tokunaga, T. Nishida, *Journal Of Power Sources*, 146 (1-2) Special Iss. SI (2005), 570-574.
- 5 C. Gleitzer, *European Journal of Solid State Inorganic Chemistry*, 28 (1991), 77-91.
- 6 C. Delacourt, PhD thesis (2005), University Picardie - Jules Verne.
- 7 J. L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, *Magnetic relaxation in fine-particle systems in Advances in Chemical Physics* (John wiley et Sons, Inc., 1997).
- 8 K. Shafi, A. Ulman, A. Dyal, X. Z. Yan, N. L. Yang, C. Estournes, L. Fournes, A. Wattiaux, H. White, M. Rafailovich, *Chemistry Of Materials*, 14 (2002), 1778-1787.
- 9 A. A. M. Prince, S. Mylswamy, T. S. Chan, R. S. Liu, B. Hannoyer, M. Jean, C. H. Shen, S. M. Huang, J. F. Lee, G. X. Wang, *Solid State Communications*, 132 (2004), 455-458.
- 10 J. Rodriguez-Carvajal, Laboratoire Léon Brillouin, <http://www-llb.cea.fr/fullweb/powder.htm>, (2004).
- 11 Y. N. Xu, W. Y. Ching, Y. M. Chiang, *Journal Of Applied Physics*, 95 (11) Part 2 (2004), 6583-6585.
- 12 S. F. Yang, Y. N. Song, P. Y. Zavalij, M. S. Whittingham, *Electrochemistry Communications*, 4 (2002), 239-244.
- 13 G. Rousse, J. Rodriguez-Carvajal, S. Patoux, C. Masquelier, *Chemistry of Materials*, 15 (2003), 4082-4090.
- 14 D. Arcon, A. Zorko, R. Dominko, Z. Jaglicic, *Journal of Physics Condensed Matter*, 16 (2004), 5531-5548.
- 15 N. Ravet, M. Gauthier, K. Zaghib, J. B. Goodenough, A. Mauger, F. Gendron, C. M. Julien, *Chemistry of Materials*, 19 (2007), 2595-2602.
- 16 A. Ait Salah, K. Zaghib, A. Mauger, F. Gendron, C. M. Julien, *Physica Status Solidi A Applications And Materials Science*, 203 (2006), R1-R3.
- 17 A. Ait Salah, A. Mauger, C. M. Julien, F. Gendron, *Materials Science And Engineering B Solid State Materials For Advanced Technology*, 129 (2006), 232-244.
- 18 A. Ait Salah, A. Mauger, K. Zaghib, J. B. Goodenough, N. Ravet, M. Gauthier, F. Gendron, C. M. Julien, *Journal Of The Electrochemical Society*, 153 (9) (2006), A1692-A1701.
- 19 C. Delacourt, L. Laffont, R. Bouchet, C. Wurm, J. B. Leriche, M. Morcrette, J. M. Tarascon, C. Masquelier, *Journal Of The Electrochemical Society*, 152 (5) (2005), A913-A921.
- 20 A. Ait salah, P. Jozwiack, K. Zaghib, J. Garbarczyck, F. Gendron, A. Mauger, C. M. Julien, *Spectrochimica Acta Part A*, 65 (2006), 1007-1013.
- 21 K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination compounds*, New York, 1978).
- 22 M. T. Paques-Ledent, P. Tarte, *Spectrochimica Acta*, 30A (1973), 673-689.
- 23 C. M. Burba, R. Frech, *Journal of the Electrochemical Society*, 151 (2004), A1032-A1038.

- 24 C. M. Burba, R. Frech, *Spectrochimica Acta Part A Molecular And Biomolecular Spectroscopy*, 65 (2006), 44-50.
- 25 N. Khay, A. Ennaciri, A. Harcharras, *Vibrational Spectroscopy*, 27 (2001), 119-126.
- 26 W. Choi, A. Manthiram, *Journal Of The Electrochemical Society*, 153 (9) (2006), A1760-A1764.
- 27 K. El Kababi, K. Sbai, S. Vilminot, *Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie Ii Fascicule C Chimie*, 3 (2000), 693-701.
- 28 R. Podor, M. Francois, N. Dacheux, *Journal Of Solid State Chemistry*, 172 (2003), 66-72.
- 29 C. Thomsen, S. Reich, *Physical Review Letters*, 85 (2000), 5214-5217.
- 30 R. Saito, A. Jorio, A. G. Souza, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, M. A. Pimenta, *Physical Review Letters*, 8802 (2002), 7401, NIL\_7113-NIL\_7115.
- 31 P. Lespade, A. Marchand, M. Couzi, F. Cruege, *Carbon*, 22 (1984), 375-385.
- 32 F. Tuinstra, J. L. Koenig, *Journal of chemical physics*, 53 (1970), 1126.
- 33 C. M. Julien, K. Zaghbi, A. Mauger, M. Massot, A. Ait Salah, M. Selmane, F. Gendron, *Journal Of Applied Physics*, 100 (2006), NIL\_215-NIL\_221.
- 34 O. Beyssac, J. N. Rouzaud, B. Goffe, F. Brunet, C. Chopin, *Contributions To Mineralogy And Petrology*, 143 (2002), 19-31.
- 35 J. M. Walter, [www.jumwalter.de/raman.htm](http://www.jumwalter.de/raman.htm).
- 36 M. M. Doeff, Y. Q. Hu, F. McLarnon, R. Kostecki, *Electrochemical And Solid State Letters*, 6 (2003), A207-A209.
- 37 R. Saito, A. Jorio, A. G. Souza, A. Grueneis, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physica B Condensed Matter*, 323 (2002), 100-106.
- 38 C. Beny-Bassez, J. N. Rouzaud, *Scanning Electron Microscopy*, 1985 (1985), 119-132.
- 39 J. Robertson, *Materials Science And Engineering R Reports*, 37 (2002), 129-281.
- 40 M. J. Matthews, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, M. Endo, *Physical Review B*, 59 (1999), R6585-R6588.
- 41 A. C. Ferrari, *Diamond and Related Materials*, 11 (3-6) Special Iss. SI (2002), 1053-1061.
- 42 A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (1997), 1188.
- 43 A. S. Andersson, J. O. Thomas, *Journal Of Power Sources*, 97-8 Special Iss. SI (2001), 498-502.
- 44 A. Yamada, H. Koizumi, N. Sonoyama, R. Kanno, *Electrochemical And Solid State Letters*, 8 (8) (2005), A409-A413.
- 45 S. Y. Chung, J. T. Bloking, Y. M. Chiang, *Nature Materials*, 1 (2002), 123-128.
- 46 C. Delacourt, C. Wurm, L. Laffont, J. B. Leriche, C. Masquelier, *Solid State Ionics*, 177 (2006), 333-341.
- 47 Y. B. Xu, Y. J. Lu, L. Yan, Z. Y. Yang, R. D. Yang, *Journal Of Power Sources*, 160 (2006), 570-576.
- 48 J. P. Pérès, C. Delmas, A. Rougier, M. Broussely, F. Perton, P. Biensan, P. Willmann, *J. Phys. Chem. Solids*, 57 (1996), 1057.



# *Chapitre V*





## Chapitre V

Caractérisation du matériau  $\text{LiFePO}_4$  au cours du cyclage électrochimique en batteries au lithium

---

<b>PARTIE A : ETUDE DU MECANISME DE DESINTERCALATION / INTERCALATION DU LITHIUM DANS <math>\text{LiFePO}_4</math> AU COURS DU CYCLAGE ELECTROCHIMIQUE EN BATTERIES AU LITHIUM.....</b>	<b>98</b>
<i>A-V-1 Etude par diffraction des rayons X d'électrodes récupérées au cours du premier cycle électrochimique des cellules <math>\text{Li} \parallel \text{Fe}_{800\text{-fast}}</math>.....</i>	<i>98</i>
<i>A-V-2 Etude par spectroscopie Mössbauer de matériaux C- "<math>\text{Li}_x\text{FePO}_4</math>" obtenus au cours de la première charge électrochimique des cellules <math>\text{Li} \parallel \text{Fe}_{800\text{-fast}}</math>.....</i>	<i>113</i>
<i>A-V-3 Etude par spectroscopie XPS d'électrodes enduites récupérées au cours des premiers cycles électrochimiques des cellules <math>\text{Li} \parallel \text{Fe}_{575\text{-fast}}</math>.....</i>	<i>117</i>
<i>A-V-4 Etude par MET - HR de matériaux C- "<math>\text{Li}_x\text{FePO}_4</math>" récupérés à différents états de charge des cellules <math>\text{Li} \parallel \text{Fe}_{800\text{-fast}}</math>.....</i>	<i>127</i>
<b>PARTIE B : ETUDE DE CYCLAGES LONGUE DUREE A TEMPERATURE AMBIANTE, 40°C ET 60°C.....</b>	<b>134</b>
<i>B-V-1 Cyclages longue durée de cellules <math>\text{Li} \parallel \text{C-LiFePO}_4 (\text{Fe}_{800\text{-fast}})</math> à différentes températures.....</i>	<i>134</i>
<i>B-V-2 Etude par diffraction des rayons X des matériaux récupérés après des cyclages longue durée.....</i>	<i>141</i>
<b>PARTIE C : CONCLUSIONS .....</b>	<b>150</b>
<i>Bibliographie du Chapitre VI.....</i>	<i>152</i>

---

Nous venons de voir une étude détaillée des propriétés structurales, physico-chimiques et électrochimiques de matériaux C-LiFePO<sub>4</sub>, ce chapitre portera sur l'étude de ces matériaux au cours du premier cycle électrochimique mais également lors de cyclages longue durée à différentes températures.

Dans un premier temps, l'objet de ce chapitre est l'étude du mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium dans LiFePO<sub>4</sub>. Ce mécanisme est usuellement décrit comme une réaction biphasée entre une phase riche en lithium (Li<sub>1-ε</sub>FePO<sub>4</sub>, ε → 0) et une phase pauvre en lithium (Li<sub>ε</sub>FePO<sub>4</sub>, ε' → 0) – ce qui est en bon accord avec la présence d'un plateau à 3.5 V vs. Li<sup>+</sup>/Li sur la courbe de cyclage électrochimique [1,2]. Néanmoins, deux domaines de solution-solide sont observés par Yamada et al. aux deux extrémités des courbes de charge et de décharge [3]. Cependant la description de ce mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium dans LiFePO<sub>4</sub> en début et fin de charge / décharge reste très controversée.

En effet dès 1997, J.B Goodenough et coll., qui furent les premiers à envisager l'utilisation de LiFePO<sub>4</sub> comme électrode positive pour batteries au lithium, décrivent le mécanisme de désintercalation du lithium dans "Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>" comme la migration de l'interface FePO<sub>4</sub> / LiFePO<sub>4</sub> vers l'intérieur de chaque particule [1]. Ce modèle est appelé mécanisme cœur – écorce. J. Thomas et coll. ont également considéré ce modèle comme une description appropriée du mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium dans "Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>", mais en considérant la possibilité d'avoir différents centres de nucléation dans la particule : le modèle a été appelé mosaïque [2]. Ces deux modèles sont très proches l'un de l'autre, si ce n'est que le modèle cœur – écorce est une description locale du modèle mosaïque. Pendant la charge, une écorce de la phase pauvre en lithium (Li<sub>ε</sub>FePO<sub>4</sub>) envahirait le cœur composé de la phase riche en lithium (Li<sub>1-ε</sub>FePO<sub>4</sub>). Les ions lithium et les électrons migreraient du cœur vers la surface et la phase Li<sub>ε</sub>FePO<sub>4</sub> se formerait de la surface vers le cœur. Le phénomène inverse se produirait pendant la décharge.

Récemment, des études par Microscopie Electronique à Transmission Haute Résolution ont été réalisées par les groupes de Richardson [4] et de Masquelier [5] pour analyser expérimentalement le mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium dans "Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>". En effet, en utilisant des cristaux, en forme de plaquettes avec l'axe *b* normal à la

surface et désintercalés chimiquement, Chen et al. ont clairement montré la formation de domaines ordonnés  $\text{FePO}_4$  et  $\text{LiFePO}_4$  séparés les uns des autres par des domaines désordonnés. La réaction se ferait avec une diffusion des ions lithium selon la direction  $b$  en bon accord avec les études théoriques menées par Morgan et al. et plus récemment par Islam et al. [6,7], et avec un front de phase, désordonné mais pas amorphe, parallèle à la direction  $a$ . Ces résultats montrent donc que le modèle cœur – écorce n'est pas valide pour décrire le mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium dans  $\text{LiFePO}_4$ . Ces résultats ont de plus été confortés récemment par Laffont et al. qui ont montré par des études MET-HR et EELS que la transition de phase se produit par les remplissages (ou vidages) successifs des canaux occupés par les ions lithium selon l'axe  $b$ , ce qui conduit à la formation de particules partiellement lithiées (ou délithiées) systématiquement constituées d'un corps de  $\text{FePO}_4$  enrobé d'une écorce de  $\text{LiFePO}_4$ .

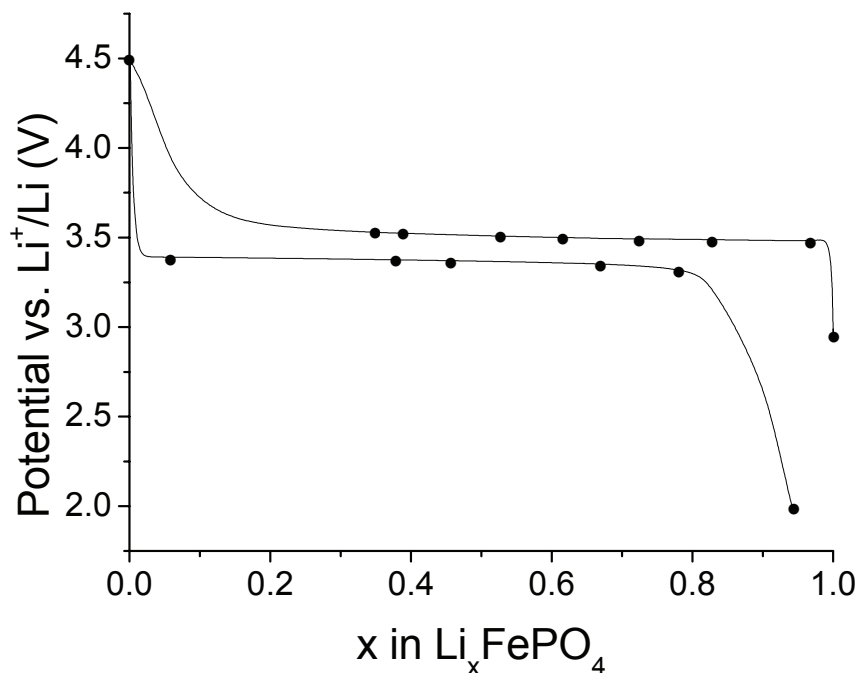
En considérant ces différents résultats et dans le but de mieux comprendre le phénomène de désintercalation / intercalation du lithium dans " $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ ", la suite de ce chapitre sera consacrée à l'étude des matériaux " $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ " obtenus électrochimiquement en combinant la diffraction des rayons X, les spectroscopies Mössbauer et XPS et la Microscopie Electronique à Transmission Haute Résolution. Les deux matériaux  $\text{Fe}_{575\text{-fast}}$  et  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$  ont été choisis du fait de leurs différences en termes de comportement électrochimique et surface spécifique.

**PARTIE A : ÉTUDE DU MÉCANISME DE DESINTERCALATION / INTERCALATION DU LITHIUM DANS  $\text{LiFePO}_4$  AU COURS DU CYCLAGE ÉLECTROCHIMIQUE EN BATTERIES AU LITHIUM**

**A-V-1 Etude par diffraction des rayons X d'électrodes récupérées au cours du premier cycle électrochimique des cellules  $\text{Li} \parallel \text{Fe}_{800\text{-fast}}$**

*A-V-1-1 Etude par diffraction des rayons X*

La première partie de ce chapitre est une étude par diffraction des rayons X de matériaux " $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ " obtenus lors du premier cycle électrochimique à régime C/20 de batteries au lithium  $\text{Li} \parallel \text{Fe}_{800\text{-fast}}$  dans le domaine de potentiel [2 - 4.5] V (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ). La **Figure V-1** donne un exemple de la courbe électrochimique obtenue pour une cellule  $\text{Li} \parallel \text{Fe}_{800\text{-fast}}$ . Cette figure confirme la présence du plateau à  $\sim 3.5$  V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  suggérant l'existence d'un domaine biphasé entre  $\text{Li}_{1-\varepsilon}\text{FePO}_4$  et  $\text{Li}_\varepsilon\text{FePO}_4$  ( $\varepsilon$  et  $\varepsilon' \rightarrow 0$ ). Les points (●) représentés sur la courbe montrent les compositions " $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ " synthétisées à partir d'électrodes enduites et étudiées *ex-situ* par diffraction des rayons X.



**Figure V-1 :** Exemple d'une courbe de cyclage obtenue à régime de cyclage C/20 dans le domaine de potentiel [2 - 4.5] V (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) pour  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$ . Les compositions étudiées *ex-situ* par diffraction des rayons X sont mentionnées par des points sur la courbe.

La **Figure V-2** compare les diagrammes de diffraction des rayons X collectés *ex-situ* pour les différents matériaux “ $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ ” et illustre parfaitement le mécanisme biphasé se produisant au cours de la désintercalation du lithium de  $\text{LiFePO}_4$ . En effet, la phase riche en lithium  $\text{Li}_{1-\varepsilon}\text{FePO}_4$  ( $\varepsilon \rightarrow 0$ ) disparaît progressivement alors que parallèlement la phase pauvre en lithium  $\text{Li}_\varepsilon\text{FePO}_4$  ( $\varepsilon' \rightarrow 0$ ) apparaît. La disparition de la phase riche en lithium se traduit par la décroissance de l’intensité de certains pics observés à  $\sim 19.8^\circ$ ,  $\sim 26.3^\circ$  et  $\sim 41.5^\circ$  ( $2\theta_{\text{Co}}$ ), qui sont indexés comme étant respectivement les plans (200), (210) et (311) dans le groupe d’espace Pnma, tandis que l’apparition de la phase pauvre en lithium est associée à l’apparition de nouveaux pics de diffraction observés à  $\sim 20.8^\circ$ ,  $\sim 27.5^\circ$  et  $\sim 35.8^\circ$  ( $2\theta_{\text{Co}}$ ), qui sont respectivement les plans  $(200)_{\text{Pnma}}$ ,  $(210)_{\text{Pnma}}$  et  $(020)_{\text{Pnma}}$ . Pendant la décharge qui suit, le mécanisme inverse se produit avec la croissance de la phase riche en lithium  $\text{Li}_{1-\varepsilon}\text{FePO}_4$  aux dépens de la phase pauvre en lithium  $\text{Li}_\varepsilon\text{FePO}_4$ . Il est à noter que des résultats similaires sont obtenus pour les matériaux “ $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ ” obtenus à partir d’électrodes poudre et que tous ces résultats sont en bon accord avec la littérature [1,8]. Le mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium en tout début et fin de charge ou de décharge sera discuté par la suite en comparant les paramètres de maille déterminés pour les phases “ $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ ” étudiées.

Le **Tableau V-1** compare les FWHM des raies (200), (210), (311) et (200), (210), (020) obtenues respectivement pour  $\text{Li}_{1-\varepsilon}\text{FePO}_4$  et  $\text{Li}_\varepsilon\text{FePO}_4$  à partir des diagrammes de diffraction enregistrés pour les matériaux “ $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ ” synthétisés au cours de la charge et de la décharge. Pendant la charge pour la phase  $\text{Li}_{1-\varepsilon}\text{FePO}_4$ , les largeurs de raies à mi-hauteur sont légèrement plus faibles que celles observées pour la phase  $\text{Li}_\varepsilon\text{FePO}_4$ . Le phénomène inverse, c’est-à-dire des valeurs de FWHM légèrement plus faibles pour la phase  $\text{Li}_\varepsilon\text{FePO}_4$ , est observé lors de la décharge suivante. Cependant, la faible précision sur les valeurs de FWHM implique que cette différence entre les deux phases demeure assez faible. De plus, on ne note pas d’évolution continue des valeurs de FWHM tout au long de la charge, contrairement à ce que l’on pourrait attendre si il y avait croissance d’une phase ( $\text{Li}_\varepsilon\text{FePO}_4$ ) au détriment de la seconde ( $\text{Li}_{1-\varepsilon}\text{FePO}_4$ ) lors de la progression du front de phase.

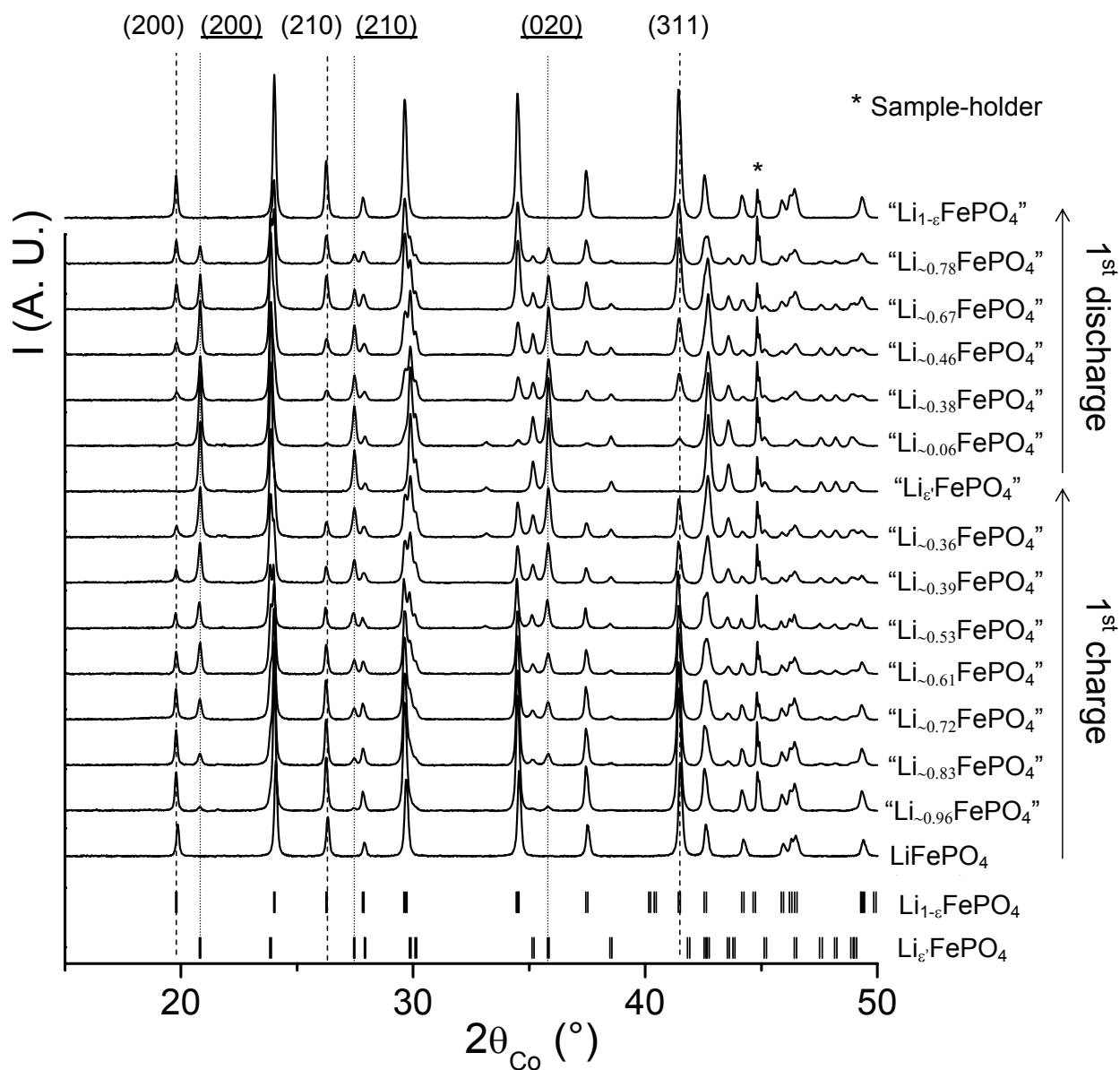


Figure V-2 : Diffractogrammes des rayons X obtenus *ex-situ* pour des électrodes enduites “Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>” récupérées à différents états de charge ou de décharge pendant le premier cycle électrochimique de la cellule Li || Fe<sub>800-fast</sub>. L’indexation des pics de diffraction dans le groupe d’espace Pnma est donnée pour certains pics associés à la phase riche en lithium (“Li<sub>1-ε</sub>FePO<sub>4</sub>”) et à la phase pauvre en lithium (“Li<sub>ε</sub>FePO<sub>4</sub>”).

Tableau V-1 : Comparaison des largeurs de raies (FWHM) déterminées pour des pics sélectionnés sur les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés pour les électrodes enduites de composition “Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>” récupérées à différents états de charge ou de décharge pendant le premier cycle de la batterie au lithium Li || Fe<sub>800-fast</sub> : (200), (210) et (311) pour Li<sub>1-ε</sub>FePO<sub>4</sub> et (200), (210) et (020) pour Li<sub>ε</sub>FePO<sub>4</sub>. Les paramètres microstructuraux,  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  pour les contraintes et  $\langle L \rangle$  pour la taille des domaines de cohérence, sont déterminés en considérant la fonction de Thompson–Cox–Hastings pour décrire le profil des pics de diffraction.

Estimated formula		FWHM (°)			$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$	$\langle L \rangle$	
	Li <sub>1-ε</sub> FePO <sub>4</sub>	(200)	(210)	(311)			
	Li <sub>ε</sub> FePO <sub>4</sub>	(200)	(210)	(020)			
1 <sup>st</sup> charge	Fe <sub>800-fast</sub>	0.07	0.08	0.09	6.4(7) x 10 <sup>-4</sup>	740 ± 20 Å	
	“Li <sub>-0.96</sub> FePO <sub>4</sub> ”	Li <sub>1-ε</sub> FePO <sub>4</sub>	0.06	0.08	0.09	6(2) x 10 <sup>-4</sup>	750 ± 60 Å
		Li <sub>ε</sub> FePO <sub>4</sub>	0.07	0.09	-	(*)	(*)
	“Li <sub>-0.83</sub> FePO <sub>4</sub> ”	Li <sub>1-ε</sub> FePO <sub>4</sub>	0.05	0.07	0.08	9(1) x 10 <sup>-4</sup>	800 ± 30 Å
		Li <sub>ε</sub> FePO <sub>4</sub>	0.10	0.10	0.13	2.4(5) x 10 <sup>-3</sup>	730 ± 20 Å
	“Li <sub>-0.72</sub> FePO <sub>4</sub> ”	Li <sub>1-ε</sub> FePO <sub>4</sub>	0.06	0.06	0.08	5(1) x 10 <sup>-4</sup>	700 ± 20 Å
		Li <sub>ε</sub> FePO <sub>4</sub>	0.10	0.12	0.12	2.5(5) x 10 <sup>-3</sup>	600 ± 50 Å
	“Li <sub>-0.61</sub> FePO <sub>4</sub> ”	Li <sub>1-ε</sub> FePO <sub>4</sub>	0.07	0.07	0.08	6(2) x 10 <sup>-4</sup>	730 ± 40 Å
		Li <sub>ε</sub> FePO <sub>4</sub>	0.10	0.12	0.13	2.0(3) x 10 <sup>-3</sup>	650 ± 70 Å
	“Li <sub>-0.53</sub> FePO <sub>4</sub> ”	Li <sub>1-ε</sub> FePO <sub>4</sub>	0.07	0.07	0.09	9.6(5) x 10 <sup>-4</sup>	700 ± 20 Å
		Li <sub>ε</sub> FePO <sub>4</sub>	0.10	0.12	0.14	2.1(2) x 10 <sup>-3</sup>	750 ± 60 Å
	“Li <sub>-0.39</sub> FePO <sub>4</sub> ”	Li <sub>1-ε</sub> FePO <sub>4</sub>	0.08	0.06	0.08	7(2) x 10 <sup>-4</sup>	820 ± 100 Å
		Li <sub>ε</sub> FePO <sub>4</sub>	0.09	0.11	0.14	2.1(2) x 10 <sup>-3</sup>	930 ± 140 Å
	“Li <sub>-0.36</sub> FePO <sub>4</sub> ”	Li <sub>1-ε</sub> FePO <sub>4</sub>	0.10	0.08	0.10	9(3) x 10 <sup>-4</sup>	650 ± 70 Å
		Li <sub>ε</sub> FePO <sub>4</sub>	0.10	0.11	0.13	1.8(2) x 10 <sup>-3</sup>	700 ± 60 Å
	“Li <sub>ε</sub> FePO <sub>4</sub> ”	Li <sub>1-ε</sub> FePO <sub>4</sub>	-	-	-	-	-
Li <sub>ε</sub> FePO <sub>4</sub>		0.07	0.09	0.11	1.5(2) x 10 <sup>-3</sup>	760 ± 100 Å	
1 <sup>st</sup> discharge	“Li <sub>-0.06</sub> FePO <sub>4</sub> ”	Li <sub>1-ε</sub> FePO <sub>4</sub>	0.15	0.10	0.17	(*)	(*)
		Li <sub>ε</sub> FePO <sub>4</sub>	0.08	0.10	0.10	1.2(2) x 10 <sup>-3</sup>	660 ± 40 Å
	“Li <sub>-0.38</sub> FePO <sub>4</sub> ”	Li <sub>1-ε</sub> FePO <sub>4</sub>	0.11	0.12	0.16	1.9(4) x 10 <sup>-3</sup>	540 ± 100 Å
		Li <sub>ε</sub> FePO <sub>4</sub>	0.08	0.10	0.11	1.7(2) x 10 <sup>-3</sup>	840 ± 100 Å
	“Li <sub>-0.46</sub> FePO <sub>4</sub> ”	Li <sub>1-ε</sub> FePO <sub>4</sub>	0.11	0.11	0.14	1.4(4) x 10 <sup>-3</sup>	500 ± 40 Å
		Li <sub>ε</sub> FePO <sub>4</sub>	0.07	0.09	0.11	1.5(2) x 10 <sup>-3</sup>	810 ± 90 Å
	“Li <sub>-0.67</sub> FePO <sub>4</sub> ”	Li <sub>1-ε</sub> FePO <sub>4</sub>	0.11	0.09	0.13	1.5(2) x 10 <sup>-3</sup>	650 ± 50 Å
		Li <sub>ε</sub> FePO <sub>4</sub>	0.08	0.08	0.10	1.5(4) x 10 <sup>-3</sup>	930 ± 140 Å
	“Li <sub>-0.78</sub> FePO <sub>4</sub> ”	Li <sub>1-ε</sub> FePO <sub>4</sub>	0.08	0.09	0.12	1.2(2) x 10 <sup>-3</sup>	650 ± 30 Å
		Li <sub>ε</sub> FePO <sub>4</sub>	0.07	0.08	0.09	1.6(2) x 10 <sup>-3</sup>	930 ± 140 Å
	“Li <sub>1-ε</sub> FePO <sub>4</sub> ”	Li <sub>1-ε</sub> FePO <sub>4</sub>	0.07	0.08	0.10	1.0(1) x 10 <sup>-3</sup>	740 ± 40 Å
		Li <sub>ε</sub> FePO <sub>4</sub>	-	-	-	-	-

(\*) calculation of  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  and  $\langle L \rangle$  was not possible due to the lack of accuracy for this minor phase.



Un tel mécanisme a, par exemple, été décrit lors d'une étude réalisée au laboratoire sur l'échange des ions sodium par des ions lithium dans la phase lamellaire P2- $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$  [9]. Au début de la réaction d'échange, les valeurs de FWHM associées à la phase riche en lithium O2- $\text{LiCoO}_2$  sont très grandes ( $\sim 0.55^\circ$ ), en bon accord avec la formation de domaines de type O2 de petite taille ( $\sim 60 \text{ \AA}$ ) dans la phase P2. Au fur et à mesure de la progression de la réaction d'échange du  $\text{Na}^+$  par le  $\text{Li}^+$ , une décroissance constante des FWHM est observée pour la phase O2- $\text{LiCoO}_2$  indiquant ainsi une augmentation de la taille des domaines de cohérence, dans le même temps le phénomène inverse se produit pour la phase P2- $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$  ce qui se traduit par une augmentation des FWHM et une décroissance de la taille des domaines. Quand l'échange du  $\text{Na}^+$  par le  $\text{Li}^+$  est terminé, des domaines de cohérence de grande taille sont obtenus avec des valeurs de FWHM constantes et de l'ordre de  $0.10^\circ - 0.16^\circ$  [9]. Une telle évolution continue des valeurs de FWHM serait attendue pour les modèles mosaïque ou coeur-écorce qui sont utilisés pour décrire le mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium dans le système  $\text{LiFePO}_4$  [8,10,11]. Le modèle coeur - écorce implique en effet la croissance de l'écorce de composition  $\text{FePO}_4$  autour du coeur de  $\text{LiFePO}_4$  pendant la charge et l'inverse pendant la décharge. L'étude par diffraction des rayons X suggère donc, au moins pour les matériaux de type olivine  $\text{LiFePO}_4$  étudiés ici, que le mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium doit être différent du modèle coeur - écorce.

Comme cela a déjà été mentionné un peu plus tôt, une étude par EELS-HR reportée par le groupe de Masquelier [12] du système biphasé  $\text{LiFePO}_4 / \text{FePO}_4$  a également montré que le mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium n'est pas bien décrit par le modèle classique coeur - écorce. Ces auteurs ont étudié des particules fines en forme de plaquettes dont la croissance s'est faite dans le plan  $ac$  ; l'observation a donc été réalisée dans le plan  $ac$  et parallèlement à l'axe  $b$  en bon accord avec les travaux de Morgan et al. [6] et plus récemment de Islam et al. [7], qui ont montré que la direction  $b$  serait privilégiée pour la diffusion des ions lithium dans la structure olivine. Pour ces auteurs, l'interface entre ce coeur de  $\text{FePO}_4$  et cette écorce de  $\text{LiFePO}_4$  serait de petite taille (10 – 15 nm) et serait un mélange des deux phases extrêmes, alors que Chen et al. considère que ce domaine intermédiaire serait désordonné sous la forme d'une solution-solide [4]. Cependant, de la même manière que pour le mécanisme coeur-écorce, notre étude par diffraction des rayons X n'est pas en accord avec ce mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium décrit par Laffont et al.. En effet, dans le plan  $ac$  pendant la charge on assiste à la croissance du coeur de  $\text{FePO}_4$  et au rétrécissement

de l'écorce de  $\text{LiFePO}_4$  alors que pendant la décharge il y a un rétrécissement du cœur de composition  $\text{FePO}_4$  parallèlement à la croissance de l'écorce de  $\text{LiFePO}_4$ . Cela signifie que pour une composition " $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ ", quand  $x$  augmente, il y a une décroissance de la taille des domaines de cohérence de la phase  $\text{LiFePO}_4$  dans le plan  $ac$  alors qu'il y a croissance de la taille des domaines de cohérence de la phase  $\text{FePO}_4$ . On devrait donc observer une augmentation des valeurs de FWHM pour les pics dont l'indexation dépend de  $h$  pour la phase  $\text{LiFePO}_4$  et inversement une diminution de la valeur des FWHM pour les pics de même indexation pour la phase  $\text{FePO}_4$ . De plus, cette évolution doit être continue avec  $x$ . Cependant, comme on peut le voir dans le **Tableau V-1**, pour toutes les compositions étudiées et pour les deux phases  $\text{Li}_{1-\varepsilon}\text{FePO}_4$  et  $\text{Li}_\varepsilon\text{FePO}_4$ , la comparaison des valeurs de FWHM des pics de diffraction d'indexation (200) ou (210) ne montre pas d'évolution significative que ce soit en charge ou en décharge ; cela suggère – au moins pour le matériau  $\text{LiFePO}_4$  étudié dans ce manuscrit – que dès que la réaction de désintercalation / intercalation du lithium est initiée à un point de la cristallite, elle se répand "immédiatement" dans tout le reste de la cristallite.

*Le matériau de composition " $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ " serait donc, quel que soit son état de charge ou de décharge, un mélange de cristallites de composition  $\text{Li}_{1-\varepsilon}\text{FePO}_4$  et  $\text{Li}_\varepsilon\text{FePO}_4$ , chacune serait homogène dans n'importe quelle direction cristallographique.*

### ***A-V-1-2 Etude structurale des matériaux obtenus au cours du premier cycle électrochimique***

Pour déterminer précisément la structure cristallographique de chaque composition " $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ " obtenue mais également comparer ces matériaux au matériau initial, des affinements par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X enregistrées pour chaque composition ont été réalisés [13]. Dans un premier temps, un full pattern matching a été effectué pour déterminer les paramètres de maille de la (ou des) phase(s) présente(s) mais également les paramètres de profil de la fonction pseudo-Voigt utilisée pour décrire la forme des raies de diffraction. Les mailles des deux phases sont décrites dans le groupe d'espace  $\text{Pnma}$  avec les paramètres  $a \sim 10.32 \text{ \AA}$ ,  $b \sim 6.01 \text{ \AA}$  et  $c \sim 4.70 \text{ \AA}$  pour  $\text{Li}_{1-\varepsilon}\text{FePO}_4$  et  $a \sim 9.82 \text{ \AA}$ ,  $b \sim 5.80 \text{ \AA}$  et  $c \sim 4.78 \text{ \AA}$  pour  $\text{Li}_\varepsilon\text{FePO}_4$  [8].

La seconde étape est l'affinement structural par la méthode de Rietveld en considérant les hypothèses structurales  $[\text{Li}]_{4a}[\text{Fe}]_{4c}\text{PO}_4$  et  $[\text{Fe}]_{4c}\text{PO}_4$  pour ces deux phases. Le choix de ces hypothèses repose sur les études réalisées sur les matériaux initiaux (cf. Chapitre IV) qui ont

montré que  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$  peut être décrit par une structure olivine parfaitement ordonnée. Comme précédemment le profil des pics de diffraction est décrit grâce à la fonction de Thompson-Cox-Hastings pour tenir compte pour ce type de matériaux " $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ " des possibles effets dus à la microstructure ; cela permet de décrire précisément l'évolution, tout au long du cyclage électrochimique, des contraintes et des tailles de domaine de cohérence pour les phases  $\text{Li}_{1-\varepsilon}\text{FePO}_4$  et  $\text{Li}_\varepsilon\text{FePO}_4$ . Le modèle qui décrit le mieux les données de diffraction des rayons X est celui qui considère une contribution isotrope décrite par des fonctions lorentzienne et gaussienne pour considérer respectivement les effets de taille et de contraintes [13]. Seuls les paramètres U et Y sont affinés alors que V et W sont fixés aux valeurs déterminées pour  $\text{LaB}_6$  utilisé comme échantillon de référence.

*A-V-1-2-a Etude structurale des compositions " $\text{Li}_{-0.39}\text{FePO}_4$ " et " $\text{Li}_{-0.38}\text{FePO}_4$ " obtenues respectivement en charge et en décharge*

L'étude des deux compositions proches " $\text{Li}_{-0.39}\text{FePO}_4$ " et " $\text{Li}_{-0.38}\text{FePO}_4$ " obtenues électrochimiquement à partir d'électrodes enduites, respectivement après une charge partielle et après une charge suivie d'une décharge partielle, est présentée ici en détails. Les diffractogrammes X ont fait l'objet d'un affinement par la méthode de Rietveld dont les résultats sont résumés au **Tableau V-2** et au **Tableau V-3** pour ces deux compositions. Ces affinements montrent des facteurs de fiabilité faibles (par exemple pour " $\text{Li}_{-0.39}\text{FePO}_4$ ":  $R_{\text{wp}} = 12.7\%$ ,  $R_{\text{B}}(\text{Li}_{1-\varepsilon}\text{FePO}_4) = 8.09\%$  et  $R_{\text{B}}(\text{Li}_\varepsilon\text{FePO}_4) = 7.34\%$ ) mais également une bonne minimisation de la différence  $|I_{\text{obs.}} - I_{\text{calc.}}|$ , comme on peut le voir sur la **Figure V-3** qui donne pour ces matériaux une comparaison des diffractogrammes expérimentaux et calculés.

Tableau V-2 : Paramètres structuraux et de profil déterminés pour le matériau biphasé “Li<sub>1-0.39</sub>FePO<sub>4</sub>” (électrode enduite) obtenu électrochimiquement après une charge partielle de la cellule électrochimique Li || Fe<sub>800-fast</sub>.

“Li <sub>1-0.39</sub> FePO <sub>4</sub> ” (Cast electrode, obtained during the first charge)						
Li <sub>1-ε</sub> FePO <sub>4</sub>				Li <sub>ε</sub> FePO <sub>4</sub>		
Space group: Pnma a = 10.323(1) Å b = 6.0041(7) Å c = 4.6937(6) Å V = 290.91(6) Å <sup>3</sup>				Space group: Pnma a = 9.828(1) Å b = 5.7957(6) Å c = 4.7816(6) Å V = 272.36(6) Å <sup>3</sup>		
Li <sub>1-ε</sub> FePO <sub>4</sub>						
	Site	Wyckoff positions			Occupancy	B(Å <sup>2</sup> )
Li	4a	0	0	0	1	6(5)
Fe	4c	0.283(2)	¼	0.973(5)	1	4(1)
P	4c	0.090(4)	¼	0.405(7)	1	5(1)
O1	4c	0.100(7)	¼	0.73(1)	1	5(3)
O2	4c	0.454(6)	¼	0.22(1)	1	5(2)
O3	8d	0.161(4)	0.050(7)	0.287(8)	1	2(1)
Li <sub>ε</sub> FePO <sub>4</sub>						
Fe	4c	0.276(2)	¼	0.957(5)	1	6.1(9)
P	4c	0.098(3)	¼	0.398(7)	1	6(1)
O1	4c	0.115(5)	¼	0.72(1)	1	6(2)
O2	4c	0.452(6)	¼	0.18(1)	1	6(2)
O3	8d	0.157(4)	0.025(8)	0.256(7)	1	8(1)
Conditions of the run						
Temperature					300 K	
Angular range					15° ≤ 2θ ≤ 75°	
Number of points					3884	
Displacement sample holder (2θ)					-0.170(7)°	
Number of fitted parameters					46	
Profile parameters						
Thompson-Cox-Hastings function (*LaB <sub>6</sub> used as standard)						
Li <sub>1-ε</sub> FePO <sub>4</sub>				Li <sub>ε</sub> FePO <sub>4</sub>		
Y = 0.08(1)				Y = 0.07(1)		
U = 0.03(2)				U = 0.21(4)		
V = -0.0017 fixed*				V = -0.0017 fixed*		
W = 0.00383 fixed*				W = 0.00383 fixed*		
Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution						
R <sub>wp</sub> = 12.7 %						
Li <sub>1-ε</sub> FePO <sub>4</sub>				Li <sub>ε</sub> FePO <sub>4</sub>		
R <sub>B</sub> = 8.09 %				R <sub>B</sub> = 7.34 %		

Note: standard deviations have been multiplied by the Scorr parameter (~ 4.8) to correct for local correlations.

Tableau V-3 : Paramètres structuraux et de profil déterminés pour le matériau biphasé “Li<sub>1-0.38</sub>FePO<sub>4</sub>” (électrode enduite) obtenu électrochimiquement après une charge et une décharge partielle de la cellule électrochimique Li || Fe<sub>800-fast</sub>.

<b>“Li<sub>1-0.38</sub>FePO<sub>4</sub>” (Cast electrode, obtained during the first discharge)</b>						
<b>Li<sub>1-ε</sub>FePO<sub>4</sub></b>				<b>Li<sub>ε</sub>FePO<sub>4</sub></b>		
Space group: Pnma a = 10.314(2) Å b = 6.0014(8) Å c = 4.6941(8) Å V = 290.57(8) Å <sup>3</sup>				Space group: Pnma a = 9.822(1) Å b = 5.7931(5) Å c = 4.7801(6) Å V = 271.99(5) Å <sup>3</sup>		
<b>Li<sub>1-ε</sub>FePO<sub>4</sub></b>						
	Site	Wyckoff positions			Occupancy	B(Å <sup>2</sup> )
Li	4a	0	0	0	1	0(5)
Fe	4c	0.282(2)	¼	0.975(6)	1	3(1)
P	4c	0.099(4)	¼	0.427(7)	1	3(1)
O1	4c	0.07(1)	¼	0.74(2)	1	8(3)
O2	4c	0.460(6)	¼	0.20(1)	1	2(2)
O3	8d	0.170(5)	0.054(8)	0.276(9)	1	3(2)
<b>Li<sub>ε</sub>FePO<sub>4</sub></b>						
Fe	4c	0.274(1)	¼	0.957(4)	1	4.1(6)
P	4c	0.096(3)	¼	0.398(6)	1	5(1)
O1	4c	0.121(4)	¼	0.702(9)	1	6(2)
O2	4c	0.450(5)	¼	0.164(7)	1	2(1)
O3	8d	0.159(3)	0.037(6)	0.254(6)	1	6(1)
<b>Conditions of the run</b>						
Temperature					300 K	
Angular range					15° ≤ 2θ ≤ 75°	
Number of points					3884	
Displacement sample holder (2θ)					-0.170(7)°	
Number of fitted parameters					46	
<b>Profile parameters</b>						
Thompson-Cox-Hastings function (*LaB <sub>6</sub> used as standard)						
<b>Li<sub>1-ε</sub>FePO<sub>4</sub></b>				<b>Li<sub>ε</sub>FePO<sub>4</sub></b>		
Y = 0.12(2)				Y = 0.078(9)		
U = 0.17(6)				U = 0.14(3)		
V = -0.0017 fixed*				V = -0.0017 fixed*		
W = 0.00383 fixed*				W = 0.00383 fixed*		
<b>Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution</b>						
R <sub>wp</sub> = 11.9 %						
<b>Li<sub>1-ε</sub>FePO<sub>4</sub></b>				<b>Li<sub>ε</sub>FePO<sub>4</sub></b>		
R <sub>B</sub> = 8.84 %				R <sub>B</sub> = 5.65 %		

Note: standard deviations have been multiplied by the Scorr parameter (~ 4.8) to correct for local correlations.

Le **Tableau V-2** et le **Tableau V-3** permettent une comparaison des paramètres de maille déterminés pour des matériaux présentant approximativement la même composition, mais avec des historiques de cyclage différents : les paramètres de maille  $a$  et  $b$  déterminés pour les phases riche en lithium  $\text{Li}_{1-\epsilon}\text{FePO}_4$  et pauvre en lithium  $\text{Li}_\epsilon\text{FePO}_4$  sont légèrement inférieurs pour le matériau biphasé “ $\text{Li}_{-0.38}\text{FePO}_4$ ” obtenu après une charge et une décharge partielle comparés à ceux déterminés pour le matériau “ $\text{Li}_{-0.39}\text{FePO}_4$ ” obtenu après une charge partielle. Les paramètres  $c$  des deux phases  $\text{Li}_{1-\epsilon}\text{FePO}_4$  et  $\text{Li}_\epsilon\text{FePO}_4$  sont similaires à l'écart-type près, quel que soit le mode de synthèse du matériau, c'est-à-dire qu'il soit obtenu en charge ou en décharge. Il est également à noter que l'amplitude de la différence entre les paramètres de maille des phases riche en lithium  $\text{Li}_{1-\epsilon}\text{FePO}_4$  et pauvre en lithium  $\text{Li}_\epsilon\text{FePO}_4$  demeure stable quel que soit l'historique de cyclage. On observe une contraction des paramètres  $a$  et  $b$  entre  $\text{Li}_{1-\epsilon}\text{FePO}_4$  et  $\text{Li}_\epsilon\text{FePO}_4$  respectivement de  $\sim 5\%$  et  $\sim 3.5\%$  et une augmentation du paramètre  $c$  de  $\sim 2\%$ .

*A-V-1-2-b Etude structurale générale des différentes compositions obtenues en charge ou en décharge*

Une étude structurale plus générale a également été réalisée, à partir des données de diffraction des rayons X, pour les différentes électrodes enduites et poudre récupérées à différentes compositions “ $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ ”, que ce soit après une charge partielle ou après une charge et une décharge partielle. Les paramètres de maille déterminés pour les différents matériaux obtenus (monophasés ou biphasés) sont comparés à la **Figure V-4**.

Comme cela a déjà été souligné pour les deux matériaux “ $\text{Li}_{-0.39}\text{FePO}_4$ ” (obtenu au cours de la première charge) et “ $\text{Li}_{-0.38}\text{FePO}_4$ ” (obtenu au cours de la première décharge), les paramètres de maille  $a$  et  $b$  sont légèrement inférieurs pour les matériaux obtenus au cours d'une charge puis d'une décharge partielle ( $\circ$ ,  $\square$ ) comparés à ceux déterminés pour les matériaux obtenus après une première charge partielle ( $\bullet$ ,  $\blacksquare$ ) ; le paramètre  $c$  demeure constant quel que soit l'historique de cyclage des électrodes. Ces résultats – paramètres de maille inférieurs pour les matériaux récupérés après une charge et une décharge partielle – sont généralisables aux matériaux récupérés après un plus grand nombre de cycles, quel que soit ce nombre.

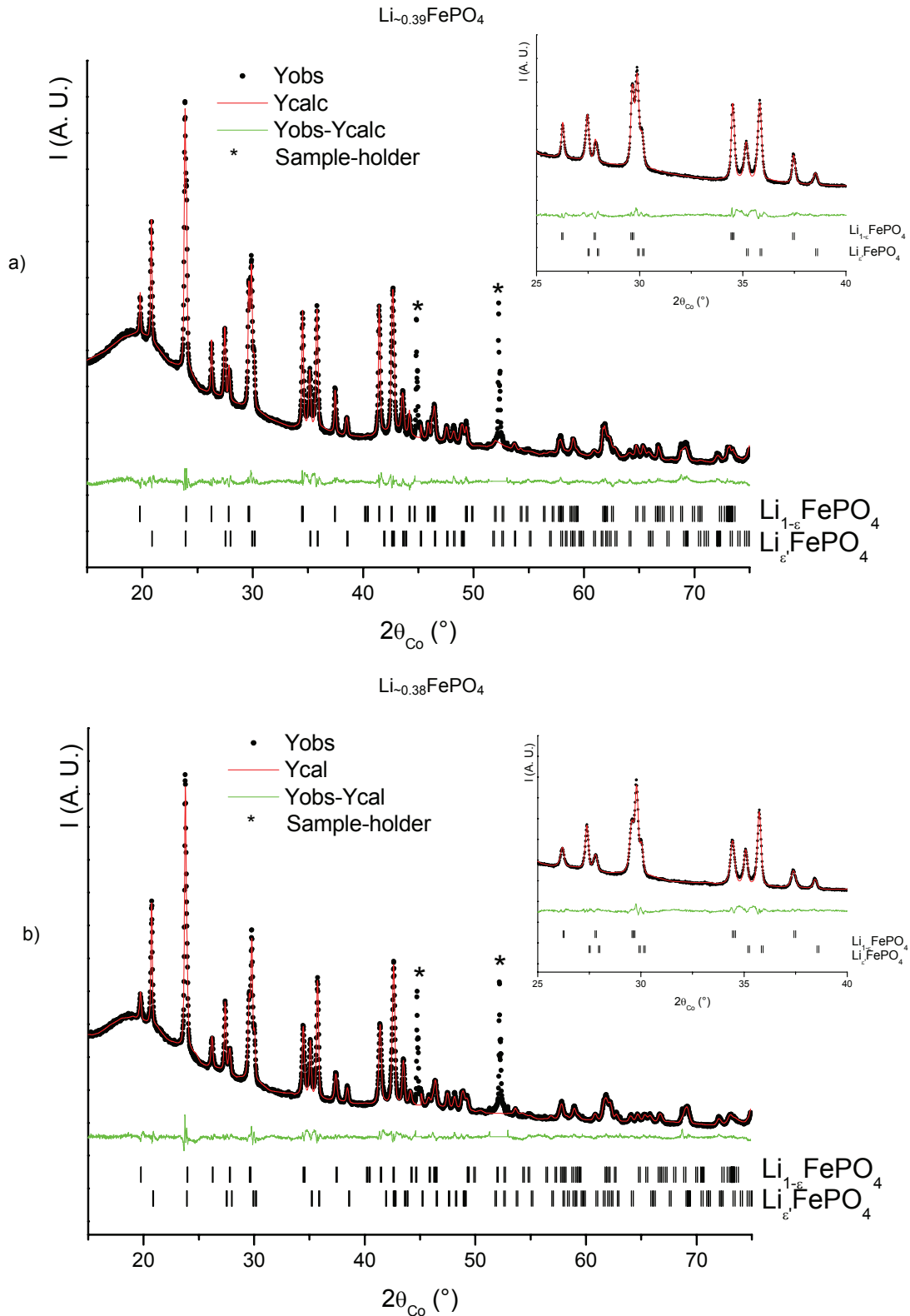


Figure V-3 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental et calculé pour les matériaux biphasés a) “ $Li_{0.39}FePO_4$ ” (électrode enduite) obtenu électrochimiquement après une charge partielle de la cellule électrochimique  $Li || Fe_{800-fast}$  et b) “ $Li_{0.38}FePO_4$ ” (électrode enduite) obtenu électrochimiquement après une charge et une décharge partielle de la cellule électrochimique  $Li || Fe_{800-fast}$ .

Comme attendu, on ne note pas de différences entre les paramètres de maille déterminés pour les phases riche et pauvre en lithium,  $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$  et  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ , entre les électrodes enduites ou poudre récupérées au cours de la première charge.

La comparaison des paramètres de maille des matériaux désintercalés avec ceux des deux phases extrêmes  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ , représentés par des lignes pointillées à la **Figure V-4**, montre que quel que soit l'historique de cyclage pendant le premier cycle électrochimique, les paramètres structuraux ( $a$ ,  $b$  et  $V$ ) de la phase riche en lithium  $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$  présente dans les matériaux biphasés " $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ " sont toujours inférieurs à ceux déterminés pour le matériau initial  $\text{LiFePO}_4$  ; les paramètres structuraux ( $a$ ,  $b$  et  $V$ ) de la phase pauvre en lithium  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  présente dans le matériau biphasé sont généralement supérieurs à ceux déterminés pour la phase extrême  $\text{FePO}_4$ . Cependant, quels que soient la phase étudiée et l'historique de cyclage, il n'y a pas d'évolution majeure du paramètre  $c$ . Ces résultats, paramètres de maille inférieurs ou supérieurs à ceux des phases extrêmes selon que l'on étudie  $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$  ou  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ , sont aussi observés pour les matériaux ayant effectué un plus grand nombre de cycles électrochimiques.

*Les résultats obtenus par diffraction des rayons X montrent que la désintercalation du lithium à partir de  $\text{LiFePO}_4$  se fait selon une solution-solide en tout début et fin de charge : en effet, dans le cas contraire les paramètres de maille des deux phases présentes dans le mélange biphasé devraient être égaux aux paramètres des phases extrêmes. Ces domaines de solution-solide sont également observés en début et en fin de décharge. Ces résultats confirment donc les résultats publiés par Yamada et al. [3].*



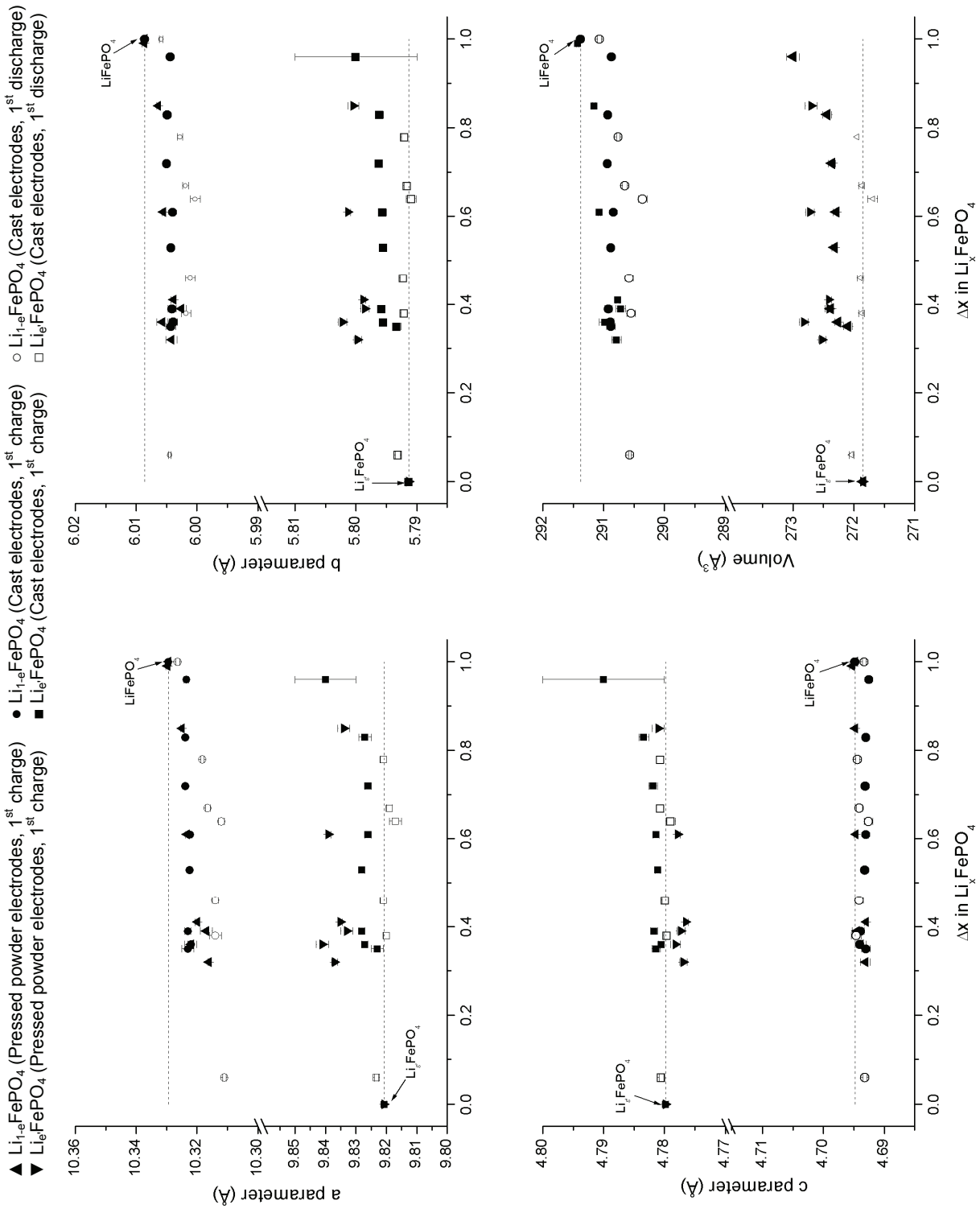


Figure V-4 : Comparaison des paramètres structuraux obtenus par l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X enregistrées pour les électrodes enduites et poudre. Les pointillés représentent les paramètres obtenus pour les matériaux de compositions extrêmes  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ , ceux-ci sont monophasés.

Les liaisons Li-O, Fe-O et P-O calculées pour la phase  $\text{Li}_{1-\varepsilon}\text{FePO}_4$  présente dans le matériau biphasé “ $\text{Li}_{-0.39}\text{FePO}_4$ ” varient respectivement de 2.04(3) Å à 2.23(4) Å, de 2.08(4) Å à 2.28(4) Å et de 1.51(6) Å à 1.53(7) Å avec des valeurs moyennes de 2.14 Å, 2.18 Å et 1.52 Å. Pour la phase pauvre en lithium ( $\text{Li}_\varepsilon\text{FePO}_4$ ), les distances Fe-O varient entre 1.96(5) Å et 2.26(4) Å et les distances P-O entre 1.48(7) Å et 1.58(5) Å avec des valeurs moyennes respectivement égales à 2.08 Å et 1.54 Å. Lors des affinements, les distances P-O sont contraintes à appartenir à l’intervalle [1.48 – 1.60] Å, qui correspond aux valeurs attendues pour les distances P-O dans un tétraèdre  $\text{PO}_4$ . Cependant, certaines liaisons P-O sont légèrement inférieures à la somme des rayons ioniques des ions  $\text{P}^{5+}$  et  $\text{O}^{2-}$  (1.57 Å) [14], ce qui est en bon accord avec la distorsion importante des tétraèdres  $\text{PO}_4$  dans  $\text{Li}_\varepsilon\text{FePO}_4$  par rapport à un tétraèdre parfait et avec la forte covalence des liaisons P-O

Comme attendu du fait des faibles différences structurales entre “ $\text{Li}_{-0.39}\text{FePO}_4$ ” et “ $\text{Li}_{-0.38}\text{FePO}_4$ ”, obtenus respectivement au cours d’une charge partielle et après une charge et une décharge partielle, les différentes liaisons calculées sont très similaires.

La **Figure V-5** présente une comparaison des polyèdres  $\text{FeO}_6$  et  $\text{PO}_4$  des phases extrêmes ( $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{Li}_\varepsilon\text{FePO}_4$  ( $\varepsilon' \rightarrow 0$ )) obtenues dans ce travail. On peut clairement noter l’évolution de la distorsion des polyèdres avec la composition en lithium. Par exemple, l’angle O1-Fe-O2 évolue de 177.3° dans la structure de  $\text{LiFePO}_4$  à 167.6° dans la structure de  $\text{Li}_\varepsilon\text{FePO}_4$ . Cette déformation plus importante de l’octaèdre  $\text{FeO}_6$  dans  $\text{Li}_\varepsilon\text{FePO}_4$  est confirmée par le calcul qui donne des distorsions égales à  $\Delta_{\text{FeO}_6} \sim 1.4 \times 10^{-3}$  et  $\Delta_{\text{FeO}_6} \sim 3.1 \times 10^{-3}$  respectivement pour  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{Li}_\varepsilon\text{FePO}_4$ . Cependant, la distorsion des tétraèdres  $\text{PO}_4$  est inférieure pour  $\text{Li}_\varepsilon\text{FePO}_4$  ( $\Delta_{\text{PO}_4} \sim 1.4 \times 10^{-4}$ ) comparée à celle calculée pour  $\text{LiFePO}_4$  ( $\Delta_{\text{PO}_4} \sim 2.6 \times 10^{-4}$ ). Il est à noter que la distorsion se calcule d’après la formule

$$\Delta = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( \frac{d_i - \langle d \rangle}{\langle d \rangle} \right)^2, \text{ où } d_i \text{ est la longueur de la liaison, } \langle d \rangle \text{ la longueur moyenne de la}$$

liaison et N le nombre de liaisons.

Les paramètres microstructuraux, c’est-à-dire les contraintes ( $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ ) et la taille des domaines de cohérence ( $\langle L \rangle$ ), déterminés à partir des affinements par la méthode de Rietveld des matériaux obtenus au cours du premier cycle électrochimique, sont rapportés dans le **Tableau V-1**.

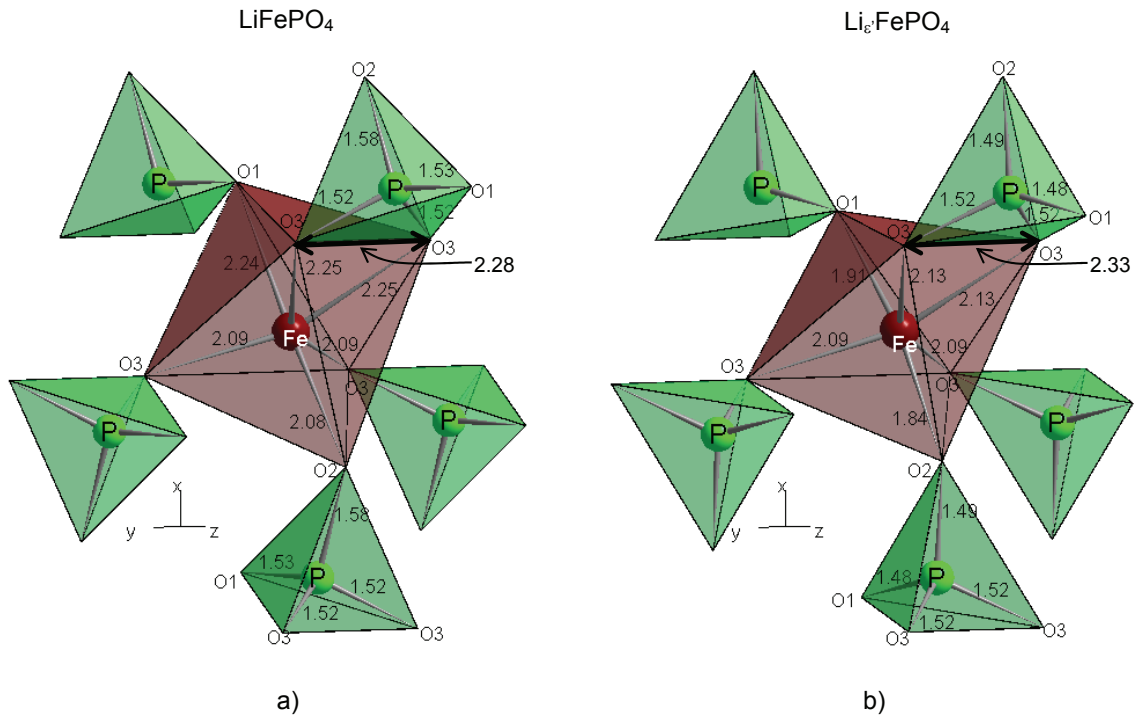


Figure V-5 : Polyèdres  $\text{FeO}_6$  et  $\text{PO}_4$  a) dans la structure olivine  $\text{LiFePO}_4$  et b) dans la structure olivine  $\text{Li}_\varepsilon\cdot\text{FePO}_4$ .

La comparaison des valeurs de contraintes montre qu'elles restent quasi constantes pour chaque phase (la phase riche en lithium ( $\text{Li}_{1-\varepsilon}\text{FePO}_4$ ) ou la phase pauvre en lithium ( $\text{Li}_\varepsilon\cdot\text{FePO}_4$ )) quel que soit l'état de charge ou de décharge. Cependant, les contraintes déterminées pour la phase  $\text{Li}_{1-\varepsilon}\text{FePO}_4$  semblent inférieures pendant la première charge, puis elles augmentent progressivement au cours de la décharge et deviennent quasiment égales à celles déterminées pour la phase  $\text{Li}_\varepsilon\cdot\text{FePO}_4$ .

La comparaison de la taille des domaines de cohérence montre qu'il n'y a pas d'évolution majeure à l'écart-type près quels que soient la phase ( $\text{Li}_\varepsilon\cdot\text{FePO}_4$  ou  $\text{Li}_{1-\varepsilon}\text{FePO}_4$ ), la composition en lithium " $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ " ou l'historique de cyclage (matériau obtenu en cours de charge ou de décharge). De plus, pour une composition donnée, les tailles des domaines de cohérence sont très similaires pour les deux phases mais également à celle des cristallites déterminées par Microscopie Electronique à Transmission (cf. paragraphe IV-8-2 du Chapitre IV). Ces résultats sont en bon accord avec les résultats discutés au paragraphe A-V-1-1 de ce chapitre, qui ont montré qu'il n'y a pas d'évolution des FWHM des raies de diffraction des deux phases au cours de la charge et de la décharge, et montrent une nouvelle fois que les contraintes et les tailles des domaines de cohérence n'évoluent pas continûment au cours du

processus de charge / décharge comme cela serait attendu pour un modèle cœur – écorce ou mosaïque.

*L'étude par diffraction des rayons X ne montre pas d'évolution continue des tailles des domaines de cohérence des deux phases  $\text{Li}_\varepsilon\text{FePO}_4$  et  $\text{Li}_{1-\varepsilon}\text{FePO}_4$  au cours du cyclage électrochimique quels que soient l'état de charge ou la direction cristallographique. Ces résultats montrent que les modèles proposés dans la littérature ne permettent pas d'expliquer le mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium observé pour nos matériaux C-LiFePO<sub>4</sub>.*

### **A-V-2 Etude par spectroscopie Mössbauer de matériaux C-“Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>” obtenus au cours de la première charge électrochimique des cellules Li || Fe<sub>800-fast</sub>**

L'étude par spectroscopie Mössbauer a été réalisée pour suivre l'évolution du degré d'oxydation du fer et par conséquent le mécanisme redox se produisant au cours du processus électrochimique. La **Figure V-6** donne l'évolution des spectres Mössbauer avec la désintercalation du lithium de LiFePO<sub>4</sub> à partir d'électrodes poudre.

Le spectre initial peut être décomposé en deux doublets, comme on a déjà pu le discuter aux Chapitres III et IV : un doublet associé aux ions Fe<sup>2+</sup> dans la phase de structure olivine LiFePO<sub>4</sub> et un doublet associé aux ions Fe<sup>3+</sup>, dont la présence peut être liée à la présence d'une impureté amorphe riche en Fe<sup>3+</sup> et/ou de défauts de surface. La désintercalation du lithium provoque la croissance d'un autre doublet dont le déplacement isomérique ( $\delta \sim 0.43 \text{ mm.s}^{-1}$ ) est caractéristique d'ions Fe<sup>3+</sup> dans un environnement octaédrique d'oxygène. De plus, la valeur élevée de l'éclatement quadrupolaire ( $\Delta \sim 1.5 \text{ mm.s}^{-1}$ ) de ce doublet est caractéristique d'un environnement très distordu. L'apparition de ce doublet est à associer à un “nouveau” ion fer trivalent et sa croissance avec la désintercalation du lithium à partir de LiFePO<sub>4</sub> est en bon accord avec le mécanisme biphasé déjà observé par diffraction des rayons X [8]. De plus les paramètres hyperfins déterminés dans cette étude, c'est-à-dire  $\delta \sim 0.43 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $\Delta \sim 1.5 \text{ mm.s}^{-1}$ , sont en bon accord avec les paramètres reportés dans la littérature pour la phase hétérosite Li<sub>ε</sub>FePO<sub>4</sub> ( $\varepsilon' \rightarrow 0$ ) par les groupes de Thomas et Nazar [8,15].

La comparaison des paramètres hyperfins obtenus pour les ions Fe<sup>3+</sup> dans la phase hétérosite et dans les deux phases hydratées FePO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O montre une large gamme de valeurs ([0.25 - 1.6] mm.s<sup>-1</sup>) possibles pour l'éclatement quadrupolaire, avec un déplacement

isomérique constant de  $\sim 0.4 \text{ mm.s}^{-1}$  [16-18]. On peut noter que l'éclatement quadrupolaire varie continûment avec la distorsion de l'octaèdre  $\text{FeO}_6$  ( $\Delta_{\text{FeO}_6}$ ). En effet, cet éclatement varie de  $\sim 0.25 \text{ mm.s}^{-1}$  pour  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{P2}_1/\text{n}$ ), à  $\sim 0.36 \text{ mm.s}^{-1}$  pour  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Pbca}$ ) et finalement à  $\sim 1.5 \text{ mm.s}^{-1}$  pour la phase  $\text{FePO}_4$  hétérosite [18], parallèlement aux distorsions des octaèdres  $\text{FeO}_6$  qui sont respectivement  $\sim 2 \times 10^{-4}$ ,  $\sim 8 \times 10^{-4}$  et  $\sim 3 \times 10^{-3}$ . En effet, comme cela a déjà été signalé l'éclatement quadrupolaire dépend de deux contributions : la configuration électronique du cation lui-même, pour ces trois matériaux on a la même distribution symétrique des électrons de valence ( $d^5 : t_{2g}^3 e_g^2$ ) il n'y a donc aucune contribution, et l'environnement électronique des voisins, qui est différent pour les trois matériaux et qui les différencie au niveau de l'analyse par spectroscopie Mössbauer.

Dans un premier temps, les analyses des spectres Mössbauer ont été réalisées en ajustant les raies avec un profil lorentzien. Cependant la largeur des raies, nettement supérieure à la valeur théorique de  $\sim 0.20 - 0.30 \text{ mm.s}^{-1}$ , nous a conduit à réaliser le calcul des spectres avec une distribution d'éclatements quadrupolaires. Lors de cet affinement, une seule population est considérée pour les ions  $\text{Fe}^{2+}$  alors qu'au moins deux sont à prendre en compte pour les ions  $\text{Fe}^{3+}$ . Un exemple de la distribution d'éclatements quadrupolaires des ions  $\text{Fe}^{3+}$  est donné à la **Figure V-7** pour le matériau " $\text{Li}_{0.32}\text{FePO}_4$ ". La population intense centrée à  $\Delta \sim 1.5 \text{ mm.s}^{-1}$  correspond aux ions  $\text{Fe}^{3+}$  présents dans la phase de structure olivine formée par la désintercalation du lithium, alors que la population la moins importante ( $\sim 5 \text{ at. \%}$  de la quantité totale de fer) observée à des valeurs d'éclatement quadrupolaire inférieures ( $< 1.2 \text{ mm.s}^{-1}$ ) est celle relative aux ions  $\text{Fe}^{3+}$  qui étaient déjà présents dans le matériau initial. Cependant, la position exacte de l'éclatement quadrupolaire de cette population est difficile à déterminer du fait de la valeur élevée de la largeur à mi-hauteur des raies des doublets ( $\sim 0.5 - 0.6 \text{ mm.s}^{-1}$ ). Le **Tableau V-4** rapporte, pour chaque matériau " $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ ", seulement les pourcentages relatifs associés aux ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  présents dans les phases de structure olivine  $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$  et  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ . En effet, tous les matériaux étudiés présentent sensiblement la même quantité d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  supplémentaires, donc ses paramètres Mössbauer ne sont pas reportés dans le **Tableau V-4**. Ces ions  $\text{Fe}^{3+}$  supplémentaires sont inactifs électrochimiquement, il n'y a en effet pas d'évolution de leurs paramètres Mössbauer ( $\bar{\delta} = 0.4 \text{ mm.s}^{-1}$ ,  $\bar{\Delta} = 0.72 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $\bar{\Gamma} = 0.55 \text{ mm.s}^{-1}$ ) ni de leur quantité au cours de cette première charge. D'autre part, on peut noter le bon accord entre les formules chimiques déterminées par l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X (colonne de gauche) et celles déterminées à partir des données de spectroscopie Mössbauer.

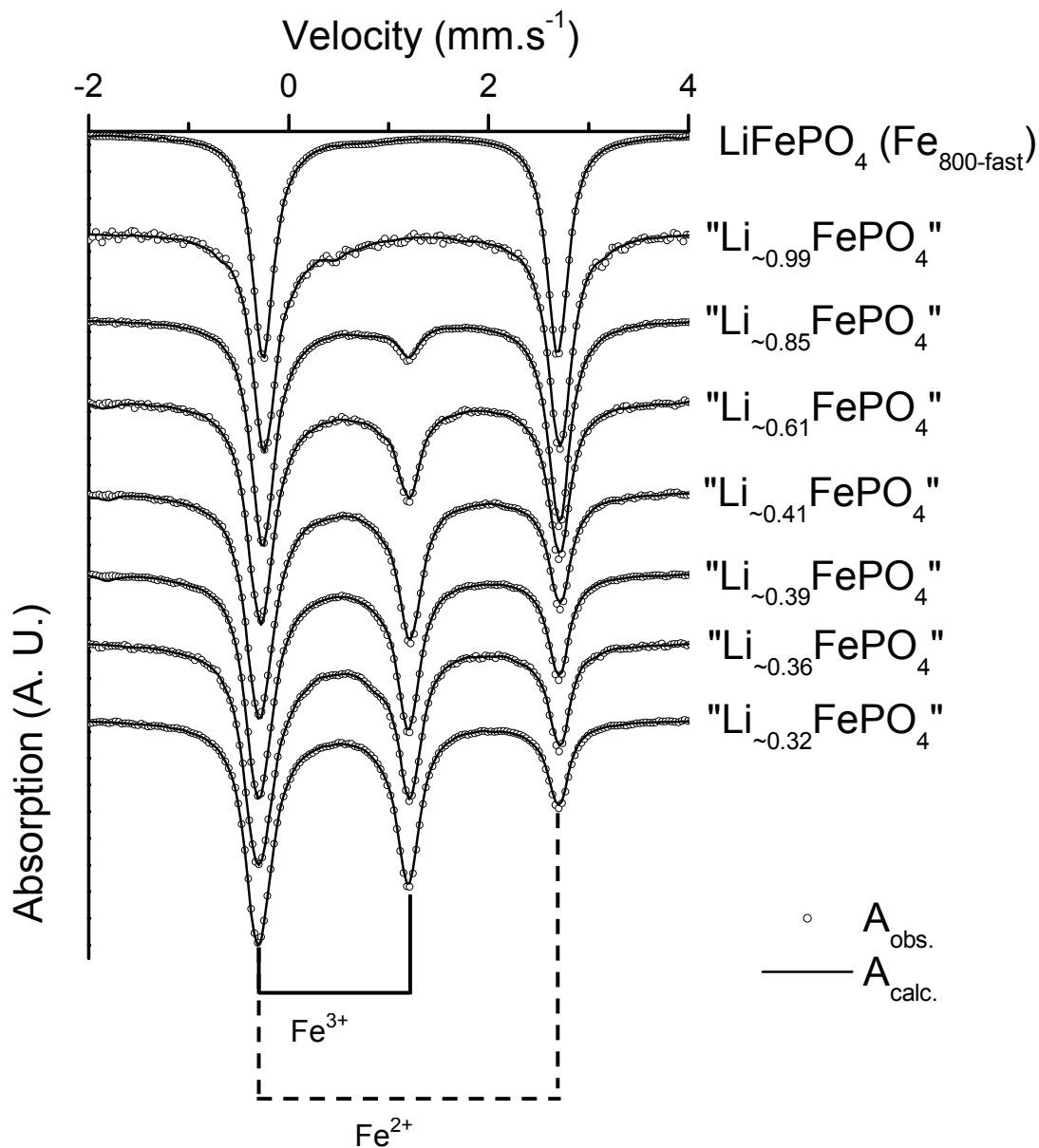


Figure V-6 : Spectres Mössbauer enregistrés pour des électrodes poudre de composition " $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ " récupérées à différents états de charge pendant le premier cycle électrochimique en batterie au lithium  $\text{Li} \parallel \text{Fe}_{800\text{-fast}}$ .

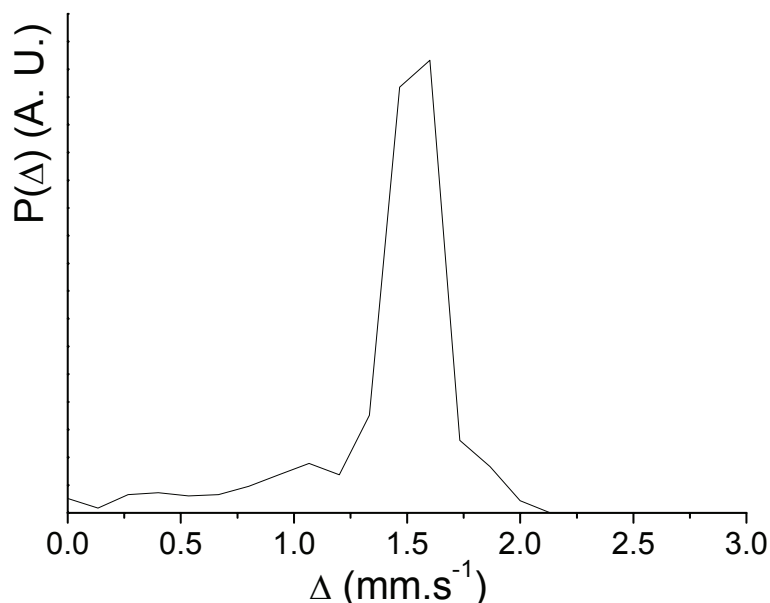


Figure V-7 : Distribution d'éclatements quadrupolaires associée aux ions  $\text{Fe}^{3+}$  pour le matériau " $\text{Li}_{0.32}\text{FePO}_4$ ".

Tableau V-4 : Paramètres hyperfins déterminés par spectroscopie Mössbauer ( $\delta$  : déplacement isomérique,  $\bar{\Delta}$  : éclatement quadrupolaire moyen et  $\Gamma$  : largeur à mi-hauteur) à partir de l'analyse des spectres des différents matériaux " $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ " synthétisés électrochimiquement pendant la première charge d'une cellule électrochimique  $\text{Li} \parallel \text{Fe}_{800\text{-fast}}$ . Les spectres ont été analysés avec une distribution d'éclatements quadrupolaires. Il est à noter que les valeurs de  $\delta$  et  $\Gamma$  sont fixées aux valeurs déterminées lors de l'affinement des raies avec un profil lorentzien. Il est à noter que les ions  $\text{Fe}^{3+}$  supplémentaires, présents dans le matériau initial et attribués à des défauts de surface ou à une impureté amorphe riche en  $\text{Fe}^{3+}$ , n'ont pas été pris en compte dans le calcul des proportions présenté dans ce tableau pour les phases désintercalées  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  : ces 5% d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  se sont effectivement avérés être électrochimiquement inactifs avec des caractéristiques Mössbauer qui n'évoluent donc pas.

Formula determined by Rietveld refinement	$\delta$ (mm/s)	$\bar{\Delta}$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	%	Iron-type
$\text{Fe}_{800\text{-fast}}$	1.217(2)	2.945(2)	0.259(1)	95	$\text{Fe}^{2+} [\text{O}_h]$
	0.4(1)	0.8(1)	0.6(1)	5	$\text{Fe}^{3+}$
" $\text{Li}_{0.99}\text{FePO}_4$ "	1.23	2.96	0.20	100	$\text{Fe}^{2+} [\text{O}_h]$
" $\text{Li}_{0.85}\text{FePO}_4$ "	1.23 (*)	2.94	0.20 (*)	86	$\text{Fe}^{2+} [\text{O}_h]$
	0.43 (*)	1.37	0.20 (*)	14	$\text{Fe}^{3+} [\text{O}_h]$
" $\text{Li}_{0.61}\text{FePO}_4$ "	1.23 (*)	2.94	0.20 (*)	59	$\text{Fe}^{2+} [\text{O}_h]$
	0.43 (*)	1.65	0.20 (*)	41	$\text{Fe}^{3+} [\text{O}_h]$
" $\text{Li}_{0.41}\text{FePO}_4$ "	1.24 (*)	2.92	0.20 (*)	41	$\text{Fe}^{2+} [\text{O}_h]$
	0.44 (*)	1.60	0.20 (*)	59	$\text{Fe}^{3+} [\text{O}_h]$
" $\text{Li}_{0.39}\text{FePO}_4$ "	1.24 (*)	2.90	0.20 (*)	37	$\text{Fe}^{2+} [\text{O}_h]$
	0.43 (*)	1.54	0.20 (*)	63	$\text{Fe}^{3+} [\text{O}_h]$
" $\text{Li}_{0.36}\text{FePO}_4$ "	1.24 (*)	2.89	0.20 (*)	38	$\text{Fe}^{2+} [\text{O}_h]$
	0.43 (*)	1.46	0.20 (*)	62	$\text{Fe}^{3+} [\text{O}_h]$
" $\text{Li}_{0.32}\text{FePO}_4$ "	1.23 (*)	2.89	0.20 (*)	33	$\text{Fe}^{2+} [\text{O}_h]$
	0.43 (*)	1.48	0.20 (*)	67	$\text{Fe}^{3+} [\text{O}_h]$

(\*) fixed

### A-V-3 Etude par spectroscopie XPS d'électrodes enduites récupérées au cours des premiers cycles électrochimiques des cellules Li || Fe<sub>575-fast</sub>

Les analyses XPS, en collaboration avec l'IPREM de Pau, ont été réalisées d'une part pour suivre le processus redox se produisant au cours de la réaction de désintercalation / intercalation du lithium de LiFePO<sub>4</sub> et, d'autre part, pour observer les changements pouvant se produire à l'interface électrode / électrolyte. Les résultats présentés en détail dans ce paragraphe sont ceux obtenus pour le matériau Fe<sub>575-fast</sub> qui est le matériau C-LiFePO<sub>4</sub> de la série étudiée au Chapitre IV qui présente la plus grande surface spécifique.

#### A-V-3-1 Etude des matériaux initiaux (poudre et électrode enduite)

La **Figure V-8 (a-d)** montre les spectres XPS de Fe 2p, P 2p, O 1s et C 1s obtenus pour le matériau initial Fe<sub>575-fast</sub> (poudre) et pour une électrode enduite préparée à partir de ce matériau. Le pic Li 1s (~ 55 eV) n'est pas présenté car il est totalement caché par le pic Fe 3p dont le facteur de sensibilité est approximativement 30 fois supérieur à celui de Li 1s.

Comme le montre la **Figure V-8a**, le spectre de Fe 2p est scindé en deux parties à cause du couplage spin-orbite : Fe 2p<sub>3/2</sub> et Fe 2p<sub>1/2</sub>, avec un rapport d'intensité de 2/1 entre ces deux massifs de pics. Chaque partie est constituée d'un pic principal et d'un pic satellite "shake-up" [19]. LiFePO<sub>4</sub> présente un pic principal Fe 2p<sub>3/2</sub> à 710 eV avec son satellite à ~ 715 eV et de la même manière pour Fe 2p<sub>1/2</sub> on a respectivement 724 et 729 eV. Ces spectres sont en bon accord avec ce qui est attendu pour des ions Fe<sup>2+</sup> en environnement octaédrique d'oxygène. L'éclatement en deux composantes du pic principal de Fe 2p<sub>3/2</sub> (à 709.5 et 710.5 eV) ne peut pas s'expliquer par la présence à la surface du matériau des ions Fe<sup>3+</sup> détectés par spectroscopie Mössbauer. En effet, l'éclatement observé ( $\Delta E \sim 5.7$  eV) sur le spectre Fe 3s (cf. **Figure V-9**) est caractéristique d'ions Fe<sup>2+</sup> [19] car il serait de ~ 6.5 eV pour des ions Fe<sup>3+</sup>. D'autre part, la signature XPS des ions Fe<sup>3+</sup> est très différente de celle des ions Fe<sup>2+</sup>, comme on le verra au cours de la désintercalation du lithium au paragraphe suivant. Cet éclatement de 1 eV du pic Fe 2p<sub>3/2</sub> serait plutôt expliqué par l'effet multiplet [19]. D'après ces analyses, on peut penser que les ions Fe<sup>3+</sup> observés par spectroscopie Mössbauer seraient associés à un effet de cœur plutôt qu'à un effet de surface, cependant la faible quantité d'ions Fe<sup>3+</sup> ne permet pas de conclure réellement. La comparaison des pics relatifs au fer entre les spectres de la poudre du matériau initial et de l'électrode de même matériau ne montre aucune différence.



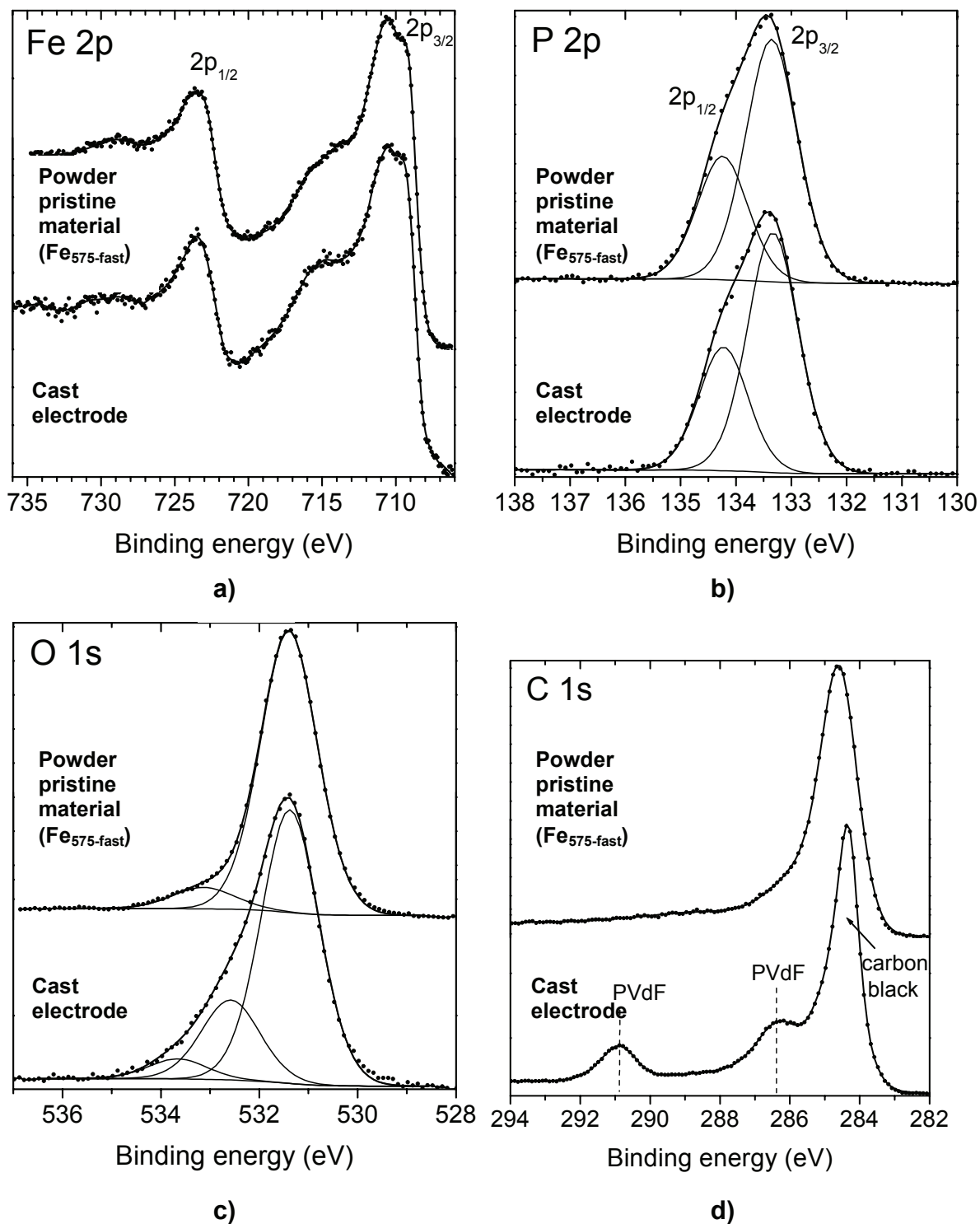
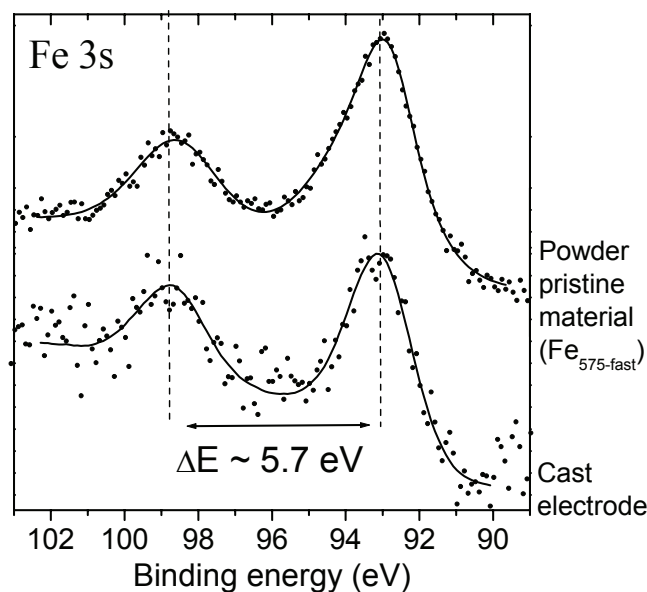


Figure V-8 : Comparaison des spectres XPS des pics de cœur de a) Fe 2p, b) P 2p, c) O 1s et d) C 1s obtenus pour le matériau initial (Fe<sub>575-fast</sub>) sous la forme d'une poudre et d'une électrode enduite.



**Figure V-9 :** Spectres XPS Fe 3s enregistrés pour le matériau initial ( $\text{Fe}_{575\text{-fast}}$ ) et pour une électrode enduite à partir de celui-ci.

De la même manière, les spectres P 2p des deux matériaux initiaux sont présentés à la **Figure V-8b**. On constate que le spectre n'est pas modifié par la préparation de l'électrode. Le pic P 2p est également scindé en deux composantes  $2p_{3/2}$  et  $2p_{1/2}$ , à cause du couplage spin-orbite, respectivement à 133.4 et 134.3 eV. L'observation d'un doublet unique à cette énergie de liaison est due au fait qu'il n'y a qu'un seul environnement pour le phosphore, les groupements phosphates  $(\text{PO}_4)^{3-}$ . De plus, la présence de phosphures ( $\text{Fe}_2\text{P}$  ou  $\text{Fe}_3\text{P}$ ) comme cela a été suggéré dans d'autres études [20,21] peut ici être exclue car leur pic caractéristique P 2p à une énergie de liaison de 129.5 eV n'est pas observé [22,23].

La **Figure V-8c** montre les pics de cœur O 1s pour le matériau initial ( $\text{Fe}_{575\text{-fast}}$ ) et l'électrode enduite réalisée à partir de celui-ci. Les deux spectres présentent un pic relativement fin à 531.4 eV attribuable aux atomes d'oxygène présents dans le groupement phosphate  $(\text{PO}_4)^{3-}$ . Le spectre du matériau initial présente également un pic à 533.2 eV qui peut être dû à une contamination de surface par des espèces adsorbées, alors que celui de l'électrode fraîchement enduite montre d'autres contaminations de surface résultant de l'élaboration de l'électrode.

Les pics de cœur du carbone C 1s sont donnés à la **Figure V-8d**. Le spectre du matériau initial  $\text{Fe}_{575\text{-fast}}$  présente un pic asymétrique à 284.6 eV qui est dû au revêtement de

carbone de C-LiFePO<sub>4</sub> obtenu par la décomposition de la cellulose à 575°C lors de la synthèse. Cette forme particulière est caractéristique d'un carbone graphitique, la largeur à mi-hauteur observée (1.2 eV) pour ce pic est cependant bien plus élevée que celle du graphite (0.6 eV), en bon accord avec la nature amorphe et désorganisé du carbone de surface (cf. paragraphe IV-7 du Chapitre IV). La quantification XPS montre à la surface des particules la présence de 43 % de carbone contre 57 % de LiFePO<sub>4</sub>, alors que dans le cœur du matériau ce pourcentage de carbone n'est que de 4.6 % d'après les dosages chimiques. Ce résultat confirme donc la présence d'un revêtement de carbone à la surface des particules. Le spectre C 1s de l'électrode enduite à partir de Fe<sub>575-fast</sub> est complètement modifié par rapport à la description précédente à cause de l'utilisation d'additifs lors de l'élaboration de l'électrode. En effet, on observe deux nouveaux pics à 291.9 et 286.4 eV, qui peuvent être attribués au liant utilisé : PVdF (CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>. Le pic principal à 284.3 eV, associé au noir de carbone, dissimule totalement le pic relatif au revêtement de carbone de C-LiFePO<sub>4</sub>.

### *A-V-3-2 Etude des matériaux C-“Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>”*

De la même manière que pour les études menées par diffraction des rayons X et spectroscopie Mössbauer, une étude XPS a été réalisée à différents états de charge et de décharge. Après cyclage en batteries au lithium Li||Fe<sub>575-fast</sub> à régime C/20 dans la gamme de potentiel [2 - 4.5] V (vs. Li<sup>+</sup>/Li), les électrodes sont lavées au DMC et analysées. La **Figure V-10** montre l'évolution des pics XPS Fe 2p et Fe 3p tout au long du cyclage.

Les deux composantes Fe 2p<sub>3/2</sub> et 2p<sub>1/2</sub> présentent les mêmes évolutions. En effet pendant la charge, le spectre Fe 2p<sub>3/2</sub> présente une décroissance continue du pic principal caractéristique de Fe<sup>2+</sup> à 710 eV, et en parallèle une augmentation d'intensité d'un nouveau pic à 711 - 712 eV, qui est caractéristique de Fe<sup>3+</sup>. Ce mécanisme est, comme attendu, en bon accord avec la disparition progressive de la phase riche en lithium Li<sub>1-x</sub>FePO<sub>4</sub> parallèlement à l'apparition de la phase pauvre en lithium Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>. La nouvelle composante caractéristique de Fe<sup>3+</sup> présente aussi un profil complexe, par conséquent il n'est pas possible de quantifier le rapport Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> pendant la charge. Cependant, les quantités de Fe<sup>3+</sup> et Fe<sup>2+</sup> semblent équivalentes après une demi-charge. Il est à noter qu'un petit épaulement de Fe<sup>2+</sup> est toujours présent sur le spectre XPS Fe 2p<sub>3/2</sub> à la fin de la charge. Ce pic provient en partie d'un processus de réduction provoqué dans la chambre d'analyse par l'expérience XPS elle-même et son intensité augmente avec le temps. Cependant, on peut affirmer que le Fe<sup>3+</sup> est présent majoritairement à la surface du matériau d'électrode à la fin de la charge.

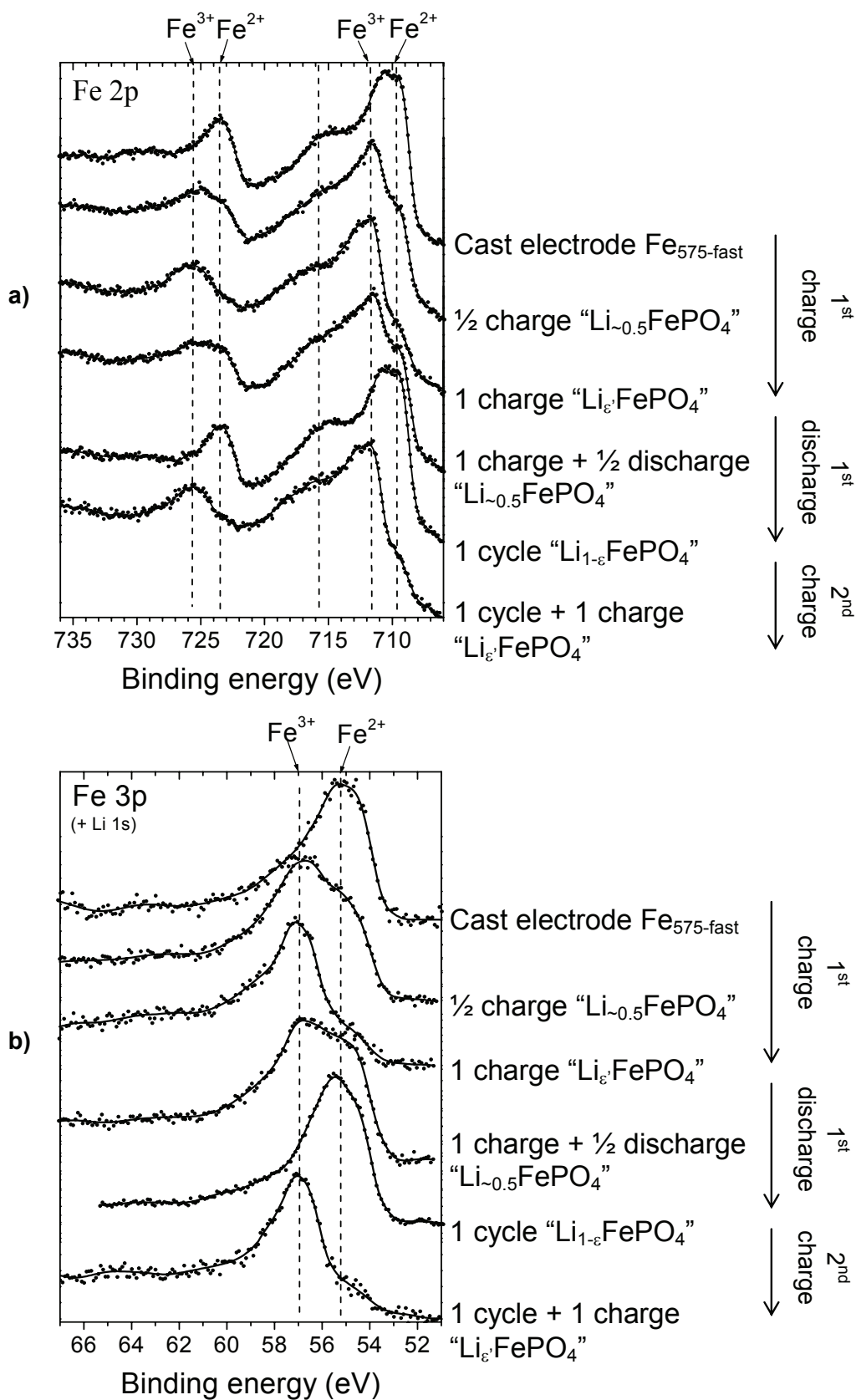


Figure V-10 : Spectres XPS Fe 2p et Fe 3p obtenus pour des électrodes enduites de composition "Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>", récupérées à différents états de charge ou de décharge de batteries au lithium Li||Fe<sub>575-fast</sub> cyclées à régime C/20 dans le domaine de potentiel [2 – 4.5] V (vs. Li<sup>+</sup>/Li).

Pendant la décharge suivante, le processus opposé est observé avec la décroissance progressive du pic de  $\text{Fe}^{3+}$  et la croissance progressive du pic de  $\text{Fe}^{2+}$ . Le spectre obtenu après une charge et une demi-décharge est très proche de celui obtenu après une demi-charge. De la même façon, le spectre obtenu après un cycle est très proche de celui de l'électrode initiale. Les spectres obtenus après une charge et après un cycle complet et une charge sont également très similaires. Pour ces deux spectres on observe également un petit épaulement dû à la présence d'une petite quantité de  $\text{Fe}^{2+}$ . Cette étude montre donc la bonne réversibilité du processus redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  au cours des cycles de charge et de décharge.

Le spectre Fe 3p montre la même évolution (cf. **Figure V-10b**), le pic observé à 55 eV caractéristique de  $\text{Fe}^{2+}$  est progressivement remplacé au cours de la charge par un pic observé à 57 eV caractéristique de  $\text{Fe}^{3+}$ . Le processus inverse est observé au cours de la décharge. De la même manière, on peut remarquer le petit épaulement dû à la présence d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  à la fin de la charge qui s'expliquerait au moins en partie par la réduction dynamique se produisant dans la chambre d'analyse XPS, cependant à la fin de la charge les ions  $\text{Fe}^{3+}$  sont largement majoritaires. Comme cela a déjà été mentionné, le pic de cœur de Li 1s est totalement caché par le pic Fe 3p mais ne gêne pas l'analyse de ce dernier grâce à des facteurs de sensibilité très différents.

*En résumé, on peut dire que les analyses des pics de cœur Fe 2p et 3p permettent de conforter les analyses réalisées par spectroscopie Mössbauer. Les caractérisations XPS permettent une analyse de la surface des matériaux alors que la spectroscopie Mössbauer permet une analyse du cœur. Ces deux techniques ne semblent, néanmoins, pas montrer de différences entre surface et cœur des particules pendant le mécanisme redox se produisant lors de la désintercalation / intercalation du lithium de  $\text{LiFePO}_4$ .*

*Cette analyse XPS est concordante avec l'hypothèse de l'existence d'un mélange de cristallites de composition  $\text{Li}_{1-\epsilon}\text{FePO}_4$  et  $\text{Li}_\epsilon\text{FePO}_4$  dont les proportions varient selon l'état de charge ou de décharge, en bon accord avec le mécanisme suggéré par l'étude par diffraction des rayons X. En effet, le mécanisme cœur – écorce lors de la désintercalation / intercalation du lithium, impliquerait, par exemple durant la charge, la présence en surface d'une écorce de  $\text{FePO}_4$  très majoritaire par rapport à la phase  $\text{LiFePO}_4$ . Cela se traduirait sur les spectres XPS par la prédominance des pics relatifs aux ions  $\text{Fe}^{3+}$ , ce qui n'est pas le cas sur les spectres présentés qui montrent une évolution parallèle des intensités des pics de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . De la même manière, le processus décrit par Laffont et al. implique la présence en surface de*

la phase  $\text{LiFePO}_4$  donc cela devrait se traduire sur nos spectres XPS par la prédominance des pics relatifs à  $\text{Fe}^{2+}$ .

Des résultats semblables ont été obtenus pour  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$ . Pour tous les matériaux étudiés la spectroscopie XPS confirme l'oxydation du  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  au cours de la charge et bien évidemment la réduction du fer au cours de la décharge.

### ***A-V-3-3 Etude de l'interface électrode / électrolyte par XPS***

Des analyses XPS ont également été réalisées pour observer les changements pouvant se produire à l'interface électrode / électrolyte : la profondeur d'analyse de la spectroscopie XPS est en effet de  $\sim 5$  nm. Les matériaux étudiés présentent une taille nanométrique, ils peuvent donc être sujets à une réactivité spécifique vis-à-vis de l'électrolyte (dissolution, ...), mais également catalyser une dégradation de l'électrolyte à leur surface.

L'étude de l'interface électrode / électrolyte est possible par XPS en étudiant les spectres O 1s et P 2p. Ces spectres sont donnés à la **Figure V-11** et à la **Figure V-12** pour des électrodes récupérées à partir de batteries au lithium  $\text{Li} \parallel \text{Fe}_{575\text{-fast}}$  au cours des deux premiers cycles électrochimiques.

Pendant le processus électrochimique, le maximum du pic O 1s est toujours observé à la même énergie de liaison, soit 531.4 eV. Cependant, ce spectre montre une accentuation de sa composante à haute énergie de liaison ( $\sim 533$  eV) au cours de la charge et une décroissance au cours de la décharge. Ce phénomène est reproductible au cours de la seconde charge. Il est accompagné par une augmentation du taux d'oxygène global au cours de la charge et par une diminution au cours de la décharge. L'évolution du rapport quantitatif Fe 2p/O 1s montre que cette composante à 533 eV ne peut pas être attribuée au matériau actif (cf. paragraphe A-V-3-1) et donc qu'elle ne peut pas être liée à l'apparition de la phase déficiente en lithium  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ . En effet, la proportion d'oxygène qui ne peut être attribuée au matériau actif est de 30 % pour l'électrode initiale, puis atteint 58 % après une demi-charge, 77 % après une charge, 59 % après une charge et une demi-décharge, 50 % après un cycle et 77 % après un cycle et une charge. Cette étude montre donc l'apparition au cours du cyclage de nouvelles espèces oxygénées à l'interface électrode / électrolyte provenant de la dégradation de l'électrolyte. Ces espèces peuvent être organiques ou inorganiques comme cela a pu être observé à la surface d'électrodes de graphite [24]. Cependant, l'identification des espèces organiques est difficile car le pic de coeur C 1s du matériau est largement dominé par les pics relatifs au liant (PVdF)

et au noir de carbone. Tous les spectres des matériaux étudiés présentent cet inconvénient, c'est pour cette raison que ces spectres ne sont pas présentés dans ce manuscrit.

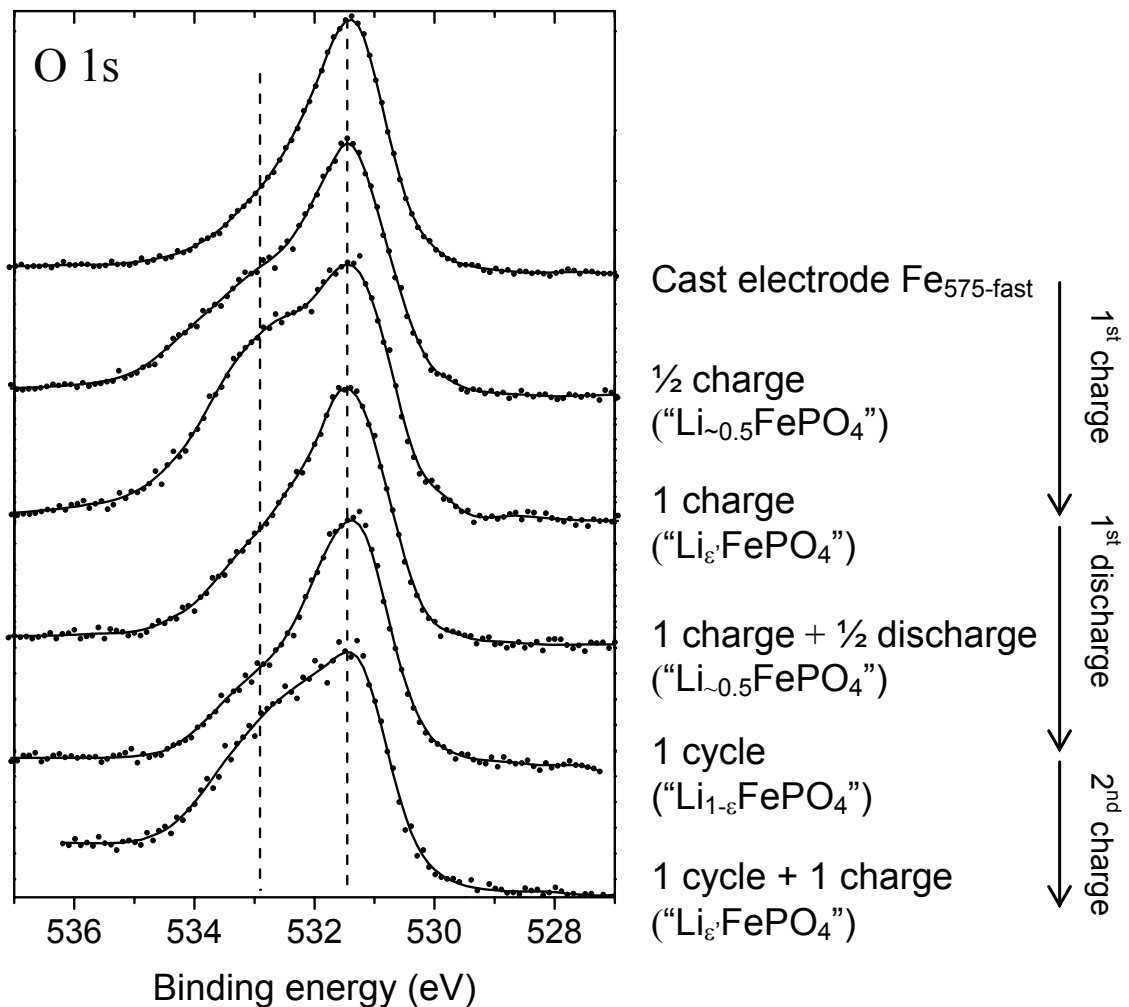


Figure V-11 : Spectres XPS O 1s pour les électrodes enduites de composition "Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>" récupérées à différents états de charge et de décharge de cellules Li||Fe<sub>575-fast</sub> cyclées à régime C/20 dans la fenêtre de potentiel [2 – 4.5] V (vs. Li<sup>+</sup>/Li).

Comme le montre la **Figure V-12**, les pics de cœur P 2p présentent de faibles modifications au cours du cyclage. On peut observer un changement de la forme du spectre avec un élargissement progressif au cours de la charge, qui est réversible au cours de la décharge. Ce phénomène est reproductible au cours de la seconde charge. Le rapport Fe 2p/P 2p montre une nouvelle fois que cette évolution ne peut être imputée à l'apparition de la phase pauvre en lithium Li<sub>ε</sub>FePO<sub>4</sub>. La proportion de phosphore qui ne peut pas être attribuée au matériau actif est de 20 % après une demi-charge, 41 % après une charge, 42 % après une charge et une demi-décharge, 48 % après un cycle et 48 % après un cycle et une charge. En conséquence le changement de forme du spectre P 2p est principalement dû au

dépôt de phosphate à la surface de l'électrode qui peut provenir de la dégradation du sel  $\text{LiPF}_6$  présent dans l'électrolyte. Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer la formation de ces espèces phosphatées [25], particulièrement la réaction du sel  $\text{LiPF}_6$  avec des traces d'eau pouvant être présentes dans l'électrolyte. Cette réaction implique par conséquent la formation du fluorure de lithium  $\text{LiF}$ , que l'on peut voir à la **Figure V-13** sur le spectre F 1s des échantillons.  $\text{LiF}$  représente 2 à 5 % des espèces présentes à la surface des particules.

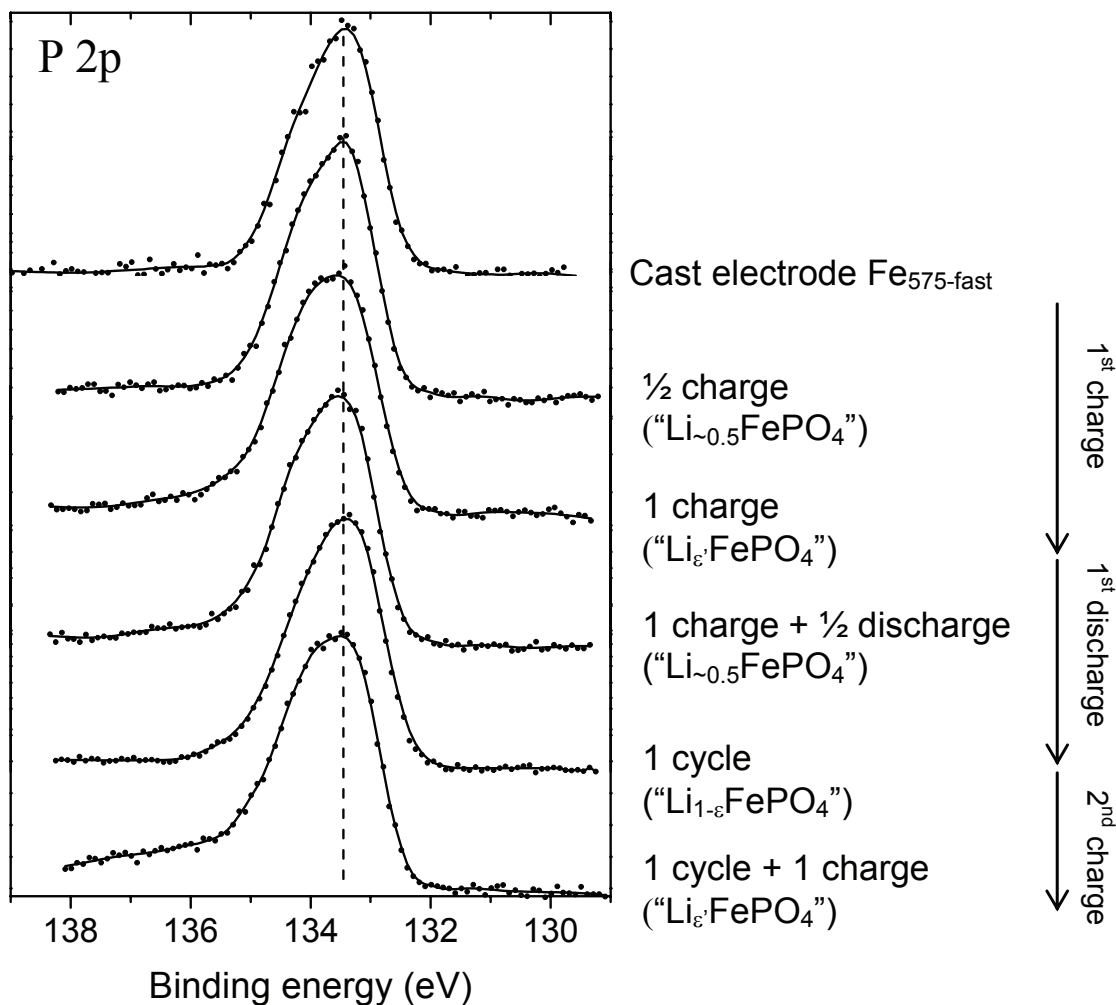


Figure V-12 : Spectres XPS P 2p pour les électrodes enduites de composition " $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ " récupérées à différents états de charge et de décharge de cellules  $\text{Li} \parallel \text{Fe}_{575\text{-fast}}$  cyclées à régime C/20 dans la fenêtre de potentiel [2 – 4.5] V (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ).



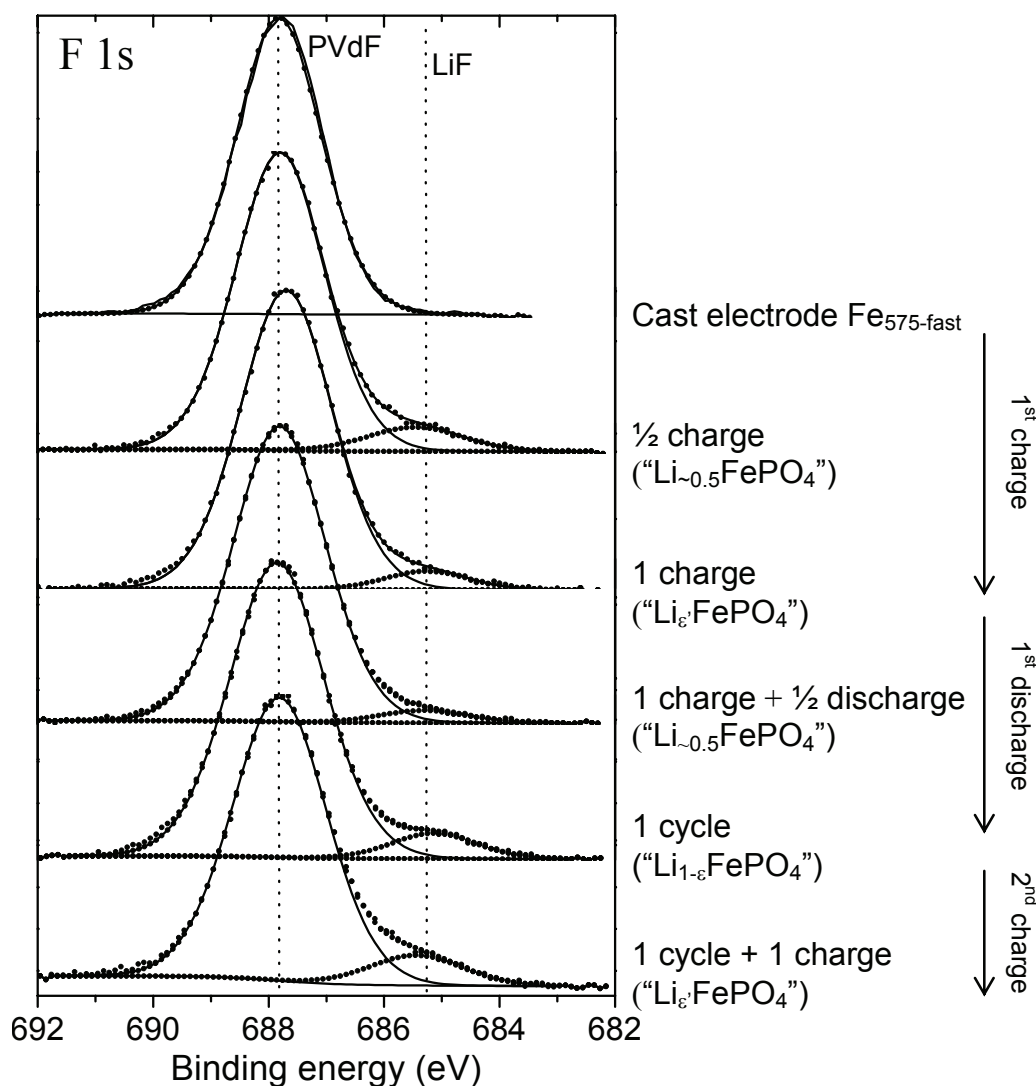


Figure V-13 : Spectres XPS F 1s pour les électrodes enduites de composition “ $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ ” récupérées à différents états de charge et de décharge de cellules  $\text{Li} \parallel \text{Fe}_{575\text{-fast}}$  cyclées à régime C/20 dans la fenêtre de potentiel [2 – 4.5] V (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ).

L'évolution des spectres P 2p et O 1s n'est pas analogue au cours du processus électrochimique ; en effet des espèces phosphatées sont formées pendant la première charge et conservées au cours de la décharge alors que les espèces oxygénées sont partiellement formées puis dissoutes, ce qui signifie que la forme particulière du spectre O 1s au cours de la charge ne peut être expliquée que par le dépôt à la surface de l'électrode d'espèces organiques issues de la dégradation des solvants de l'électrolyte. Les résultats obtenus dans ce travail sont assez différents de ceux obtenus par Herstedt et al. [26] pour la caractérisation de l'interface formée à la surface d'un matériau  $\text{LiFePO}_4$  avec un revêtement de carbone après cyclage électrochimique. Cependant leurs conditions expérimentales et l'électrolyte utilisé ( $\text{LiPF}_6$  dans

EC/DEC (2 : 1)) sont très différents des nôtres. Ces auteurs n'observent pas de produits de dégradation des solvants de l'électrolyte mais plutôt une interface composée majoritairement de produits de dégradation des sels de l'électrolyte, suffisamment épaisse pour empêcher l'observation des pics relatifs au fer par XPS, ce qui n'est pas le cas dans cette étude.

*On peut résumer cette partie de l'étude en considérant la présence d'une très fine couche à la surface des électrodes de C-LiFePO<sub>4</sub> qui est constituée de LiF et d'espèces phosphatées provenant de la dégradation du sel présent dans l'électrolyte et/ou d'espèces organiques non identifiées provenant sûrement de la dégradation des solvants de l'électrolyte.*

*On peut également noter que des résultats semblables ont été obtenus pour Fe<sub>800-fast</sub>. Malgré une plus faible surface spécifique par rapport à Fe<sub>575-fast</sub>, la quantité de produits de dégradation présents à la surface des électrodes Fe<sub>800-fast</sub> est similaire. Cependant en dépit de la taille nanométrique de ces matériaux, le phénomène de réactivité de l'électrode vis-à-vis de l'électrolyte n'implique pas la formation d'une couche épaisse qui gênerait le bon fonctionnement électrochimique du matériau actif.*

#### **A-V-4 Etude par MET - HR de matériaux C-“Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>” récupérés à différents états de charge des cellules Li || Fe<sub>800-fast</sub>**

Pour étudier l'évolution de la microstructure au sein des cristallites de LiFePO<sub>4</sub> lors du processus de désintercalation / intercalation du lithium, une étude par Microscopie Electronique à Transmission Haute Résolution a été réalisée. Des matériaux “Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>” ont été synthétisés par désintercalation électrochimique du lithium. Quel que soit le type d'électrode utilisé (électrode enduite ou électrode poudre), des résultats identiques ont été obtenus lors de l'étude menée par MET-HR. Dans cette partie, nous avons donc choisi de ne présenter que les résultats obtenus pour le matériau Li<sub>0.55</sub>FePO<sub>4</sub> synthétisé électrochimiquement à régime C/20 à partir d'une électrode enduite du composé Fe<sub>800-fast</sub>. La composition en lithium de ce matériau a été estimée à partir d'une analyse quantitative résultant de l'affinement des données de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld.

Morgan et al., ainsi que plus récemment Islam et al. [6,7], ont montré par des calculs théoriques *ab initio* que la diffusion du lithium se ferait préférentiellement et rapidement selon la direction *b*, alors que la propagation du front de phase se ferait selon l'axe *a*. Ces résultats ont été confirmés expérimentalement par les études de MET-HR réalisées par les équipes de Richardson [4] et de Masquelier [5]. Conformément à ces résultats théoriques et

expérimentaux, dans un premier temps les cristallites ont été orientées de telle sorte à observer la direction  $a$ . Dans un second temps, des images ont été réalisées à différents grossissements pour avoir une vue d'ensemble et juger ainsi de l'homogénéité de la cristallite.

Un échantillon d'images représentatives est donné à la **Figure V-14** et à la

**Figure V-15**. Les cristallites observées ont des diamètres compris entre 100 et 150 nm, en bon accord avec la taille des domaines de cohérence déterminée par diffraction des rayons X (cf. paragraphe IV-2-1 du Chapitre IV). Sur ces images de MET-HR, on voit clairement les plans atomiques. De plus, on constate une grande régularité de ces plans dans toutes les cristallites, ce qui signifie qu'il n'y a pas de zones désordonnées contrairement à ce qu'ont pu observer Chen et al. [4]. De même, il n'y a pas de zones amorphes ou désordonnées en bordure de cristallite, en effet les plans atomiques sont nettement visibles jusqu'aux bords des cristallites. D'après la relation  $d_{hkl} g_{hkl} = L\lambda$  où  $\lambda$  est la longueur d'onde des électrons

incidents et  $L$  la longueur de caméra, le rapport de deux distances  $\frac{g_{hkl_1}}{g_{hkl_2}}$  du réseau réciproque

entre deux spots consécutifs des directions principales du cliché de diffraction électronique ou de la transformée de Fourier est égal au rapport  $R$  des distances cristallographiques correspondantes dans le réseau direct  $\frac{d_{hkl_2}}{d_{hkl_1}}$ . La comparaison des rapports  $\frac{g_{hkl_1}}{g_{hkl_2}}$  expérimentaux

avec les rapports théoriques des distances cristallographiques  $\frac{d_{hkl_2}}{d_{hkl_1}}$  des phases  $\text{Li}_{1-\epsilon}\text{FePO}_4$  et

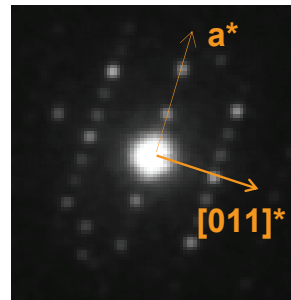
$\text{Li}_\epsilon\text{FePO}_4$  nous a donc permis d'associer les clichés de diffraction ou les transformées de Fourier à l'une ou l'autre de ces deux phases. Quelques uns des rapports de distances, les plus caractéristiques des deux phases  $\text{Li}_{1-\epsilon}\text{FePO}_4$  et  $\text{Li}_\epsilon\text{FePO}_4$ , sont donnés dans le **Tableau V-5**. Par ailleurs, chaque image enregistrée a été traitée en détail, c'est-à-dire que chaque zone de l'image et donc de la cristallite a fait l'objet d'une transformée de Fourier, ce qui a permis de s'assurer de l'homogénéité des particules.

La **Figure V-14** montre la micrographie haute résolution d'une cristallite de l'échantillon  $\text{Li}_{\sim 0.55}\text{FePO}_4$ . Les deux agrandissements donnés présentent sa traversée de part en part selon deux zones perpendiculaires. A partir du cliché de diffraction électronique associé à cette image (cf. **Figure V-14**), on peut calculer le rapport ( $R = \frac{g_{011}}{g_{100}}$ ) des distances entre deux spots consécutifs des directions principales, qui est égale à 2.8. Des transformées de Fourier

ont été réalisées sur des détails des zones représentées à la **Figure V-14**, les rapports de distances sont homogènes et restent proches de 2.8. Ce rapport est très proche de 2.79, valeur du rapport  $\frac{d_{100}}{d_{011}}$  pour la phase  $\text{Li}_{1-\varepsilon}\text{FePO}_4$  calculé à partir des données cristallographiques obtenues au paragraphe IV-3-1 du Chapitre IV par l’affinement des données de diffraction des rayons X, cette cristallite est composée uniquement de la phase  $\text{Li}_{1-\varepsilon}\text{FePO}_4$ . En effet, aucun autre rapport de distances interréticulaires perpendiculaires entre elles et correspondant aux conditions d’existence définies par le groupe d’espace  $\text{Pnma}$  n’est proche de cette valeur de  $R$ , que ce soit pour cette phase  $\text{Li}_{1-\varepsilon}\text{FePO}_4$  ou pour la phase  $\text{Li}_\varepsilon\text{FePO}_4$ .

De la même manière, le cliché de diffraction associé à l’image de la cristallite donnée à la **Figure V-15** a permis de calculer, une valeur de  $R$  égale à 2.1. Ce rapport ne peut être relié qu’au rapport des distances cristallographiques  $\frac{d_{100}}{d_{001}}$  de la phase  $\text{Li}_\varepsilon\text{FePO}_4$  dont la valeur théorique est de 2.05. En effet, ce sont les seules directions cristallographiques des phases  $\text{Li}_{1-\varepsilon}\text{FePO}_4$  et  $\text{Li}_\varepsilon\text{FePO}_4$ , perpendiculaires, qui donnent un rapport proche de 2.05. De la même façon, on peut calculer le rapport  $R$  pour les micrographies obtenues sur différentes zones de la cristallite et on obtient systématiquement une valeur proche de 2.05, ce qui confirme l’homogénéité de cette cristallite, et donc la présence d’une phase unique  $\text{Li}_\varepsilon\text{FePO}_4$  au sein de cette cristallite.

Ces résultats – c’est-à-dire la présence d’une seule phase  $\text{Li}_{1-\varepsilon}\text{FePO}_4$  ou  $\text{Li}_\varepsilon\text{FePO}_4$  au sein des cristallites et l’absence de zones désordonnées – sont généralisables aux nombreuses cristallites de composition  $\text{Li}_{1-\varepsilon}\text{FePO}_4$  ou  $\text{Li}_\varepsilon\text{FePO}_4$  observées pour ce matériau mais également à toutes les autres compositions étudiées.



$$\frac{g_{011}}{g_{100}} = 2.8$$

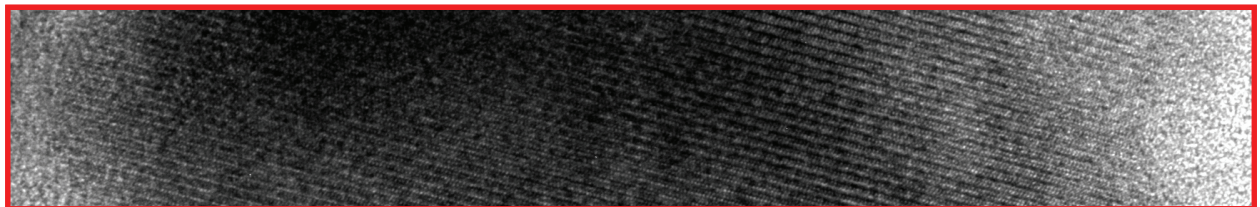
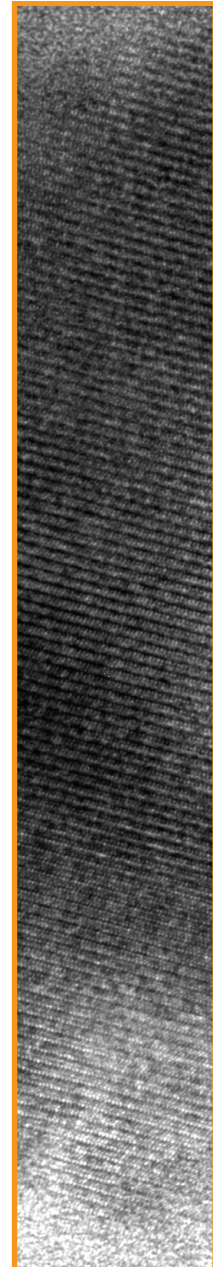
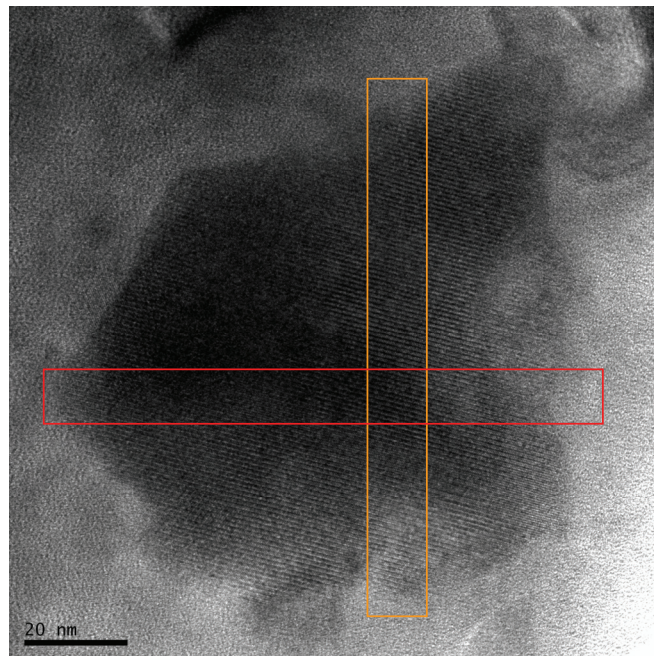
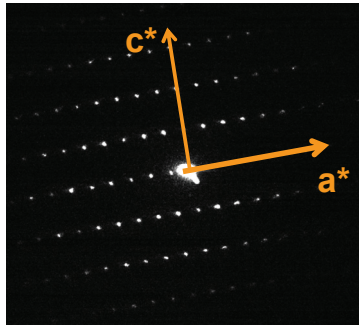


Figure V-14 : Micrographie haute résolution d'une cristallite de  $\text{Li}_{1-g}\text{FePO}_4$  du matériau  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$  avec en insert le cliché de diffraction associé. Un agrandissement de deux zones traversant la cristallite de part en part est également donné.





$$\frac{g_{001}}{g_{100}} = 2.1$$

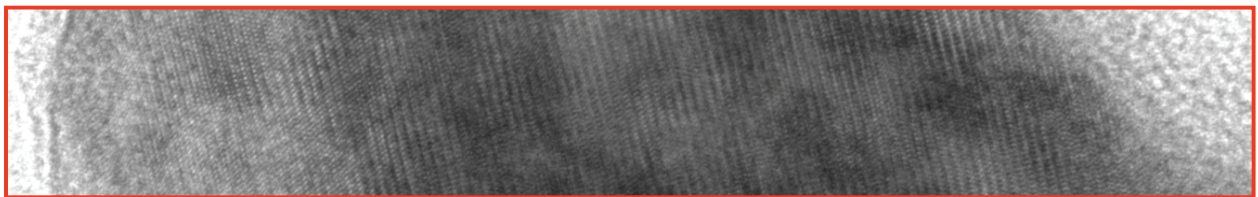
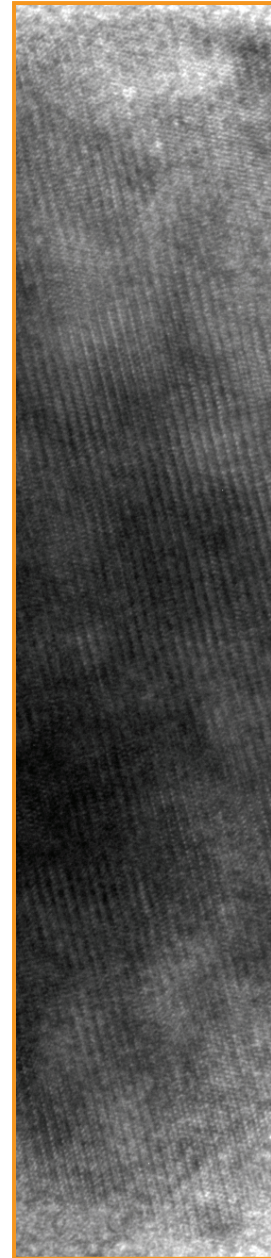
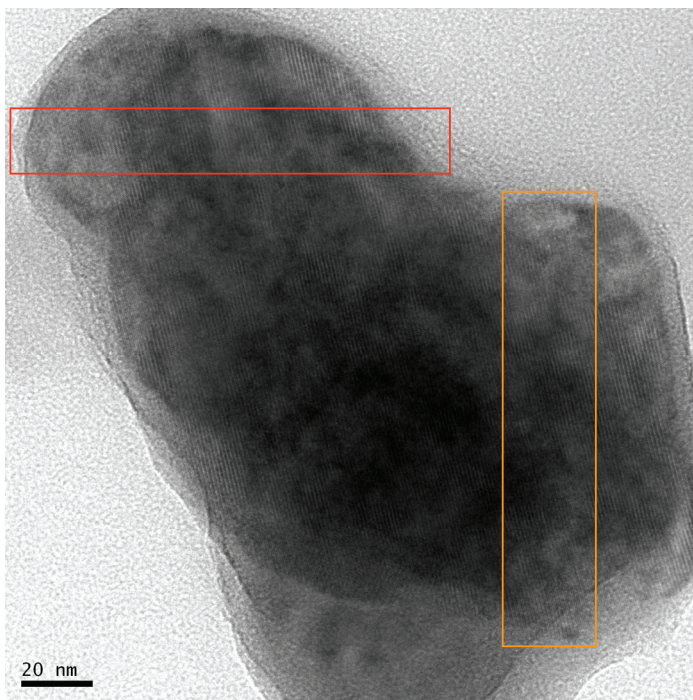


Figure V-15 : Micrographie haute résolution d'une cristallite de  $\text{Li}_g\text{FePO}_4$  du matériau  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$  avec en insert le cliché de diffraction associé. Un agrandissement de deux zones traversant la cristallite de part en part est également donné.

Tableau V-5 : Rapports des distances cristallographiques théoriques des phases  $\text{Li}_{1-\epsilon}\text{FePO}_4$  et  $\text{Li}_\epsilon\text{FePO}_4$ .

	$\text{Li}_{1-\epsilon}\text{FePO}_4$	$\text{Li}_\epsilon\text{FePO}_4$
$d_{100}/d_{010}$	1.72	1.69
$d_{100}/d_{001}$	2.20	2.05
$d_{100}/d_{011}$	2.79	2.66
$d_{100}/d_{020}$	3.43	3.38

Cette homogénéité des particules montre que le modèle cœur - écorce [1,2] ne permet pas de décrire le mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium dans les matériaux étudiés dans ce manuscrit, qui sont synthétisés de manière rapide et qui présentent donc des tailles de cristallites très petites ( $\sim 100$  nm de diamètre). Selon ce mécanisme cœur - écorce pendant la charge (respectivement, décharge) l'écorce constituée de  $\text{Li}_\epsilon\text{FePO}_4$  (respectivement,  $\text{Li}_{1-\epsilon}\text{FePO}_4$ ) croît au détriment du cœur constitué de  $\text{Li}_{1-\epsilon}\text{FePO}_4$  (respectivement,  $\text{Li}_\epsilon\text{FePO}_4$ ), ce qui implique donc au sein d'une cristallite la coexistence des deux phases et donc des rapports de distances R différents selon la zone de la cristallite analysée. D'autre part, des analyses MET-HR ont été réalisées par Chen et al. [4] et Laffont et al. [5] sur des cristallites en forme de plaquettes (axe  $b$  normal à la surface), de diamètres respectifs  $\sim 3 \mu\text{m}$  et  $\sim 140$  nm, pour lesquelles la composition " $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ " a été obtenue chimiquement. Ils ont montré la formation, au sein de chaque cristallite, de domaines séparés de  $\text{Li}_{1-\epsilon}\text{FePO}_4$  et de  $\text{Li}_\epsilon\text{FePO}_4$ , de taille de l'ordre de 100 nm pour Chen et al. et de 70 nm pour Laffont et al.. L'attribution de chaque domaine à une phase a été réalisée, comme lors de cette étude, par mesure des distances interréticulaires sur les clichés de diffraction ou les transformées de Fourier. Les domaines associés à ces deux phases sont séparés par un domaine, qui selon les auteurs, est désordonné avec une taille de l'ordre de 50 nm [4] ou ordonné et cristallisé caractérisé par un mélange des paramètres des deux phases [5]. Au final pour Laffont et al., quel que soit l'état de charge ou de décharge, les cristallites sont constituées d'un coeur de  $\text{Li}_\epsilon\text{FePO}_4$  et d'une écorce de  $\text{Li}_{1-\epsilon}\text{FePO}_4$  [5].

Comme nous venons de le voir, tout comme le mécanisme cœur-écorce, les mécanismes décrits plus récemment par Laffont et al. et Chen et al. [4,5] impliquent la coexistence des deux phases ( $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  et  $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ ) au sein d'une même cristallite. Dans le cas de notre étude, le mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium apparaît différent. En effet les images MET-HR ne montrent qu'une seule phase ( $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  ou  $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ ) au sein des cristallites, confirmant ainsi que le passage de la phase  $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$  à la phase  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  se produit de manière très rapide dans une cristallite sans qu'il y ait coexistence durable des deux phases. Cette étude MET-HR confirme ce qui a déjà été évoqué lors de paragraphes précédents : lors de la charge (respectivement décharge), dès que la désintercalation (respectivement intercalation) du lithium est initiée à un point de la cristallite, le phénomène se propage rapidement dans tout le reste de la cristallite pour éviter une forte augmentation des contraintes que provoquerait la coexistence des deux phases  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  ou  $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ , qui présentent chacune des octaèdres  $\text{FeO}_6$  très distordus (comme cela a été discuté au paragraphe A-V-1-2-b de ce chapitre). Cette minimisation des contraintes est aussi mise en avant par Laffont et al. qui supposent que la nucléation de  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  au cœur de la particule, avec des domaines assez larges ( $\sim 70$  nm) comparés aux zones de transition, permet d'accommoder les contraintes [5]. On peut donc conclure que quel que soit l'état de charge ou de décharge, les différents échantillons " $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ " étudiés (électrodes enduites ou poudre, différentes valeurs de  $x$ ), obtenus par voie électrochimique à partir d'un matériau synthétisé de manière rapide, sont composés de cristallites homogènes de  $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$  et de  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ , dont la proportion varie selon la composition.

Il faut souligner qu'un travail récent de Wagemaker et al. [27] étudie méthodiquement l'influence de la taille des particules de  $\text{TiO}_2$  sur l'étendue du domaine de solution-solide lors de l'intercalation du lithium mais aussi sur la possibilité pour deux phases de coexister au sein de la même particule. En effet, plus les particules sont petites plus il est difficile à deux phases de coexister au sein de ces particules, tout spécialement lorsqu'il existe une forte différence de volume entre les deux structures : l'existence d'un front de phase déstabilise en effet fortement le système biphasé.





## **PARTIE B : ETUDE DE CYCLAGES LONGUE DUREE A TEMPERATURE AMBIANTE, 40°C ET 60°C**

### **B-V-1 Cyclages longue durée de cellules Li || C-LiFePO<sub>4</sub> (Fe<sub>800-fast</sub>) à différentes températures**

Comme cela a été décrit au Chapitre IV, différentes conditions de synthèse de matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> ont été testées puis les matériaux ainsi obtenus ont été caractérisés structurellement et physico-chimiquement sans toutefois présenter de différences significatives, si ce n'est de petites différences du point de vue microstructural (taille des particules et des agglomérats ainsi que nature du revêtement de carbone). Cependant, les matériaux obtenus présentent des propriétés électrochimiques différentes, ce qui suggère que cette microstructure joue un rôle important pour le contrôle des propriétés électrochimiques.

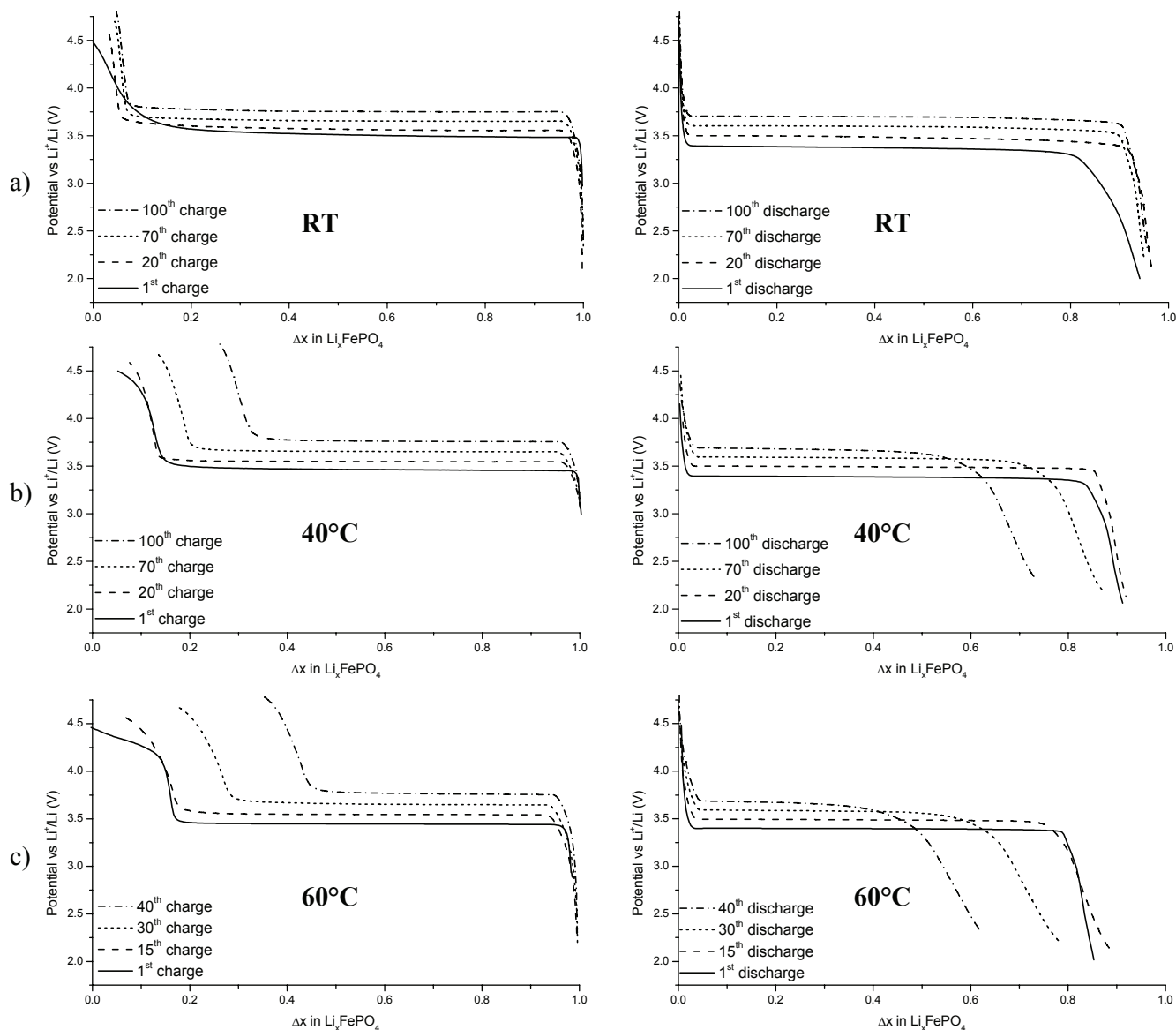
Le matériau C-LiFePO<sub>4</sub> synthétisé grâce à un traitement thermique à 800°C de courte durée Fe<sub>800-fast</sub> montre de bonnes performances électrochimiques pendant le cyclage galvanostatique à température ambiante (~ 160 mAh/g à C/20). Cette partie traite donc plus en détail des performances électrochimiques de ce matériau lors de cyclages longue durée, à température ambiante, 40°C et 60°C, puis des caractérisations structurales effectuées sur les électrodes récupérées après cyclage seront présentées [28]. Cette étude est apparue d'autant plus importante que ces matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> sont des nanomatériaux qui pourraient donc présenter une réactivité de surface accrue notamment lors de cyclages en température.

#### ***B-V-1-1 Cyclages longue durée à température ambiante (RT)***

Les cyclages longue durée ont été réalisés à différentes températures : température ambiante (RT), 40°C et 60°C dans la gamme de potentiel [2 - 4.5] V vs. Li<sup>+</sup>/Li, pour étudier le comportement électrochimique mais également la stabilité structurale du matériau C-LiFePO<sub>4</sub> Fe<sub>800-fast</sub>. La **Figure V-16a** montre une comparaison des courbes de charge et de décharge obtenues à température ambiante pour les 1<sup>er</sup>, 20<sup>ème</sup>, 70<sup>ème</sup> et 100<sup>ème</sup> cycles. Pour une comparaison plus aisée, les courbes de charge et de décharge données à la **Figure V-16** ont été décalées les unes des autres de 0.1 V. Pour permettre d'apprécier les capacités réversibles et les différences de potentiel entre les courbes de charge et de décharge, la **Figure V-17** présente les 1<sup>er</sup>, 20<sup>ème</sup> et 100<sup>ème</sup> cycles complets à température ambiante et à 40°C mais également les 1<sup>er</sup>, 15<sup>ème</sup> et 40<sup>ème</sup> cycles complets à 60°C.

La **Figure V-18** montre l'évolution de la capacité réversible pour des cellules électrochimiques  $\text{Li} \parallel \text{C-LiFePO}_4$  ( $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$ ) chargées à 4.5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  et déchargées jusqu'à 2 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  à température ambiante, 40°C et 60°C. A température ambiante, la capacité réversible moyenne reste constante au cours des 100 cycles avec une valeur de capacité réversible de  $\sim 160$  mAh/g, proche de la valeur théorique de  $\sim 170$  mAh/g. On peut également noter qu'il n'y a pas d'évolution de la forme des courbes de charge ou de décharge au cours des 100 cycles, ce qui est en adéquation avec la bonne rétention de capacité observée. Cependant, le premier cycle est légèrement différent des cycles suivants. En effet, une polarisation plus importante est observée en fin de première charge et en fin de première décharge, ce qui peut être dû à une limitation de la désintercalation / intercalation du lithium du fait de faibles conductivités ionique et électronique du matériau.

Au cours des cyclages longue durée réalisés à température ambiante pour  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$  la différence de potentiel observée sur le plateau entre les courbes de charge et de décharge reste faible et constante ( $\sim 0.10$  V), la capacité irréversible à la fin du premier cycle électrochimique est également relativement faible et de l'ordre de  $\sim 9$  mAh/g (soit  $\Delta x \sim 0.05$ ) (cf. **Figure V-17**).  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$  présente donc, à température ambiante, de bonnes performances électrochimiques, stables au cours des cyclages de longue durée. Ces résultats sont en bon accord avec ceux reportés récemment par Amine et al., c'est-à-dire une capacité réversible de 140 mAh/g à régime C/3 pour une durée de 100 cycles. Ces résultats ont été obtenus pour des matériaux  $\text{LiFePO}_4$  synthétisés par une réaction à l'état solide avec un revêtement de carbone de l'ordre de 3.5 % en masse [29].



**Figure V-16 : Courbes de cyclage obtenues pour la cellule électrochimique  $\text{Li} \parallel \text{C-LiFePO}_4$  ( $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$ ) dans le domaine de potentiel [2 - 4.5] V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  à régime C/20 et à *a*) température ambiante (RT), *b*) 40°C et *c*) 60°C. Comparaison des courbes de charge et de décharge obtenues à température ambiante et à 40°C pour les 1<sup>er</sup>, 20<sup>ème</sup>, 70<sup>ème</sup> et 100<sup>ème</sup> cycles et à 60°C pour les 1<sup>er</sup>, 15<sup>ème</sup>, 30<sup>ème</sup> et 40<sup>ème</sup> cycles. Chaque courbe de charge/décharge est décalée de 0.1 V par rapport à la courbe précédente pour une comparaison plus aisée, cependant les courbes de première charge ou décharge ne sont pas décalées.**

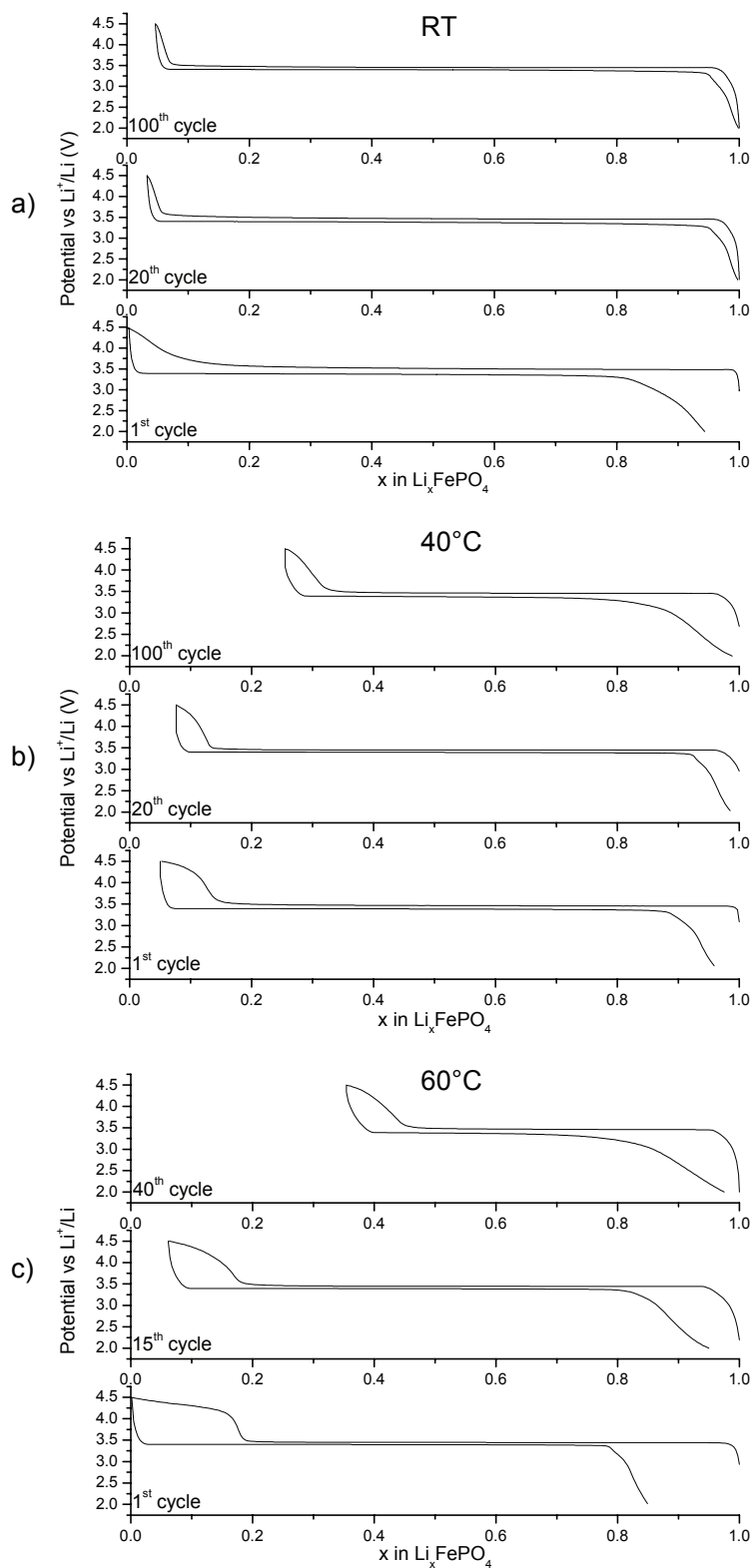


Figure V-17: Comparaison des courbes de cyclage obtenues pour la cellule électrochimique  $\text{Li} \parallel \text{C-LiFePO}_4$  ( $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$ ) dans le domaine de potentiel [2 - 4.5] V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  à régime C/20 et à a) température ambiante (RT), b)  $40^\circ\text{C}$  et c)  $60^\circ\text{C}$ , permettant de visualiser la capacité irréversible et la différence de potentiel entre la courbe de charge et de décharge (présentation des 1<sup>er</sup>, 20<sup>ème</sup> et 100<sup>ème</sup> cycles à RT et à  $40^\circ\text{C}$  et présentation des 1<sup>er</sup>, 15<sup>ème</sup> et 40<sup>ème</sup> cycles à  $60^\circ\text{C}$ ).

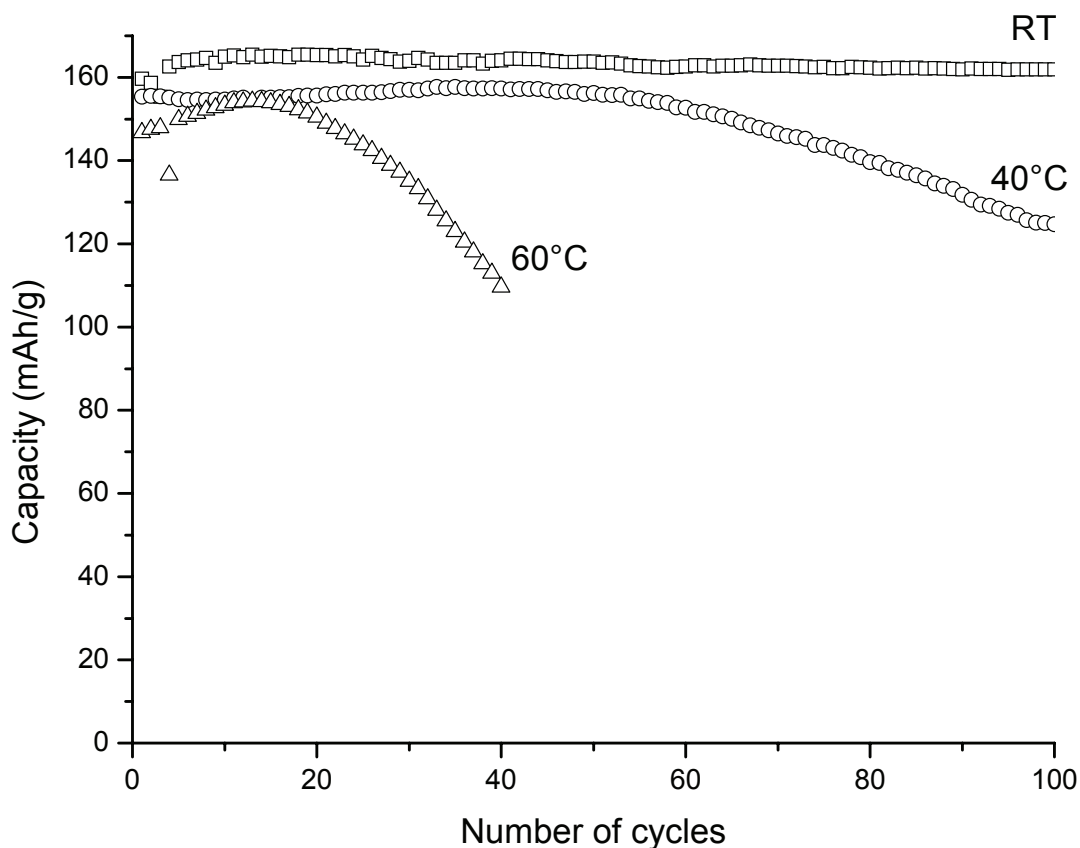


Figure V-18 : Evolution de la capacité réversible en fonction du nombre de cycles pour la cellule électrochimique  $\text{Li} \parallel \text{C-LiFePO}_4 (\text{Fe}_{800\text{-fast}})$  cyclée dans le domaine de potentiel [2 - 4.5] V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  à régime C/20 et à température ambiante, 40°C et 60°C.

### *B-V-1-2 Cyclages longue durée à 40°C*

Les courbes de charge et de décharge obtenues à 40°C pour une cellule électrochimique  $\text{Li} \parallel \text{C-LiFePO}_4 (\text{Fe}_{800\text{-fast}})$  cyclée à régime C/20 dans le domaine de potentiel [2 - 4.5] V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  sont données à la **Figure V-16b**. L'évolution de la capacité réversible obtenue en fonction du nombre de cycles est donnée à la **Figure V-18**. Une bonne rétention de capacité est observée jusqu'à 50 cycles avec une capacité réversible de l'ordre de 155 mAh/g, cette valeur est proche de celle obtenue lors du cyclage réalisé à température ambiante en tenant compte de l'erreur sur la pesée. Les propriétés de transport étant sensibles à la température, l'élévation de la température favorise l'augmentation des conductivités ionique et électronique ; il en résulte que la capacité irréversible ainsi que la différence de potentiel observée sur le plateau entre la charge et la décharge sont légèrement inférieures à celles déterminées pour un cyclage réalisé à température ambiante (cf. **Figure V-18**). Elles sont respectivement égales à  $\sim 7$  mAh/g ( $\Delta x \sim 0.04$ ) et à  $\sim 0.08$  mV. En tenant compte du fait que les piles bouton utilisées pour ces

cyclages à 40°C sont réalisées au laboratoire - c'est-à-dire dans des conditions non optimisées - les résultats obtenus pour les cellules électrochimiques Li || C-LiFePO<sub>4</sub> avec Fe<sub>800-fast</sub> comme électrode positive sont prometteurs. En effet, on note une bonne stabilité en cyclage et une conservation de plus de 80 % de la capacité réversible initiale après 100 cycles. Sur les courbes de cyclage obtenues à 40°C, on peut noter que la forme de la courbe en fin de première charge et de première décharge est modifiée de manière significative avec une augmentation de la température.

### ***B-V-1-3 Cyclages longue durée à 60°C***

Sur la **Figure V-16c** sont représentés les résultats obtenus pour une étude similaire aux précédentes mais réalisée à 60°C. La tendance observée à 40°C est accentuée. En effet, la perte de capacité réversible est plus rapide avec 40 % de perte de capacité réversible après seulement 40 cycles. Les caractéristiques électrochimiques – c'est-à-dire une capacité réversible de ~ 150 mAh/g et une différence de potentiel sur le plateau entre la charge et la décharge de ~ 0.06 mV – observées en début de cyclage électrochimique sont similaires à celles obtenues à température ambiante et à 40°C. La capacité irréversible est significativement supérieure (~ 25.5 mAh/g avec  $\Delta x \sim 0.15$ ) (cf. **Figure V-17**). Cela peut être dû à l'apparition d'un nouveau "plateau" au-dessus de 4 V vs. Li<sup>+</sup>/Li, très bien mis en évidence par la comparaison des courbes de première charge. Néanmoins, la forme de la première décharge n'est pas affectée, on observe seulement une légère décroissance de la capacité réversible ainsi qu'une augmentation de la capacité irréversible ; cela signifie que sur le "plateau" à 4 – 4.5 V vs. Li<sup>+</sup>/Li le mécanisme de désintercalation du lithium est toujours en cours mais qu'il est concurrencé par une réaction secondaire qui, elle, est irréversible. Ce phénomène peut s'expliquer en supposant qu'une réaction électrochimique irréversible – oxydation de l'électrolyte et/ou dégradation du matériau – dont la cinétique augmente fortement avec la température, se produit à la surface des particules. En effet, cette réaction, qui devient majoritaire au-delà de la valeur de potentiel critique de 4.13 V, augmente continuellement avec la température comme on peut le voir sur la **Figure V-16**. Des tests potentiostatiques réalisés avec l'électrolyte utilisé seul – LiPF<sub>6</sub> (1 M) dans un mélange de carbonates de propylène (PC), d'éthylène (EC) et de diméthyle (DMC) (1 : 1 : 3) – à température ambiante et à une vitesse de balayage lente (pas de 10 mV par heure) montrent une augmentation du courant d'oxydation et donc la dégradation de l'électrolyte à partir de 4.1 V vs. Li<sup>+</sup>/Li. On peut donc supposer que la réaction électrochimique se produisant à potentiel élevé est due à la dégradation de l'électrolyte ; cette réaction est fortement catalysée

par l'augmentation de la température de cyclage en présence de C-LiFePO<sub>4</sub> très divisé. La chute de capacité réversible peut expliquer la grande capacité irréversible observée pour la cellule électrochimique Li || Fe<sub>800-fast</sub> cyclée à 60°C, probablement due en partie à la réaction d'oxydation irréversible de l'électrolyte. De plus, la polarisation observée à la fin de la première charge aurait dû diminuer avec l'augmentation de la température de cyclage si elle était uniquement attribuable à une mauvaise conductivité électronique et ionique ; le phénomène inverse est observé, ce qui confirme qu'un facteur supplémentaire, tel que la dégradation de l'électrolyte, est à prendre en compte pour expliquer, du moins partiellement, cette augmentation de polarisation.

La réalisation d'une nouvelle pile bouton - en changeant l'électrolyte, les séparateurs et l'électrode négative de lithium - avec la même électrode positive c'est-à-dire celle récupérée de la cellule électrochimique dont les résultats sont présentés à la **Figure V-16c**, permet d'obtenir une capacité réversible de ~ 150 mAh/g lors du premier cycle. Ce résultat montre que la perte de capacité réversible observée durant le cyclage électrochimique à 60°C, est probablement due à un problème de mouillage de l'électrode qui est à corréluer avec la dégradation de l'électrolyte plutôt qu'à la formation à la surface de l'électrode d'une couche très épaisse de produits de dégradation, qui aurait pour conséquence d'augmenter la résistance de la cellule (cf. paragraphe A-V-3-3 de ce chapitre).

Morgan et al. ont récemment montrés par des calculs *ab initio* que la diffusion du lithium se ferait selon une direction préférentielle qui est l'axe *b* dans la structure olivine (décrite dans le groupe d'espace Pnma) et que la diffusion des ions dans Li<sub>ε</sub>FePO<sub>4</sub> serait plus aisée d'un ordre de grandeur par rapport à Li<sub>1-ε</sub>FePO<sub>4</sub> ( $\varepsilon$  et  $\varepsilon' \rightarrow 0$ ) [6]. Ce résultat implique donc une différence significative des propriétés de transport durant la charge et la décharge en bon accord avec l'étude menée par Srinivasan et al. [10,11] qui ont montré un comportement asymétrique entre la charge et la décharge, impliquant une plus grande efficacité en charge qu'en décharge. Ce phénomène peut d'ailleurs expliquer l'importante polarisation obtenue en fin de première décharge lors du cyclage à température ambiante (**Figure V-16a**) mais qui décroît avec l'augmentation de la température **Figure V-16b – c**.

*Ce matériau Fe<sub>800-fast</sub> présente une bonne tenue en cyclage quelle que soit la température, il faut cependant noter une dégradation plus rapide à 60°C des performances électrochimiques. Des résultats similaires en terme de comportement ont été obtenus pour Fe<sub>575-fast</sub>.*

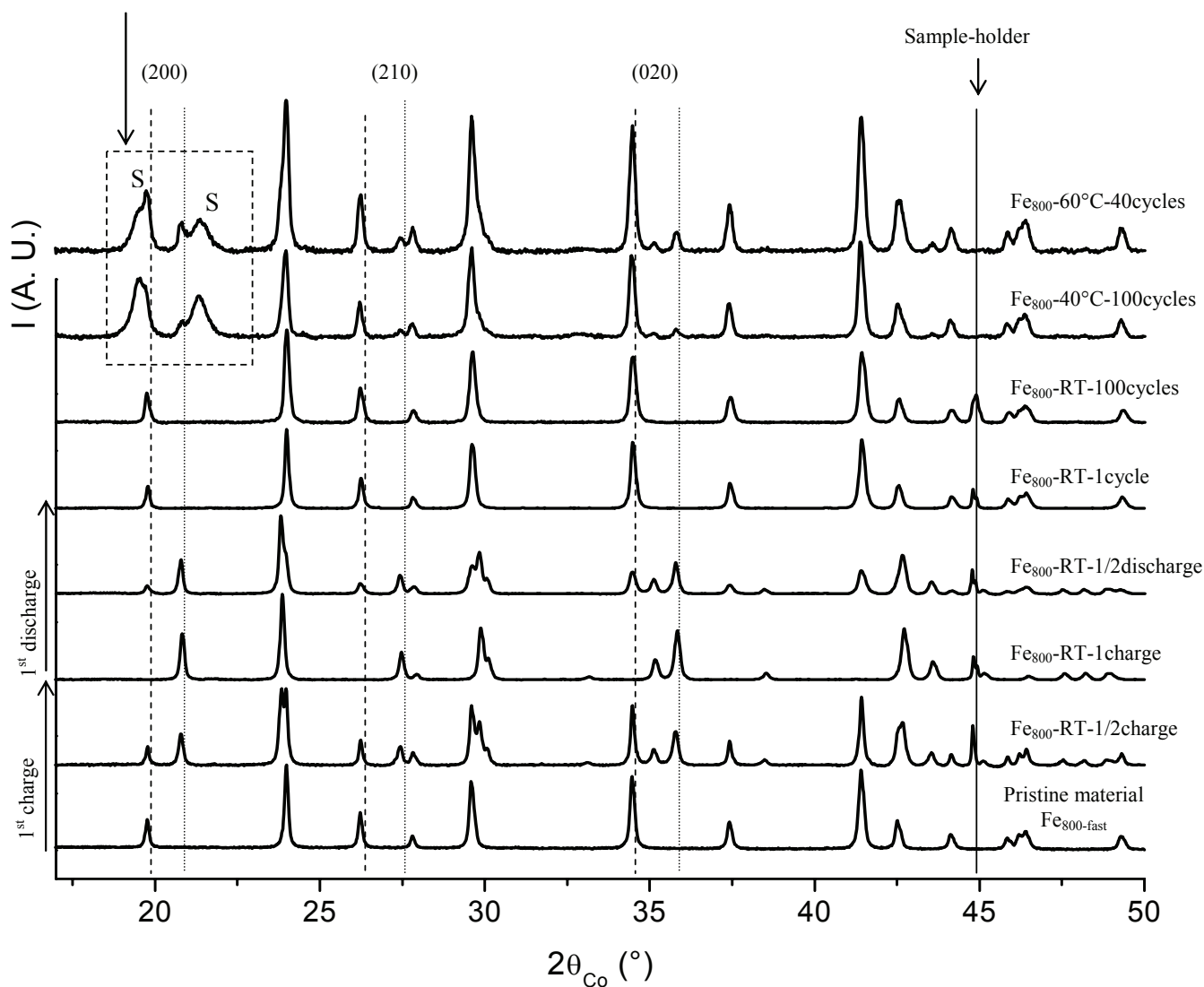


## B-V-2 Etude par diffraction des rayons X des matériaux récupérés après des cyclages longue durée

Les matériaux récupérés après ces cyclages longue durée à température ambiante, 40°C et 60°C, ont été étudiés d'un point de vue structural par diffraction des rayons X. Ils seront nommés respectivement  $\text{Fe}_{800}\text{-RT-100cycles}$ ,  $\text{Fe}_{800}\text{-40°C-100cycles}$  et  $\text{Fe}_{800}\text{-60°C-40cycles}$  par la suite (par exemple,  $\text{Fe}_{800}\text{-RT-100cycles}$  représente le matériau cyclé à température ambiante pendant 100 cycles). La **Figure V-19** compare leurs diagrammes de diffraction des rayons X avec ceux du matériau initial  $\text{Fe}_{800}\text{-fast}$  et avec ceux des matériaux  $\text{Fe}_{800}\text{-fast}$  récupérés après une demi-charge ( $\text{Fe}_{800}\text{-RT-1/2charge}$ ), après une première charge ( $\text{Fe}_{800}\text{-RT-1charge}$ ), après une première charge et une demi-décharge ( $\text{Fe}_{800}\text{-RT-1/2discharge}$ ) et après un cycle ( $\text{Fe}_{800}\text{-RT-1cycle}$ ). Tous ces matériaux ont été récupérés après un cyclage à régime C/20 dans la gamme de potentiel [2 – 4.5] V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  et à température ambiante.

Les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés pour les matériaux  $\text{Fe}_{800}\text{-RT-1/2charge}$  et  $\text{Fe}_{800}\text{-RT-1/2discharge}$  sont comme attendu caractéristiques d'un mélange biphasé ( $\text{Li}_{1-\varepsilon}\text{FePO}_4$  -  $\text{Li}_\varepsilon\text{FePO}_4$ ). Les diagrammes de DRX enregistrés à la fin de la première charge et de la première décharge sont quant à eux caractéristiques d'une phase unique, en bon accord avec une composition en lithium proche de  $x = 0$  et de  $x = 1$  dans " $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ " et appartenant aux domaines de solution-solide observés à la toute fin du processus de charge et de décharge [3].  $\text{Fe}_{800}\text{-RT-100cycles}$  récupéré après un cyclage électrochimique longue durée à température ambiante présente un diagramme de diffraction des rayons X caractéristique d'une phase unique, identifiée comme étant la phase riche en lithium  $\text{Li}_{1-\varepsilon}\text{FePO}_4$ , tandis que les deux matériaux  $\text{Fe}_{800}\text{-40°C-100cycles}$  et  $\text{Fe}_{800}\text{-60°C-40cycles}$  sont des mélanges biphasés, la phase majoritaire étant la phase riche en lithium  $\text{Li}_{1-\varepsilon}\text{FePO}_4$  ( $\varepsilon \rightarrow 0$ ) et l'autre phase étant la phase pauvre en lithium  $\text{Li}_\varepsilon\text{FePO}_4$  ( $\varepsilon' \rightarrow 0$ ). Les pics de diffraction supplémentaires observés dans le domaine angulaire [15 - 22]° sur les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux cyclés à 40°C et 60°C ont été identifiés et associés au séparateur (Celgard®). En effet, lors du désassemblage de la cellule électrochimique ayant cyclé en température, l'électrode positive est systématiquement récupérée collée au séparateur au lieu d'être toujours solidaire de la feuille d'aluminium sur laquelle elle avait été enduite. Il y a une superposition de ces pics avec les pics (200) des phases de type olivine. Dans la suite de ce paragraphe, le domaine angulaire [15 - 22]° est donc exclu des affinements par la méthode de Rietveld.

Overlapping of peaks associated to the olivine phases and to the battery's separators (S)



**Figure V-19 :** Comparaison des diffractogrammes de rayons X enregistrés pour le matériau initial  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$ , pour les matériaux récupérés après une  $\frac{1}{2}$  charge à régime C/20 et à température ambiante ( $\text{Fe}_{800\text{-RT-1/2charge}}$ ), après une première charge à régime C/20 et à température ambiante ( $\text{Fe}_{800\text{-RT-1charge}}$ ), après une première charge et une première  $\frac{1}{2}$  décharge à régime C/20 et à température ambiante ( $\text{Fe}_{800\text{-RT-1/2discharge}}$ ), à la fin du premier cycle électrochimique à régime C/20 et à température ambiante ( $\text{Fe}_{800\text{-RT-1cycle}}$ ), après 100 cycles à régime C/20 et à température ambiante ( $\text{Fe}_{800\text{-RT-100cycles}}$ ), après 100 cycles à régime C/20 et à  $40^\circ\text{C}$  ( $\text{Fe}_{800\text{-}40^\circ\text{C-100cycles}}$ ) et après 40 cycles à régime C/20 et à  $60^\circ\text{C}$  ( $\text{Fe}_{800\text{-}60^\circ\text{C-40cycles}}$ ).

***B-V-2-1 Matériaux récupérés après un cyclage à température ambiante (RT)***

Pour déterminer précisément la structure de  $\text{Fe}_{800}\text{-RT-100cycles}$  et identifier les modifications structurales par rapport au matériau initial  $\text{Fe}_{800}\text{-fast}$ , un affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction de rayons X a été réalisé à l'aide du programme Fullprof [13]. La première étape consiste à réaliser un full pattern matching pour déterminer les paramètres de maille – la structure de l'olivine est décrite dans le groupe d'espace Pnma avec les paramètres de maille suivants  $a \sim 10.3224(5) \text{ \AA}$ ,  $b \sim 6.0025(3) \text{ \AA}$  et  $c \sim 4.6988(3) \text{ \AA}$  – en utilisant une fonction de type pseudo-Voigt pour décrire la forme des pics de diffraction. Puis l'affinement par la méthode de Rietveld est réalisé en considérant l'hypothèse structurale  $[\text{Li}]_{4a}[\text{Fe}]_{4c}\text{PO}_4$ . Le rapport Li/Fe étant très proche de 1, il a été fixé à cette valeur. Les facteurs de déplacement atomique isotrope ( $\text{Biso}(\text{Å}^2)$ ) ont également été affinés. Tous les résultats – paramètres de profil et structuraux – obtenus pour  $\text{Fe}_{800}\text{-RT-100cycles}$  par l'affinement des données de diffraction des Rayons X par la méthode de Rietveld sont donnés dans le **Tableau V-6**, alors que la comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental et calculé est donnée à la **Figure V-20**. Les faibles valeurs obtenues pour les facteurs de reliabilité ( $R_{\text{wp}} = 12.8 \%$  et  $R_{\text{B}} = 5.57 \%$ ) ainsi que la bonne minimisation de la fonction différence  $|I_{\text{obs.}} - I_{\text{calc.}}|$  suggèrent une bonne description de la structure de  $\text{Fe}_{800}\text{-RT-100cycles}$  par la structure de la phase olivine riche en lithium. Les principaux paramètres obtenus pour les matériaux  $\text{Fe}_{800}\text{-fast}$  et  $\text{Fe}_{800}\text{-RT-1cycle}$  sont donnés pour comparaison dans le **Tableau V-7**. Les paramètres de maille ainsi que le volume ( $V = 290.52(3) \text{ \AA}^3$ ) déterminés pour  $\text{Fe}_{800}\text{-RT-100cycles}$  sont légèrement inférieurs à ceux déterminés pour le matériau initial  $\text{Fe}_{800}\text{-fast}$  ( $V = 291.38(1) \text{ \AA}^3$ ) et pour  $\text{Fe}_{800}\text{-RT-1cycle}$  ( $V = 290.95(4) \text{ \AA}^3$ ) (cf. **Tableau V-7**). Cette diminution de volume est à associer à une plus faible quantité de lithium présente dans la phase de la solution-solide :  $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$  ; ce résultat est en bon accord avec ce qui est attendu pour un matériau récupéré après un plus grand nombre de cycles électrochimiques. La comparaison des distances moyennes entre  $\text{Fe}_{800}\text{-RT-100cycles}$  (P-O  $\sim 1.54 \text{ \AA}$ , Fe-O  $\sim 2.16 \text{ \AA}$ , Li-O  $\sim 2.15 \text{ \AA}$ ) et  $\text{Fe}_{800}\text{-fast}$  (P-O  $\sim 1.54 \text{ \AA}$ , Fe-O  $\sim 2.17 \text{ \AA}$ , Li-O  $\sim 2.14 \text{ \AA}$ ) ne montre aucune évolution structurale significative.

*On peut donc conclure que l'étude structurale de  $\text{Fe}_{800}\text{-RT-100cycles}$  n'a pas montré de changement structural significatif de  $\text{Fe}_{800}\text{-fast}$  après 100 cycles entre 2 et 4.5 V (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ), à régime C/20 et à température ambiante.*

**Tableau V-6 : Paramètres structuraux et de profil obtenus par l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction de rayons X enregistrées pour Fe<sub>800-fast</sub> après 100 cycles à régime C/20 et à température ambiante (Fe<sub>800-RT-100cycles</sub>).**

---

**Fe<sub>800-RT-100cycles</sub>**

Space group : Pnma

a = 10.3226(5) Å

V = 290.52(3) Å<sup>3</sup>

b = 6.0028(3) Å

c = 4.6888(3) Å

	Site	Wyckoff positions			Occupancy	B(Å <sup>2</sup> )
Li	4a	0	0	0	1	4(2)
Fe	4c	0.2823(6)	1/4	0.976(2)	1	4.6(3)
P	4c	0.095(1)	1/4	0.416(3)	1	3.4(3)
O <sub>1</sub>	4c	0.097(3)	1/4	0.740(6)	1	4.4(9)
O <sub>2</sub>	4c	0.460(3)	1/4	0.201(3)	1	2.9(7)
O <sub>3</sub>	8d	0.165(2)	0.041(3)	0.289(3)	1	2.8(5)

**Conditions of the run**

Temperature	300 K
Angular range	5° ≤ 2θ ≤ 75°
Number of points	3584
Displacement sample holder (2θ)	-0.171(3)°
Number of fitted parameters	24

**Profile parameters :**

Thompson-Cox-Hastings function	Y = 0.088(4)
	U = 0.12(1)
	V = -0.0017*
	W = 0.00383*

\* LaB<sub>6</sub> used as standard

---

**Conventional Rietveld R-factors for points with Bragg contribution**

$$R_{wp} = 12.8 \% ; R_B = 5.57 \%$$

Note : standard deviations have been multiplied by 3, the Scor parameter being 2.75.

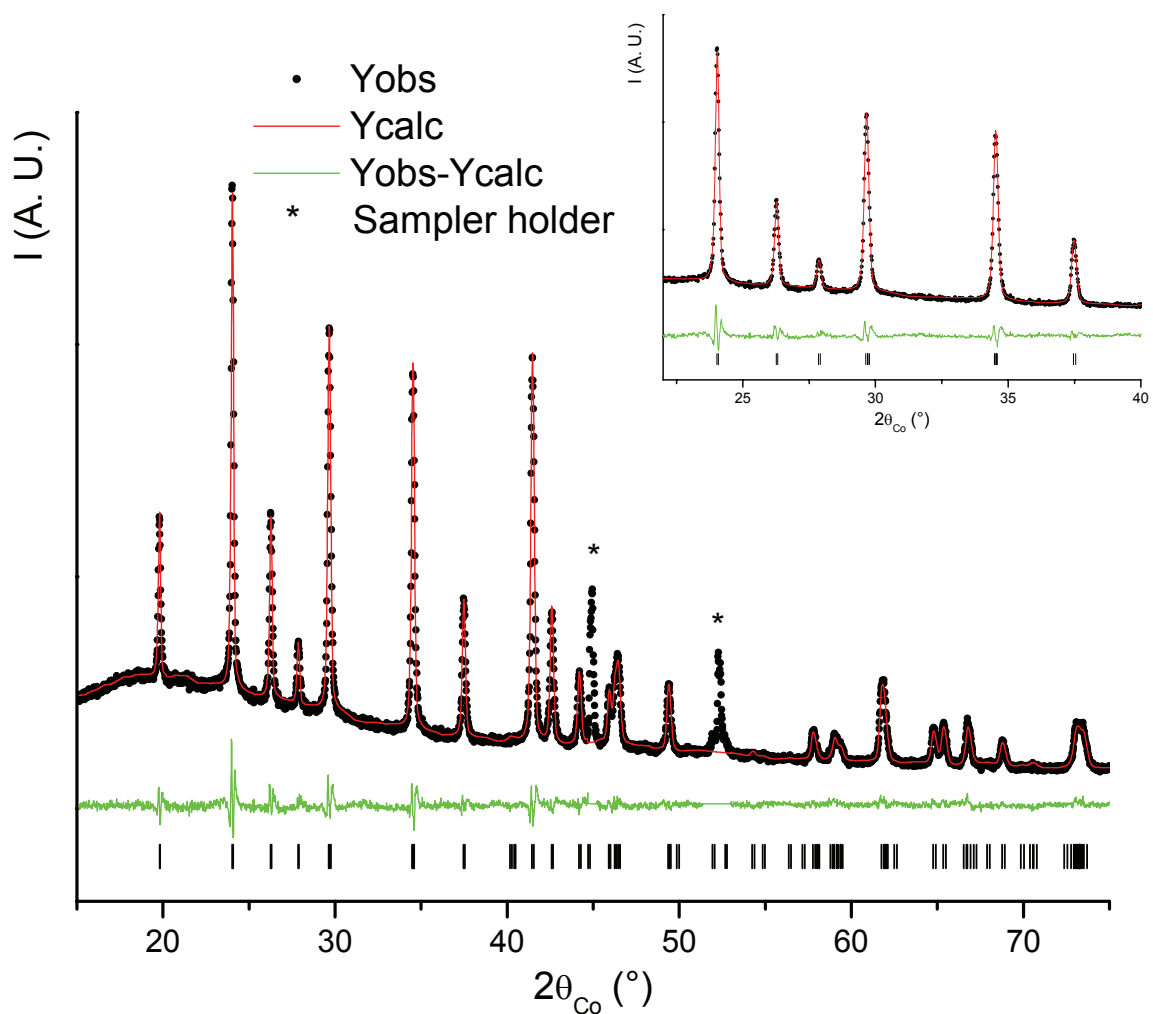


Figure V-20 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental et calculé obtenus pour  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$  après 100 cycles d'une cellule électrochimique  $\text{Li} \parallel \text{C-LiFePO}_4 (\text{Fe}_{800\text{-fast}})$  entre 2 et 4.5 V (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) à régime C/20 et à température ambiante ( $\text{Fe}_{800\text{-RT-100cycles}}$ ).

**Tableau V-7 : Comparaison des paramètres de maille obtenus par l’affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X enregistrées pour le matériau initial Fe<sub>800-fast</sub>, pour les matériaux récupérés après une ½ charge à régime C/20 et à température ambiante (Fe<sub>800-RT-1/2charge</sub>), après une première charge à régime C/20 et à température ambiante (Fe<sub>800-RT-1charge</sub>), après une première charge et une première ½ décharge à régime C/20 et à température ambiante (Fe<sub>800-RT-1/2discharge</sub>), à la fin du premier cycle électrochimique à régime C/20 et à température ambiante (Fe<sub>800-RT-1cycle</sub>), après 100 cycles à régime C/20 et à température ambiante (Fe<sub>800-RT-100cycles</sub>), après 100 cycles à régime C/20 et à 40°C (Fe<sub>800-40°C-100cycles</sub>) et enfin après 40 cycles à régime C/20 et à 60°C (Fe<sub>800-60°C-40cycles</sub>).**

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
<b>Fe<sub>800-60°C-40cycles</sub></b>	10.3263(6)	6.0057(4)	4.6931(4)	291.05(4)
	9.821(2)	5.7917(9)	4.7852(8)	272.17(9)
<b>Fe<sub>800-40°C-100cycles</sub></b>	10.3236(6)	6.0042(4)	4.6926(4)	290.87(3)
	9.822(8)	5.790(1)	4.782(2)	271.9(3)
<b>Fe<sub>800-RT-100cycles</sub></b>	10.3224(5)	6.0025(3)	4.6888(3)	290.52(3)
<b>Fe<sub>800-RT-1cycle</sub></b>	10.3239(6)	6.0050(4)	4.6932(4)	290.95(4)
<b>Fe<sub>800-RT-1/2discharge</sub></b>	10.314(1)	6.0011(8)	4.6941(7)	290.55(7)
	9.820(1)	5.7921(5)	4.7796(5)	271.87(5)
<b>Fe<sub>800-RT-1charge</sub></b>	9.8207(8)	5.7913(4)	4.7798(5)	271.85(4)
<b>Fe<sub>800-RT-1/2charge</sub></b>	10.3224(6)	6.0043(4)	4.6932(4)	290.88(4)
	9.828(1)	5.7955(4)	4.7815(4)	272.32(4)
<b>Fe<sub>800-fast</sub> (pristine material)</b>	10.3294(3)	6.0086(2)	4.6948(1)	291.38(1)

### *B-V-2-2 Matériaux récupérés après un cyclage à 40°C*

La structure du matériau d’électrode récupéré après un cyclage longue durée à 40°C a également été caractérisée par diffraction des rayons X. De la même manière que précédemment, un affinement des données de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld a été réalisé pour Fe<sub>800-40°C-100cycles</sub>, en considérant cette fois la présence de deux phases. Ces deux phases sont décrites par une structure de type olivine et [Li<sub>x</sub>]<sub>4a</sub>[Fe]<sub>4c</sub>PO<sub>4</sub> est choisi comme modèle structural, avec x égal à 1 ou 0 respectivement pour la phase riche en lithium Li<sub>1-x</sub>FePO<sub>4</sub> et pour la phase pauvre en lithium Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>, la **Figure V-21** donne la comparaison des diagrammes de DRX expérimental et calculé. Une bonne minimisation de la fonction différence |I<sub>obs.</sub> - I<sub>calc.</sub>| est obtenue ainsi que de faibles valeurs pour les facteurs de reliabilité R<sub>wp</sub> = 14.4 %, R<sub>B(Li-rich)</sub> = 5.84 % et R<sub>B(Li-deficient)</sub> = 11.8 %, ce qui prouve que la description de ce mélange de phases avec deux phases de structure olivine est en bon accord avec le diagramme de diffraction des rayons X de Fe<sub>800-40°C-100cycles</sub>. Les paramètres de maille déterminés pour ces deux phases sont en bon accord avec ceux déterminés pour Fe<sub>800-RT-1/2discharge</sub>, qui est également un matériau biphasé obtenu après une charge et une décharge partielle (cf. **Tableau V-7**).

De la même manière, on peut donc dire que pour  $Fe_{800-40^{\circ}C-100cycles}$ , il n'y a pas de modifications structurales significatives par rapport au matériau initial  $Fe_{800-fast}$ .

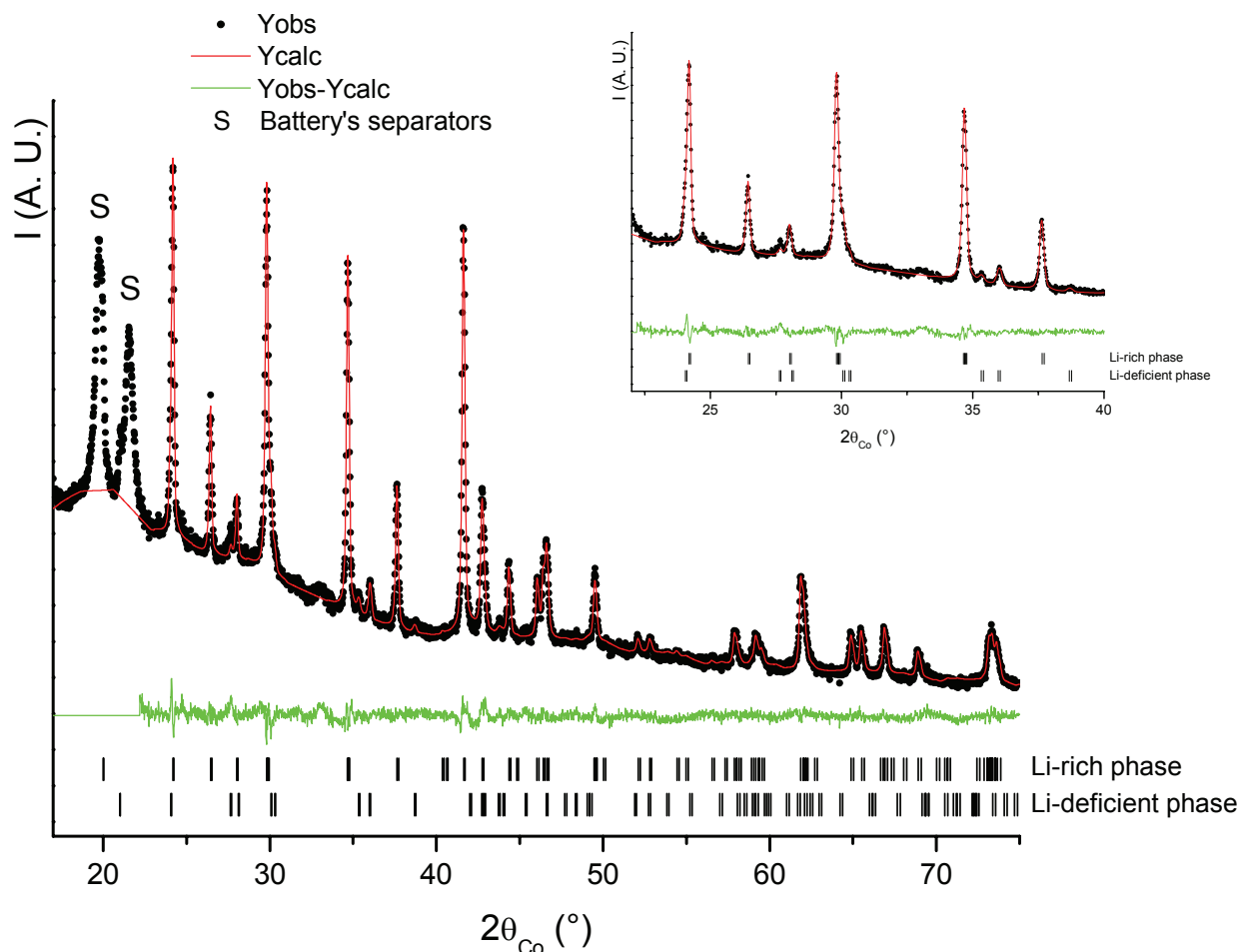
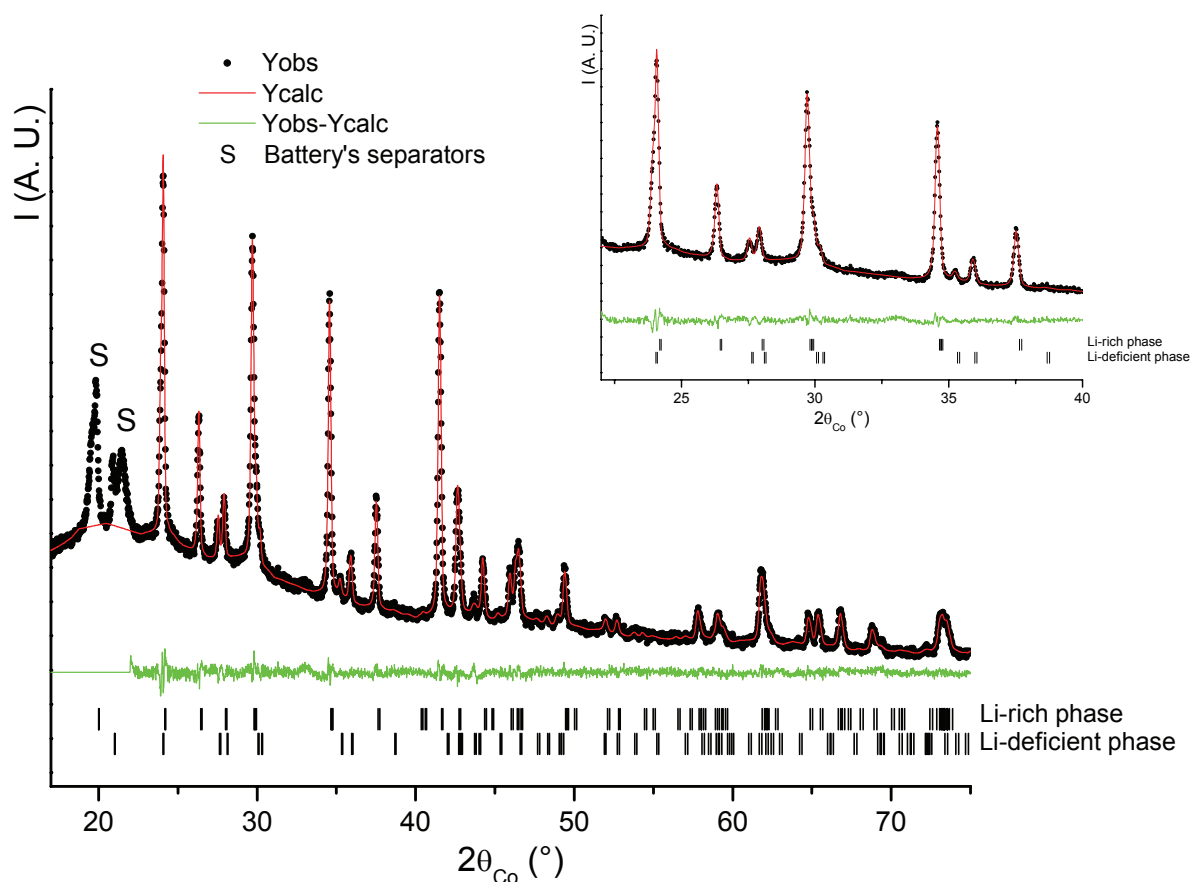


Figure V-21 : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental et calculé obtenus pour  $Fe_{800-fast}$  après 100 cycles d'une cellule électrochimique  $Li \parallel C-LiFePO_4 (Fe_{800-fast})$  entre 2 et 4.5 V (vs.  $Li^+/Li$ ) à régime C/20 et à  $40^{\circ}C$  ( $Fe_{800-40^{\circ}C-100cycles}$ ).

### B-V-2-3 Matériaux récupérés après un cyclage à $60^{\circ}C$

La même procédure d'affinement des données de diffraction des rayons X que pour  $Fe_{800-40^{\circ}C-100cycles}$  – mélange de deux phases – a été utilisée pour  $Fe_{800-60^{\circ}C-40cycles}$ . La **Figure V-22** montre la bonne minimisation de la fonction différence  $|I_{obs.} - I_{calc.}|$  obtenue par la comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental et calculé. Les facteurs de reliabilité calculés sont faibles  $R_{wp} = 13.1 \%$ ,  $R_{B(Li-rich)} = 4.27 \%$  et  $R_{B(Li-deficient)} = 9.86 \%$ . La comparaison des paramètres structuraux obtenus pour  $Fe_{800-60^{\circ}C-40cycles}$  (cf. **Tableau V-7**)

montre qu'il n'y a pas de changements structuraux significatifs lors de cyclages électrochimiques à température élevée (60°C).



**Figure V-22: Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental et calculé obtenus pour  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$  après 40 cycles d'une cellule électrochimique  $\text{Li} \parallel \text{C-LiFePO}_4$  ( $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$ ) entre 2 et 4.5 V (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) à régime C/20 et à 60°C ( $\text{Fe}_{800\text{-60}^\circ\text{C-40cycles}}$ ).**

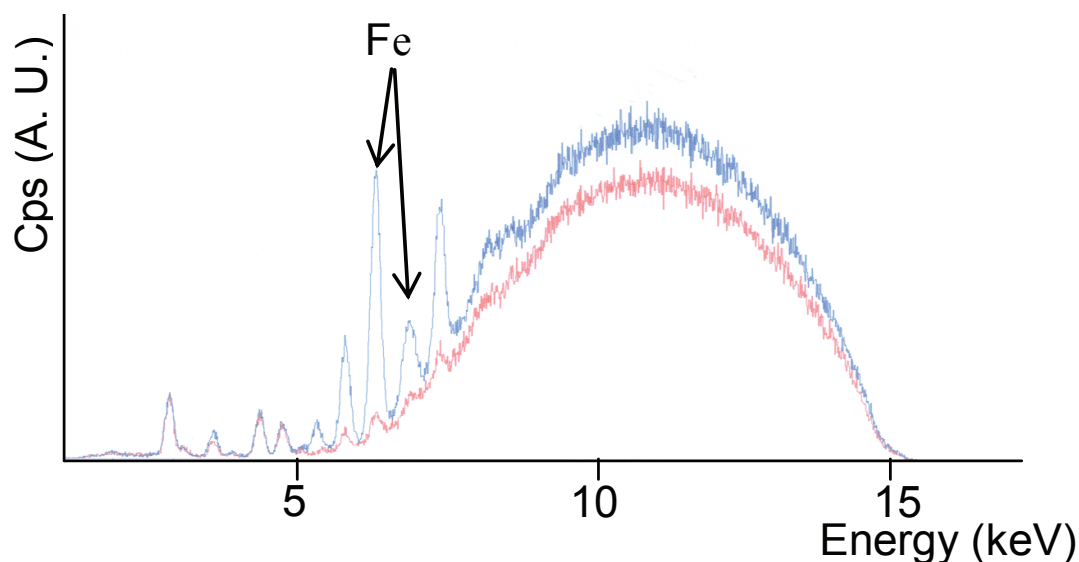
Cependant, bien qu'aucun changement structural significatif n'ait été déterminé que ce soit à température ambiante ou à température plus élevée, nous ne pouvons pas exclure au cours de cyclages longue durée la possible dissolution du fer pour les matériaux C-LiFePO<sub>4</sub>. En effet selon Amine et al., la présence de fer dans l'électrolyte après cyclage serait due à la dissolution du fer provenant de l'électrode positive [29]. Cependant, Koltypin et al. ont proposé que la dissolution du fer serait seulement possible en présence d'eau ou d'espèces acides dans l'électrolyte due à la formation de HF [30]. Les résultats récemment reportés par Axmann et al. suggèrent que la dissolution du fer serait probablement associée à la présence d'impuretés dans le matériau. En effet, ils ont montré que la présence de Fe<sub>2</sub>P comme impureté dans LiFePO<sub>4</sub> provoque une augmentation de la concentration en fer dans l'électrolyte après un stockage de deux semaines à 60°C. Cette dernière étude montre également qu'en dépit de ce problème de dissolution du fer, le matériau LiFePO<sub>4</sub> montre - lorsqu'il est stocké deux semaines à 60°C dans



l'électrolyte - une excellente stabilité en comparaison de celle observée pour d'autres matériaux d'électrode positive commerciaux tels que  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Al}_{1/3}\text{O}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ... [31].

Il est à noter qu'une dissolution non négligeable du fer dans l'électrolyte provoquerait une perte de capacité. En effet, ces ions fer même à l'état de traces seraient réduits sur l'électrode négative et empêcheraient ainsi la bonne réversibilité du mécanisme redox à cause d'un empoisonnement de l'électrode négative et d'une perte de masse de matériau électrochimiquement actif. De plus, la dissolution du fer est activée par l'augmentation de la température. Les conditions de cyclage utilisées – en comparaison de celles utilisées par Amine et al. [29], c'est à dire un régime de cyclage plus lent ( $C/20$  au lieu de  $C/3$ ), une température de cyclage plus élevée ( $60^\circ\text{C}$  au lieu de  $55^\circ\text{C}$ ) mais également un potentiel plus élevé ( $4.5\text{ V}$  au lieu de  $4.0\text{ V}$  (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ )) – auraient donc dû accentuer les réactions de dissolution du fer. A la fin du cyclage électrochimique, des analyses qualitatives par spectroscopie de fluorescence X ont été réalisées sur différentes électrodes négatives issues de cyclage à  $60^\circ\text{C}$  (cf. **Figure V-23**) et il a été possible d'identifier les pics  $\text{K}\alpha_1$  et  $\text{K}\beta_1$  du fer sur les spectres de fluorescence X.

*Cependant des analyses quantitatives sont nécessaires pour corréler la présence de fer dans l'électrolyte et la possible perte de capacité des matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> lors de cyclages longue durée et spécialement à températures élevées. Pour cela, des analyses sur les électrodes négatives de plus grande taille sont envisagées pour déterminer ainsi la quantité et l'origine de ce fer : provient-il de LiFePO<sub>4</sub> lui-même ou alors d'une impureté ?*



**Figure V-23 :** Comparaison des spectres de fluorescence X obtenus pour une électrode de lithium n'ayant pas subi de cyclage électrochimique (courbe rouge) et pour une électrode négative récupérée (lithium) d'une cellule électrochimique  $\text{Li} \parallel \text{C-LiFePO}_4$  ( $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$ ) après un cyclage à  $60^\circ\text{C}$  (courbe bleue).

## PARTIE C : CONCLUSIONS

La combinaison des analyses par diffraction des rayons X et par spectroscopie Mössbauer et XPS pour caractériser les matériaux désintercalés “ $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ ”, issus des matériaux C- $\text{LiFePO}_4$  synthétisés de manière rapide après mécano-activation des précurseurs, montre comme attendu un mécanisme biphasé pour la désintercalation / intercalation du lithium avec deux domaines de solution-solide en tout début et fin de charge et de décharge en bon accord avec ce qui a été publié par Yamada et al. [3]. La combinaison des techniques spectroscopiques, c’est à dire du Mössbauer et de l’XPS, a montré une homogénéité des échantillons au cœur et en surface.

Cette étude combinant la diffraction des rayons X, la spectroscopie XPS et la microscopie électronique à transmission haute résolution a également permis de mettre en évidence que pour ce type de matériaux  $\text{LiFePO}_4$ , le mécanisme de désintercalation (intercalation) du lithium n’est pas conforme à ceux déjà décrits dans la littérature. En effet, quels que soient la direction cristallographique ou l’état de charge (ou de décharge), il n’y a pas d’évolutions des contraintes et des tailles de domaines de cohérence (du moins sans évolution continue) pour chacune des phases  $\text{Li}_{1-g}\text{FePO}_4$  et  $\text{Li}_g\text{FePO}_4$  au cours du cyclage électrochimique. Ceci suggère que le mécanisme cœur-écorce ou celui décrit plus récemment par Chen et al. [4] et Laffont et al. [5] ne permettent pas de décrire le mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium dans nos matériaux C- $\text{LiFePO}_4$ . En effet, les résultats obtenus dans cette étude impliquent que le mécanisme biphasé de désintercalation (intercalation) du lithium se déroule, cristallite par cristallite, de manière très rapide. Quand le processus de délithiation est initié à un point de la cristallite, le mécanisme se propage immédiatement au reste de la cristallite pour minimiser les contraintes au sein du matériau et stabiliser le système.

Ce mécanisme a été confirmé par une étude MET-HR, qui a montré sur différentes cristallites de différents échantillons, que les matériaux “ $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ ” étudiés présentent, sans ambiguïté, des cristallites homogènes de bout en bout de composition  $\text{LiFePO}_4$  ou  $\text{FePO}_4$ .

La seconde partie de ce chapitre a porté sur l’étude des performances électrochimiques et de la stabilité structurale au cours de cyclages longue durée à régime C/20 du matériau C- $\text{LiFePO}_4$  ( $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$ ), que ce soit à température ambiante ou à température plus élevée (40°C ou 60°C). Les cellules  $\text{Li} \parallel \text{C-LiFePO}_4$  ( $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$ ) cyclées à température ambiante et à 40°C

présentent de bonnes performances électrochimiques, alors qu'à 60°C la perte de capacité réversible est rapide.

Bien que les analyses XPS aient permis de mettre en évidence la formation d'une couche à l'interface électrode / électrolyte au cours du cyclage électrochimique, aucune influence majeure de celle-ci n'a été constatée lors des cyclages longue durée. Cette couche est constituée de LiF, d'espèces phosphatées et organiques. LiF et les espèces phosphatées résultent de la dégradation du sel LiPF<sub>6</sub> présent dans l'électrolyte tandis que les espèces organiques sont associées à la dégradation des solvants de ce même électrolyte. Les matériaux récupérés après des cyclages longue durée ont été caractérisés structurellement par l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X. Quelle que soit la température de cyclage (RT, 40°C ou 60°C), aucune évolution structurale n'est observée.

Des analyses quantitatives sur de plus grandes quantités de matière, donc sur des électrodes de plus grande taille, seraient nécessaires pour clairement relier (quantité et origine – matériau LiFePO<sub>4</sub> lui-même ou ions Fe<sup>3+</sup> présents dans le matériau initial encore non identifiés) la présence de fer à l'électrode négative et la perte de capacité des composites C-LiFePO<sub>4</sub> au cours de cyclages longue durée, spécialement à températures élevées.

Dans ce chapitre, seuls les résultats de cyclage longue durée et de caractérisation structurale obtenus pour Fe<sub>800-fast</sub> ont été reportés en détail mais il est à noter que les résultats obtenus pour Fe<sub>575-fast</sub> sont similaires. En effet, on observe une bonne cyclabilité à température ambiante et à 40°C. D'autre part comme pour Fe<sub>800-fast</sub> et de manière plus accentuée, une moins bonne tenue en cyclage est observée à 60°C. La caractérisation structurale de ces électrodes récupérées après des cyclages longue durée n'a pas montré d'évolution significative par rapport au matériau initial.

**Bibliographie du Chapitre V**

- 1 A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (1997), 1188.
- 2 A. S. Andersson, J. O. Thomas, *Journal Of Power Sources*, 97-8 Special Iss. SI (2001), 498-502.
- 3 A. Yamada, H. Koizumi, N. Sonoyama, R. Kanno, *Electrochemical And Solid State Letters*, 8 (8) (2005), A409-A413.
- 4 G. Y. Chen, X. Y. Song, T. J. Richardson, *Electrochemical And Solid State Letters*, 9 (6) (2006), A295-A298.
- 5 L. Laffont, C. Delacourt, P. Gibot, M. Y. Wu, P. Kooyman, C. Masquelier, J. M. Tarascon, *Chemistry Of Materials*, 18 (2006), 5520-5529.
- 6 D. Morgan, A. Van der Ven, G. Ceder, *Electrochemical And Solid State Letters*, 7 (2) (2004), A30-A32.
- 7 M. S. Islam, D. J. Driscoll, C. A. J. Fisher, P. R. Slater, *Chemistry Of Materials*, 17 (2005), 5085-5092.
- 8 A. S. Andersson, B. Kalska, L. Haggstrom, J. O. Thomas, *Solid State Ionics*, 130 (2000), 41-52.
- 9 F. Tournadre, L. Croguennec, P. Willmann, C. Delmas, *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (2004), 2803-2809.
- 10 V. Srinivasan, J. Newman, *Journal Of The Electrochemical Society*, 151 (10) (2004), A1517-A1529.
- 11 V. Srinivasan, J. Newman, *Electrochemical And Solid State Letters*, 9 (3) (2006), A110-A114.
- 12 Y. K. Lin, C. H. Lu, H. C. Wu, M. H. Yang, *Journal Of Power Sources*, 146 (1-2) Special Iss. SI (2005), 594-597.
- 13 J. Rodriguez-Carvajal, Laboratoire Léon Brillouin, <http://www-llb.cea.fr/fullweb/powder.htm>, (2004).
- 14 R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallographica*, B25 (1969), 925.
- 15 B. Ellis, L. K. Perry, D. H. Ryan, L. F. Nazar, *Journal Of The American Chemical Society*, 128 (2006), 11416-11422.
- 16 S. Okada, T. Yamamoto, Y. Okazaki, J. Yamaki, M. Tokunaga, T. Nishida, *Journal Of Power Sources*, 146 (1-2) Special Iss. SI (2005), 570-574.
- 17 C. Gleitzer, *European Journal of Solid State Inorganic Chemistry*, 28 (1991), 77-91.
- 18 C. Delacourt, PhD thesis (2005), University Picardie - Jules Verne.
- 19 S. Hüfner, *Photoelectron spectroscopy: principles and applications* (Springer-Verlag, 1995).
- 20 A. Ait Salah, A. Mauger, C. M. Julien, F. Gendron, *Materials Science And Engineering B Solid State Materials For Advanced Technology*, 129 (2006), 232-244.
- 21 P. S. Herle, B. Ellis, N. Coombs, L. F. Nazar, *Nature Materials*, 3 (2004), 147-152.
- 22 C. D. Wagner, A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J. W. Allison, C. J. Powell, J. R. J. Rumble, *NIST Standard Reference Database 20, Version 3.4 (Web Version)*, (2006).
- 23 C. E. Myers, H. F. Franzen, J. W. Anderegg, *Inorganic Chemistry*, 24 (1985), 1822-1824.
- 24 D. Aurbach, *Journal of Power Sources*, 89 (2000), 206-218.
- 25 J. Vetter, P. Novak, M. R. Wagner, C. Veit, K. C. Moller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, *Journal of Power Sources*, 147 (2005), 269-281.

- 26 M. Herstedt, M. Stjerndahl, A. Nyten, T. Gustafsson, H. Rensmo, H. Siegbahn, N. Ravet, M. Armand, J. O. Thomas, K. Edstrom, *Electrochemical And Solid State Letters*, 6 (2003), A202-A206.
- 27 M. Wagemaker, W. J. H. Borghols, F. M. Mulder, *Journal of the American Chemical Society*, 129 (2007), 4323-4327.
- 28 M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras, C. Delmas, *Journal Of Power Sources*, Accepted (2007).
- 29 K. Amine, J. Liu, I. Belharouak, *Electrochemistry Communications*, 7 (2005), 669-673.
- 30 M. Koltypin, D. Aurbach, L. Nazar, B. Ellis, in *IMLB, Biarritz, 2006*), p. 174.
- 31 P. Axmann, C. Stinner, G. Arnold, S. Ströbele, M. Kinyanjui, M. Wohlfahrt-Mehrens, in *IMLB, Biarritz, 2006*), p. 177.





# *Chapitre VI*





## Chapitre VI

### Description du mécanisme “domino-cascade” de désintercalation / intercalation du lithium dans $\text{LiFePO}_4$

Ce chapitre revient, de manière plus fondamentale, sur le mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium dans  $\text{LiFePO}_4$ , résultat majeur de ce travail. En effet, le chapitre précédent présente une étude à différents états de charge et de décharge des matériaux “ $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ ” par diffraction des rayons X, spectroscopies Mössbauer et XPS. La combinaison de ces différentes techniques a montré, comme attendu, que le mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium est principalement biphasé. De petits domaines de solution-solide sont en effet observés au début et en fin de charge et de décharge. Ce résultat restait controversé mais nos résultats confortent ceux reportés par Yamada et al. [1], récemment confirmés par Meethong et al. [2]. D’autre part, l’absence d’évolution continue des contraintes et des tailles des domaines de cohérence obtenues par l’analyse des données de DRX au cours du cyclage électrochimique nous a conduit à envisager un autre mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium dans  $\text{LiFePO}_4$ . En effet, le mécanisme cœur-écorce implique la croissance d’une des deux phases au détriment de la seconde, donc la diminution de la taille des domaines de cohérence de cette dernière par rapport à ceux de la première ; alors que le mécanisme décrit plus récemment par Chen et al. [3] et Laffont et al. [4] implique l’évolution continue avec  $x$  des FWHM dépendant de l’indice  $h$  à cause de la croissance (ou décroissance) des domaines des deux phases dans le plan  $ac$ , ainsi en fin de réaction (charge ou décharge) Laffont et al. décrivent des particules présentant systématiquement un cœur de  $\text{FePO}_4$  enrobé d’une écorce de  $\text{LiFePO}_4$ .

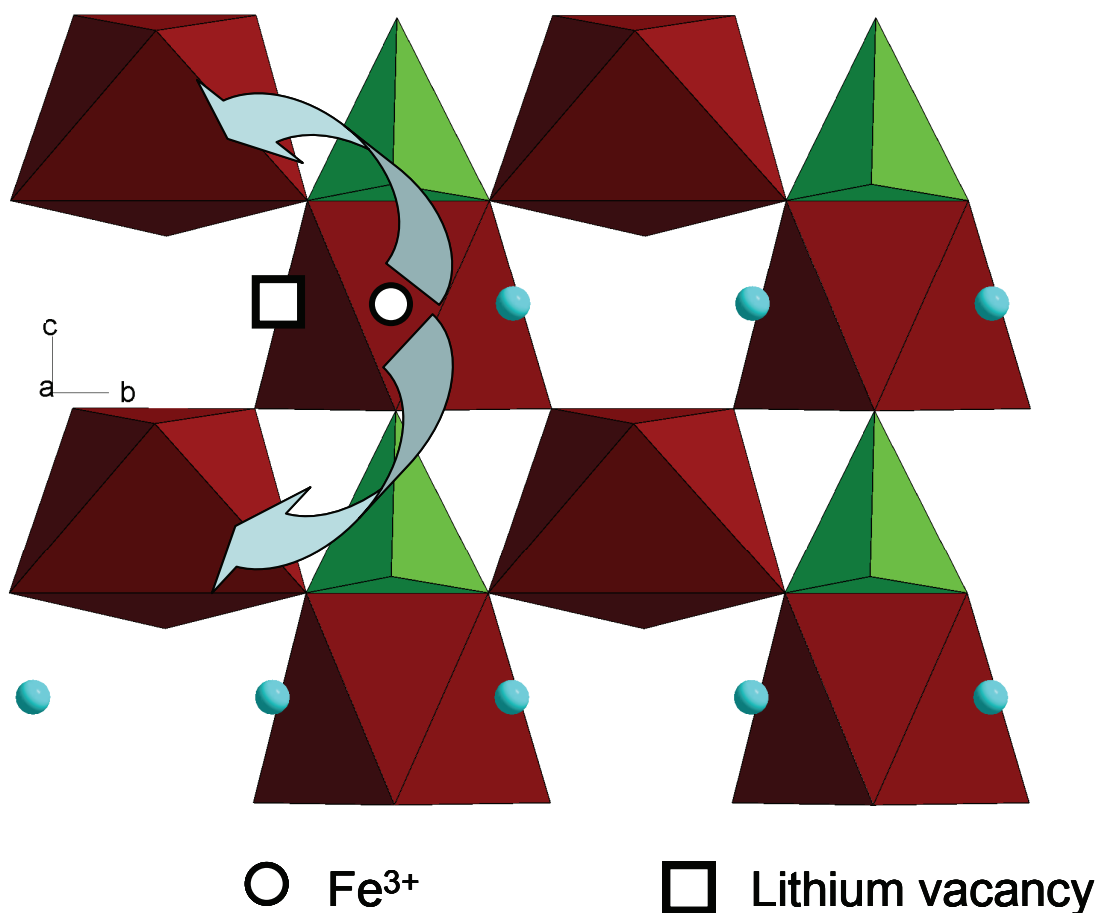
Pour expliquer le mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium dans  $\text{LiFePO}_4$ , il faut considérer attentivement la structure du matériau. Elle est constituée, comme on l’a vu au Chapitre I de damiers d’octaèdres  $\text{FeO}_6$  dans le plan  $bc$ . Pour former le réseau 3D, ces damiers sont connectés entre eux via les tétraèdres  $\text{PO}_4$ . En général, dans les phosphates, du fait de la forte covalence des liaisons P-O, les distances P-O et O-O des tétraèdres  $\text{PO}_4$  sont fixes et invariantes. Cependant dans la structure olivine, le partage d’une arête entre chaque octaèdre  $\text{FeO}_6$  et tétraèdre  $\text{PO}_4$ , en plus de leurs connections via des sommets induit de fortes distorsions à l’échelle locale qui se répartissent d’une manière coopérative dans toute la structure 3D.

Lors de la désintercalation du lithium, les ions fer divalents sont oxydés à l'état trivalent avec une forte variation des longueurs de liaisons Fe-O et O-O dans les octaèdres  $\text{FeO}_6$ , qui a pour conséquence une déformation coopérative de la structure. La variation des distances entre les octaèdres  $\text{FeO}_6$  des phases  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$  est très importante, comme on l'a vu au paragraphe A-V-1-2b du Chapitre V. Cette différence implique qu'il est très difficile d'introduire une quantité importante de  $\text{Fe}^{3+}$  dans  $\text{LiFePO}_4$  et réciproquement une grande quantité de  $\text{Fe}^{2+}$  dans  $\text{FePO}_4$ . Par conséquent, il n'existe pas de solution-solide sur la majeure partie du domaine de composition en lithium mais plutôt un domaine biphasé entre les deux compositions extrêmes  $\text{Li}_{1-\varepsilon}\text{FePO}_4$  ( $\varepsilon \rightarrow 0$ ) et  $\text{Li}_\varepsilon\text{FePO}_4$  ( $\varepsilon' \rightarrow 0$ ), avec des petits domaines de solution-solide aux extrémités.

L'étendue des domaines de solution-solide étant très petite, la concentration en porteurs de charges est très faible. De plus, quand un ion  $\text{Fe}^{3+}$  est localisé dans le réseau de  $\text{LiFePO}_4$  (ou réciproquement un ion  $\text{Fe}^{2+}$  dans  $\text{FePO}_4$ ), il y a formation d'un "petit polaron", dont la mobilité intrinsèque est, selon Ceder et al., assez élevée [5]. Cependant, selon ces mêmes auteurs il y a un fort couplage de ce "petit polaron" avec la lacune de lithium, l'énergie d'activation nécessaire pour le transfert du "petit polaron" devient alors significativement plus élevée (500 meV contre 215 meV). La combinaison des deux phénomènes, petite concentration en porteurs de charges et fort couplage "petit polaron" / ion lithium, explique donc la très faible conductivité électronique de  $\text{LiFePO}_4$ . Si l'on considère maintenant la diffusion des ions lithium, toutes les expériences et simulations faites sur les matériaux de type  $\text{LiFePO}_4$  ont montré que la diffusion des ions lithium dans ce matériau est très anisotrope [6-8]. En particulier, Ceder et al. et Islam et al. ont montré que la conductivité ionique est élevée selon l'axe  $b$  (tunnels de la structure) et négligeable dans les deux autres directions [6,7].

Pendant le processus électrochimique de désintercalation / intercalation du lithium de nos petites particules de  $\text{LiFePO}_4$ , nous avons observé expérimentalement que les cristallites sont de composition  $\text{Li}_{1-\varepsilon}\text{FePO}_4$  ou  $\text{Li}_\varepsilon\text{FePO}_4$  dans tout leur volume, en bon accord avec les valeurs constantes des tailles de domaine de cohérence déterminées par DRX et avec l'analyse des images haute résolution de microscopie électronique à transmission. Pour comprendre le mécanisme de croissance d'une des phases au détriment de la seconde pendant le processus de désintercalation / intercalation du lithium dans  $\text{LiFePO}_4$ , il faut considérer simultanément, le couplage des ions (lacunes) et des électrons (trous) à l'échelle microscopique et l'effet de fortes distorsions locales.

Si on considère une chaîne d'octaèdres  $\text{LiO}_6$  parallèle à l'axe  $b$  de laquelle les ions lithium commencent à être désintercalés, les électrons sont extraits des ions  $\text{Fe}^{2+}$  voisins pour former les ions  $\text{Fe}^{3+}$ . Localement, dans les couches d'octaèdres  $\text{FeO}_6$  liés par les sommets (cf. **Figure VI-1**), les petits polarons peuvent se déplacer d'un octaèdre  $\text{FeO}_6$  à l'octaèdre  $\text{FeO}_6$  voisin, qui est lui aussi proche de la lacune de lithium. Les canaux où se trouvent les ions lithium sont donc ainsi entièrement vidés de proche en proche en bon accord avec la direction privilégiée de diffusion des ions lithium, soit l'axe  $b$ . Dans ce cas, l'énergie d'activation reste très faible car la lacune n'a pas à se déplacer [5]. Ensuite, la désintercalation des ions lithium se poursuit dans les tunnels voisins adjacents de cette couche d'octaèdres  $\text{FeO}_6$ , puisque la conductivité électronique résultant d'un hopping  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  facilite cette désintercalation. Au contraire, comme les octaèdres  $\text{FeO}_6$  ne sont pas directement connectés dans la direction  $a$ , le transfert électronique est très faible dans cette direction. Cette mobilité à deux dimensions des petits polarons, c'est-à-dire dans le plan  $bc$ , a récemment été discutée par Nazar et al. lors de l'étude du système  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  à température élevée [9]. Ces résultats peuvent être extrapolés à température ambiante dans le domaine situé à la jonction entre le domaine riche en lithium  $\text{LiFePO}_4$  et le domaine pauvre en lithium  $\text{Li}_8\text{FePO}_4$  qui peut être considéré comme une "solution-solide" très localisée dans la cristallite. Quand le lithium commence à être désintercalé d'un tunnel parallèle à la direction  $b$ , la conductivité électronique, qui apparaît localement dans une couche d'octaèdres  $\text{FeO}_6$ , facilite la désintercalation du lithium dans un tunnel voisin et adjacent à cette couche. Le mécanisme de désintercalation se produit ainsi très rapidement dans ce bloc, ce qui favorise la formation d'une "couche" étendue de  $\text{FePO}_4$  dans la cristallite, s'il n'y a pas de défauts qui gênent la migration des ions lithium et des électrons. Cela permet d'expliquer pourquoi la zone intermédiaire a été observée dans le plan  $bc$  par Richardson et coll. [3].



**Figure VI-1 : Création d'une lacune de lithium avec formation d'un ion  $\text{Fe}^{3+}$  dans son environnement. Le saut du petit polaron (trou) jusqu'à un site de fer également proche de la lacune de lithium est très facile. La présence d'un ion  $\text{Fe}^{3+}$  dans un autre site permet d'aider à la diffusion des ions lithium dans le tunnel de la lacune mais aussi dans les tunnels voisins et de faciliter ainsi la désintercalation du lithium.**

A cause de la différence significative de longueurs de liaisons et d'angles entre la phase  $\text{LiFePO}_4$  largement majoritaire au sein de la cristallite et la "couche" étendue de  $\text{FePO}_4$  formée dans le plan  $bc$ , de fortes distorsions apparaissent localement ce qui déstabilise les couches adjacentes selon la direction  $a$ . Il est donc plus facile de désintercaler les ions lithium des couches adjacentes plutôt que de créer un point de désintercalation à un autre endroit du cristal. La nucléation d'un nouveau micro-domaine de  $\text{FePO}_4$  dans une autre partie du cristal de  $\text{LiFePO}_4$  nécessiterait une forte énergie d'activation alors que la désintercalation à proximité de la frontière entre les deux phases, où les porteurs de charges (ions / lacunes et électrons / trous) sont concentrés, consiste seulement au déplacement de cette frontière sans augmentation de l'énergie d'activation. Plus le nombre de zones intermédiaires  $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$  est important plus l'énergie d'activation et la polarisation de la cellule

électrochimique augmentent pendant le mécanisme électrochimique de désintercalation / intercalation du lithium.

La zone intermédiaire “distordue” entre le domaine intercalé et le domaine désintercalé implique l’apparition de contraintes à l’intérieur du matériau qui facilitent la désintercalation du lithium au voisinage de cette zone frontière. Cette zone de contraintes est représentée à la **Figure VI-2**. Dans ce modèle, quand un plan *bc* de transition est formé, il se déplace à travers tout le cristal selon *a*. Ce déplacement peut être considéré comme un front de phase infiniment rapide se déplaçant à travers tout le cristal sans barrière énergétique ce qui permet au mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium d’être très rapide. La **Figure VI-3** et la **Figure VI-4** donnent la représentation schématique de ce mécanisme “domino-cascade” à travers une cristallite. Ce modèle est en bon accord avec l’étude EELS réalisée par Laffont et al. [4] qui montre qu’il n’existe pas de solution-solide dans la région intermédiaire entre les deux domaines de compositions limites. Dans notre modèle, l’interface est idéalement limitée à une couche atomique. En fait cela dépend principalement de la taille des cristallites dans le plan *bc*, lorsque celle-ci est grande la zone intermédiaire peut en effet nécessiter la présence de plusieurs couches atomiques, comme l’ont montré expérimentalement Chen et al. sur des cristaux de grande taille [3], de façon à accommoder la différence importante de volumes de maille entre les deux phases. L’augmentation de la taille des cristallites augmente en effet la probabilité qu’il y ait un défaut et donc que la forme de la zone intermédiaire soit plus complexe. On peut également considérer que le mécanisme de désintercalation du lithium, selon qu’elle soit chimique ou électrochimique, peut conduire à des résultats légèrement différents. En effet, la désintercalation chimique peut favoriser la nucléation simultanée dans toutes les cristallites et même à différents endroits d’une même cristallite de grande taille, ce qui par conséquent peut conduire à une distribution de phases différente de celle obtenue par désintercalation électrochimique. Ce mécanisme est donc très sensible à la présence de défauts dans le matériau qui peuvent piéger la zone intermédiaire et donc limiter le déplacement du front de réaction ; plus le cristal est de grande taille plus la probabilité de trouver un défaut est grande et donc plus la cinétique est limitée. En effet, quand le déplacement coopératif du front de phase est stoppé par un défaut il y a création d’un nouveau centre de nucléation dans le cristal. Comme cela a été discuté par Richardson et ses collaborateurs [3] et par Masquelier et ses collaborateurs [4], plus la taille de la cristallite est petite selon *b*, plus la désintercalation du lithium est favorisée dans les tunnels parallèles à

cette direction, ce qui est le point de départ du mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium.

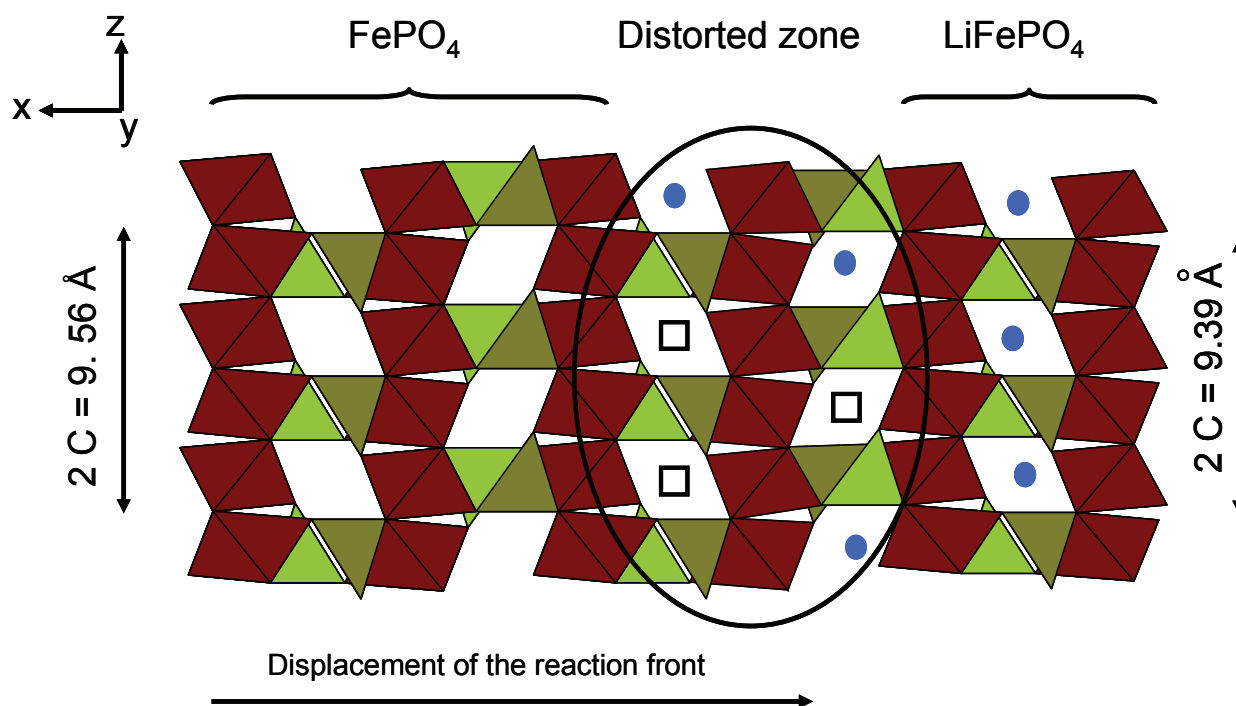


Figure VI-2 : Représentation dans le plan  $ac$  de la zone distordue formée entre le domaine lithié ( $\text{LiFePO}_4$ ) et le domaine non lithié ( $\text{FePO}_4$ ) lors du mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium dans  $\text{LiFePO}_4$ .

Ce schéma est aussi en bon accord avec les résultats récents obtenus par Allen et al. qui ont simulé le mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium dans  $\text{LiFePO}_4$  avec l'équation de Avrami – Johnson – Mehl – Eroofev [10]. Ils ont montré que le taux de nucléation est nul et que la transformation de phase est contrôlée par le déplacement du front de réaction. De plus, l'énergie d'activation pour la lithiation de la phase  $\text{FePO}_4$  en  $\text{LiFePO}_4$  est très faible ( $13 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Notre modèle, qui considère que le déplacement du front de réaction est équivalent à un front de phase infiniment rapide se déplaçant le long de la direction  $a$  et que le mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium se produit en bordure du front de phase, est en bon accord avec ce résultat.

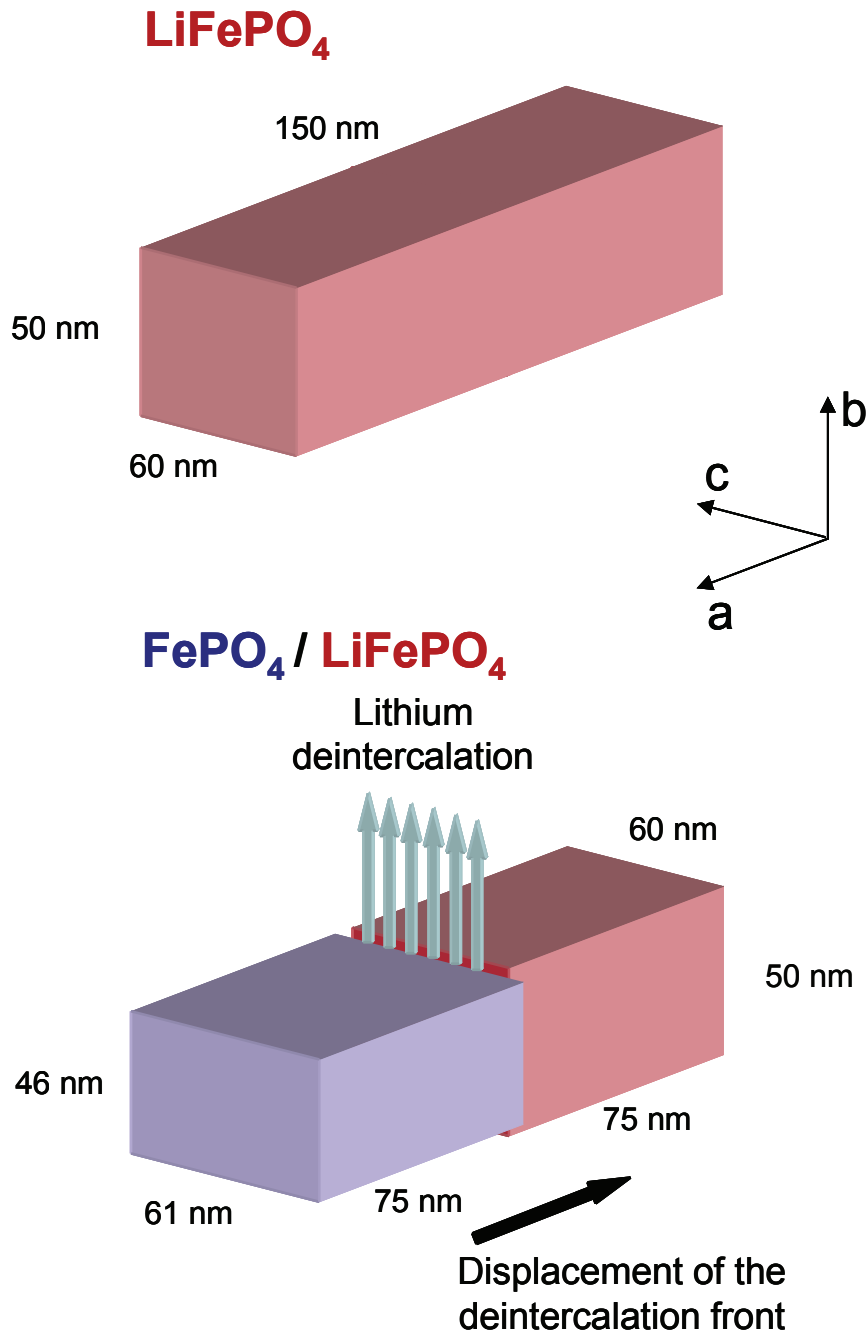


Figure VI-3 : Représentation schématique du mécanisme, dit “domino-cascade”, de désintercalation / intercalation du lithium dans une cristallite de LiFePO<sub>4</sub>. Les cotes sont arbitraires et ne représentent pas les cristallites étudiées qui sont isotropes mais donnent une meilleure appréciation des contraintes se produisant lors du mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium.



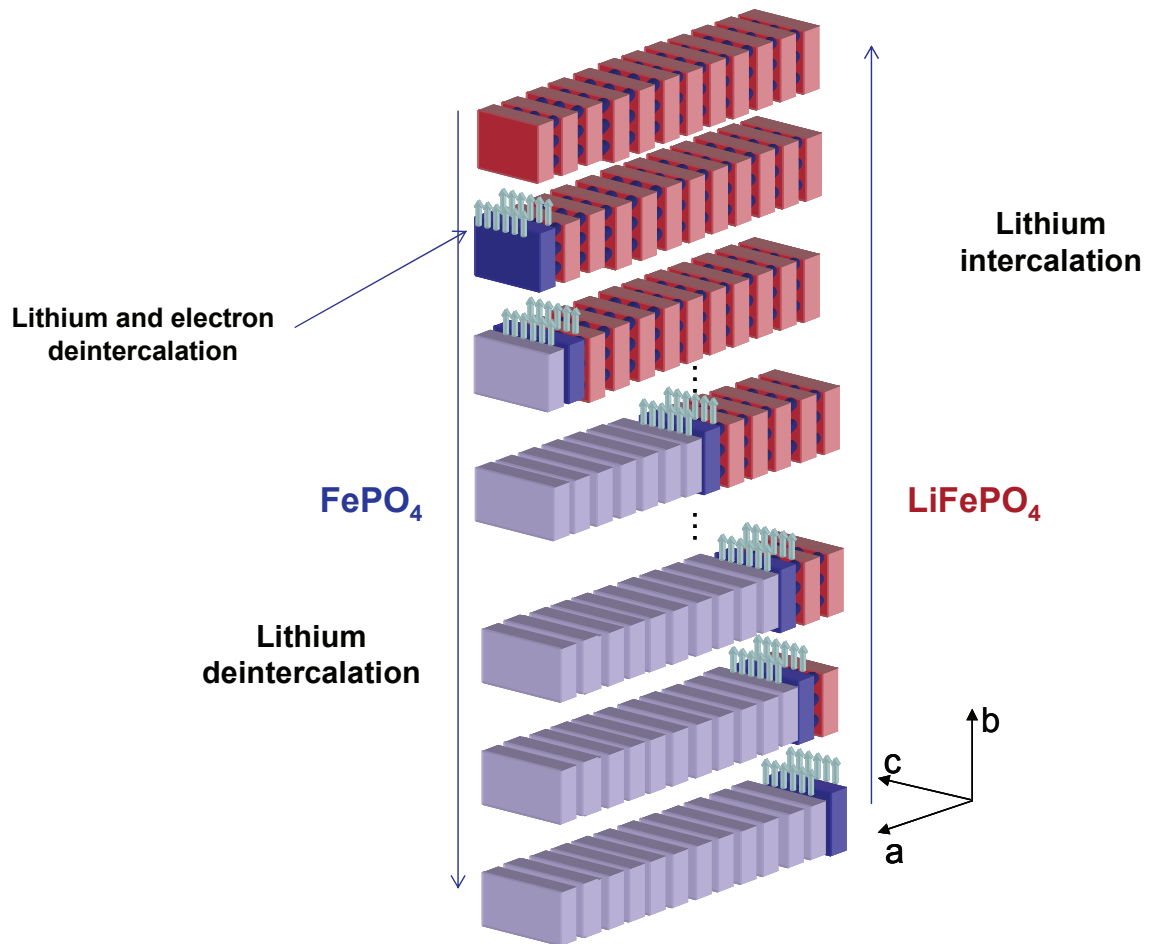


Figure VI-4: Représentation schématique de l'avancement du front de désintercalation / intercalation du lithium dans  $\text{LiFePO}_4$ .

## Bibliographie du Chapitre VI

- 1 A. Yamada, H. Koizumi, N. Sonoyama, R. Kanno, *Electrochemical And Solid State Letters*, 8 (8) (2005), A409-A413.
- 2 N. Meethong, H. Y. S. Huang, W. C. Carter, Y. M. Chiang, *Electrochemical and Solid State Letters*, 10 (5) (2007), A134-A138.
- 3 G. Y. Chen, X. Y. Song, T. J. Richardson, *Electrochemical And Solid State Letters*, 9 (6) (2006), A295-A298.
- 4 L. Laffont, C. Delacourt, P. Gibot, M. Y. Wu, P. Kooyman, C. Masquelier, J. M. Tarascon, *Chemistry Of Materials*, 18 (2006), 5520-5529.
- 5 T. Maxisch, F. Zhou, G. Ceder, *Physical Review B*, 7310 (2006), NIL\_258-NIL\_263.
- 6 D. Morgan, A. Van der Ven, G. Ceder, *Electrochemical And Solid State Letters*, 7 (2) (2004), A30-A32.
- 7 M. S. Islam, D. J. Driscoll, C. A. J. Fisher, P. R. Slater, *Chemistry Of Materials*, 17 (2005), 5085-5092.
- 8 V. Srinivasan, J. Newman, *Electrochemical And Solid State Letters*, 9 (3) (2006), A110-A114.
- 9 B. Ellis, L. K. Perry, D. H. Ryan, L. F. Nazar, *Journal Of The American Chemical Society*, 128 (2006), 11416-11422.
- 10 J. L. Allen, T. R. Jow, J. Wolfenstine, *Chemistry of Materials*, 19 (2007), 2108-2111.



# *Chapitre VII*



## Chapitre VII

### Conclusion générale

Les travaux réalisés au cours de cette thèse avaient pour but principal de déterminer le (ou les) facteur(s) clef(s) à de bonnes performances en batteries au lithium de matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> obtenus avec un mode de synthèse développé par le CEA. En effet, les tests électrochimiques préliminaires de ces matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> avaient montré de bons résultats sans toutefois pouvoir les attribuer à des caractéristiques physico-chimiques, structurales ou morphologiques particulières. Dans le cadre de cette étude, l'influence de différents paramètres de synthèse a donc été analysée. Ces travaux ont également permis de mieux comprendre le processus de désintercalation / intercalation du lithium dans ces matériaux. Les principaux résultats obtenus sont résumés dans la suite de cette partie.

Dans un premier temps nous avons montré – en faisant varier le rapport Li/Fe lors de la synthèse – que nous ne formions pas de composé LiFePO<sub>4</sub> à valence mixte, soit la solution-solide Li<sub>1+y</sub>Fe<sub>1-y</sub>PO<sub>4</sub> autour de la composition stoechiométrique. Ces premiers résultats nous ont néanmoins permis d'“optimiser” le mode de synthèse. Une série de matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> a ensuite été synthétisée par activation mécano-chimique des précurseurs de phosphore, de fer et de lithium (Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) en présence de cellulose, celle-ci se décomposant avec l'augmentation de la température pour former un revêtement carboné à la surface des particules de LiFePO<sub>4</sub>. Ce revêtement a pour rôle d'inhiber la croissance des particules, de favoriser la réduction du Fe<sup>3+</sup> en Fe<sup>2+</sup> mais également d'améliorer considérablement les propriétés conductrices du matériau C-LiFePO<sub>4</sub>. Les matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> présentés dans ce manuscrit ont été obtenus par deux traitements thermiques (lent ou rapide) à 575°C ou 800°C, ils sont parfaitement décrits par une structure LiFePO<sub>4</sub> olivine ordonnée et stoechiométrique ; cependant tous ces matériaux contiennent un faible pourcentage de Fe<sup>3+</sup> (5 à 6 at.%) pouvant être associé à une impureté amorphe riche en Fe<sup>3+</sup> ou à des défauts de surface. Nous avons en effet montré en combinant diffraction des rayons X et des neutrons que la solution-solide Li(Li<sub>y</sub>Fe<sup>III</sup>Fe<sub>1-2y</sub><sup>II</sup>)PO<sub>4</sub> n'est pas formée. Les tailles des domaines de cohérence des matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> étudiés sont comprises entre 60 et 100 nm, en bon accord avec les mesures de surface spécifique réalisées. Ces domaines de cohérence correspondent aux particules primaires observées en microscopie électronique à transmission et à balayage. Le revêtement carboné présent à la surface des

crystallites de  $\text{LiFePO}_4$  a été caractérisé par spectroscopie Raman, c'est un composé carboné très fortement désordonné présentant une faible longueur de cohérence ( $< 3$  nm) et sans aucune contribution de carbone  $\text{sp}^3$ . L'effet de ce carbone sur la conductivité électronique du composite a été mis en évidence par des mesures de conductivité électronique et par spectroscopie infrarouge. En effet, plus la température de synthèse est élevée plus la décomposition du précurseur carboné est efficace (moins de fonctions organiques résiduelles) et donc plus la conductivité électronique augmente.

Les bonnes performances électrochimiques résultent d'un bon compromis entre un revêtement carboné conducteur et une distribution isotrope et homogène de particules primaires de petite taille ( $\sim 100$  nm) favorisant une bonne conductivité ionique et électronique. Le matériau synthétisé à  $800^\circ\text{C}$  de manière rapide présente ces caractéristiques et est donc caractérisé par un comportement électrochimique très intéressant lors de cyclages à régimes constants ou en puissance (alternance de régimes rapides et lents). Ce matériau  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$  a donc fait l'objet d'une étude électrochimique longue durée à température ambiante, à  $40^\circ\text{C}$  et à  $60^\circ\text{C}$ . Une bonne capacité réversible est maintenue au-delà de 100 cycles lors des cyclages à température ambiante et plus de 80 % de la capacité réversible est également conservée à  $40^\circ\text{C}$ . Par contre à  $60^\circ\text{C}$ , la tenue en cyclage est beaucoup plus faible. Quelle que soit la température de cyclage, aucune modification structurale n'a été observée pour les matériaux C- $\text{LiFePO}_4$  étudiés.

La combinaison de la diffraction des rayons X et des spectroscopies Mössbauer et XPS a, comme attendu, permis de confirmer que le mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium dans  $\text{LiFePO}_4$  est biphasé avec deux petits domaines de solution-solide en début et en fin de charge (décharge), en bon accord avec les résultats obtenus par Yamada et al. [1] et Meethong et al. [2]. L'étude par diffraction des rayons X n'a pas montré d'évolution continue des FWHM et par conséquent des tailles de domaines de cohérence et des contraintes dans les matériaux " $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ " au cours de la désintercalation / intercalation du lithium. Ces résultats montrent que pour les matériaux étudiés le modèle cœur-écorce [3,4] et même les modèles plus récents proposés par les groupes de Masquelier et al. [5] et de Richardson et al. [6] ne permettent pas de décrire le mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium dans les matériaux étudiés : ils considèrent en effet tous que les deux phases extrêmes,  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$ , coexistent dans une cristallite. Pour les matériaux étudiés, chaque cristallite est constituée d'une des deux phases extrêmes. La coexistence de deux phases dans une même cristallite dépend

principalement de la taille des cristallites dans le plan  $bc$ . En effet, plus la cristallite est de grande taille plus la zone d'accommodation entre les deux phases doit nécessiter la présence de plusieurs couches atomiques, ce qui augmente, par conséquent la probabilité de présence de défauts. La présence d'une phase unique dans chaque cristallite a bien été confirmée par microscopie électronique à transmission haute résolution qui montre que toutes les cristallites observées sont de composition  $\text{LiFePO}_4$  ou  $\text{FePO}_4$  et bien cristallisées de part en part. Le mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium de  $\text{LiFePO}_4$  a été décrit comme un front de phase, qui est dans le plan  $bc$  et se déplaçant très rapidement selon la direction  $a$  de la cristallite. Nous avons appelé ce mécanisme, le mécanisme "domino-cascade". Il a été proposé en prenant à la fois en compte le couplage à l'échelle microscopique des porteurs / ions lithium (lacunes) et l'effet de fortes distorsions locales dues aux différences de volume entre  $\text{LiFePO}_4$  et  $\text{FePO}_4$ .



## **Bibliographie du Chapitre VII**

- 1 A. Yamada, H. Koizumi, N. Sonoyama, R. Kanno, *Electrochemical And Solid State Letters*, 8 (8) (2005), A409-A413.
- 2 N. Meethong, H. Y. S. Huang, W. C. Carter, Y. M. Chiang, *Electrochemical and Solid State Letters*, 10 (5) (2007), A134-A138.
- 3 A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (1997), 1188.
- 4 A. S. Andersson, B. Kalska, L. Haggstrom, J. O. Thomas, *Solid State Ionics*, 130 (2000), 41-52.
- 5 L. Laffont, C. Delacourt, P. Gibot, M. Y. Wu, P. Kooyman, C. Masquelier, J. M. Tarascon, *Chemistry Of Materials*, 18 (2006), 5520-5529.
- 6 G. Y. Chen, X. Y. Song, T. J. Richardson, *Electrochemical And Solid State Letters*, 9 (6) (2006), A295-A298.





# *Liste des figures*



## LISTE DES FIGURES

## CHAPITRE I

**Figure I-1** : Comparaison des énergies volumiques et massiques de différents types de batteries rechargeables. 2

**Figure I-2** : Vue en perspective de la structure olivine de  $\text{LiFePO}_4$  dans le plan  $ac$ , les ions lithium étant dans les tunnels parallèles à la direction  $b$  (octaèdres  $\text{FeO}_6$  représentés en marron, tétraèdres  $\text{PO}_4$  représentés en vert et atomes de lithium représentés en bleu). 7

## CHAPITRE II

**Figure II-1** : Principe de fonctionnement d'une batterie lithium – ion. 26

## CHAPITRE III

**Figure III-1** : Diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux C- $\text{LiFePO}_4$  synthétisés avec différents rapports nominaux Li/Fe. 38

**Figure III-2** : a) Spectres Mössbauer des matériaux C- $\text{LiFePO}_4$  synthétisés en utilisant différents rapports nominaux Li/Fe, b) Agrandissement du spectre de C- $\text{LiFePO}_4$  (Li/Fe  $\sim 1.16$ ) permettant de distinguer les deux doublets ( $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) nécessaires à l'ajustement des spectres calculé et expérimental, c) Agrandissement du spectre du matériau C- $\text{LiFePO}_4$  (Li/Fe  $\sim 0.95$ ) permettant de distinguer les deux doublets ( $\text{Fe}^{2+}$ ) nécessaires à l'ajustement des spectres calculé et expérimental. 42

**Figure III-3** : Mesures de conductivité électronique réalisées dans le domaine de température [30 – 300] K avec la méthode des quatre pointes pour les cinq matériaux C- $\text{LiFePO}_4$  synthétisés avec différents rapports nominaux Li/Fe ( $\sim 1.16$ ,  $\sim 1.11$ ,  $\sim 1.06$ ,  $\sim 1.00$  et  $\sim 0.95$ ). 44

**Figure III-4** : Premiers cycles électrochimiques obtenus pour les échantillons C- $\text{LiFePO}_4$ , dont le rapport nominal Li/Fe varie ( $\sim 1.16$ ,  $\sim 1.11$ ,  $\sim 1.06$ ,  $\sim 1.00$  et  $\sim 0.95$ ), les cyclages sont réalisés à température ambiante dans la fenêtre de potentiel [2 – 4.5] V (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) à régime C/20. Le vingtième cycle est donné en insert pour les matériaux C  $\text{LiFePO}_4$  ( $\sim 1.16$ ,  $\sim 1.11$ ,  $\sim 1.06$ ). 46

**Figure III-5** : Clichés de microscopie électronique à balayage des échantillons C- $\text{LiFePO}_4$  synthétisés avec différents rapports Li/Fe ( $\sim 1.16$ ,  $\sim 1.11$ ,  $\sim 1.06$ ,  $\sim 1.00$  et  $\sim 0.95$ ). 48

## CHAPITRE IV

**Figure IV-1** : a) Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus pour les quatre matériaux C- $\text{LiFePO}_4$  synthétisés avec différents traitements thermiques et à différentes températures, b) Agrandissement de ces diagrammes de diffraction des rayons X dans le domaine angulaire [17 - 45] $^\circ$  ( $2\theta$ ). 54

**Figure IV-2** : a) Spectres Mössbauer obtenus à température ambiante pour  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$ ,  $\text{Fe}_{800\text{-slow}}$ ,  $\text{Fe}_{575\text{-fast}}$  et  $\text{Fe}_{575\text{-slow}}$ , b) L'agrandissement du spectre de  $\text{Fe}_{575\text{-fast}}$  permet de distinguer les doublets nécessaires à l'ajustement des spectres calculé et expérimental. 56

- Figure IV-3** : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental et calculé pour Fe<sub>800-fast</sub>. 60
- Figure IV-4** : Affinement par la méthode de Rietveld du diagramme de diffraction des neutrons de Fe<sub>800-fast</sub> (hypothèse structurale : LiFePO<sub>4</sub> stoechiométrique et ordonné) comparé à l'affinement réalisé en tenant compte de l'hypothèse Li(Li<sub>0.05</sub>Fe<sub>0.95</sub>)PO<sub>4</sub> avec la présence de 0.05 at. % d'ions lithium dans le site cristallographique du fer. 63
- Figure IV-5** : a) Evolution du rapport H/M en fonction de la température (H est le champ appliqué (fixé à 10 kOe) et M l'aimantation molaire), b) Evolution de l'aimantation molaire en fonction du champ appliqué à T (5 K et 298 K) pour Fe<sub>800-fast</sub>, Fe<sub>800-slow</sub>, Fe<sub>575-fast</sub> et Fe<sub>575-slow</sub>. 65
- Figure IV-6** : Mesures de conductivité électronique réalisées avec la méthode des quatre pointes dans le domaine de température [30 – 300] K pour Fe<sub>800-fast</sub>, Fe<sub>800-slow</sub>, Fe<sub>575-fast</sub> et Fe<sub>575-slow</sub>. 66
- Figure IV-7** : Spectres FTIR des matériaux Fe<sub>575-fast</sub> et Fe<sub>800-fast</sub>, avec en insert un agrandissement de la zone de nombres d'onde [1250 – 750] cm<sup>-1</sup> (Il est à noter que cet insert présente des spectres en intensité relative). 68
- Figure IV-8** : Comparaison des spectres FTIR de composés LiFePO<sub>4</sub> vitreux et cristallisé [19]. 68
- Figure IV-9** : Comparaison des spectres FTIR du précurseur carboné a) avant traitement thermique, b) après 15 min à 575°C sous argon (conditions de synthèse utilisées pour Fe<sub>575-fast</sub>) et c) après 15 min à 800°C sous argon (conditions de synthèse utilisées pour Fe<sub>800-fast</sub>). 70
- Figure IV-10** : Spectres de Fe<sub>575-fast</sub> et Fe<sub>800-fast</sub> en infrarouge lointain dans le domaine de nombres d'onde [675 – 100] cm<sup>-1</sup>. 71
- Figure IV-11** : Spectres Raman enregistrés avec une longueur d'onde d'excitation de 632.8 nm à différents points des matériaux a) Fe<sub>575-fast</sub> et b) Fe<sub>800-fast</sub>. 73
- Figure IV-12** : Désommission de spectres Raman réalisées avec des bandes de type Gaussienne-Lorentzienne ( ) pour a) Fe<sub>575-fast</sub> et b) Fe<sub>800-fast</sub>. 76
- Figure IV-13** : Spectres Raman enregistrés à la longueur d'onde d'excitation de 325 nm et à différents points de l'échantillon Fe<sub>800-fast</sub>. 79
- Figure IV-14** : Clichés de Microscopie Electronique à Balayage obtenus pour les matériaux Fe<sub>800-fast</sub>, Fe<sub>800-slow</sub>, Fe<sub>575-fast</sub> et Fe<sub>575-slow</sub>. Pour avoir une vision plus représentative de la microstructure de Fe<sub>800-slow</sub>, deux micrographies sont données à l'échelle de 600 nm. 81
- Figure IV-15** : Micrographies de Microscopie Electronique en Transmission réalisées pour a) Fe<sub>575-fast</sub> et b) Fe<sub>800-fast</sub>. 82
- Figure IV-16** : Comparaison a) des courbes de cyclage (potentiel en fonction de x pour Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>) et b) de la capacité réversible en fonction du nombre de cycles pour les quatre matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> utilisés comme électrode positive dans les batteries au lithium. Ces

cellules électrochimiques ont été cyclées en mode galvanostatique à régime constant (C/20) dans la fenêtre de potentiel [2 - 4.5] V (*vs.* Li<sup>+</sup>/Li). 85

**Figure IV-17** : a) Comparaison de l'évolution des capacités réversibles en fonction du nombre de cycles pour les quatre matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> utilisés comme électrode positive pour batteries au lithium. Toutes les charges sont réalisées à régime C/5 jusqu'à un potentiel de 4.5 V *vs.* Li<sup>+</sup>/Li, tandis que les décharges ont été réalisées à régimes C/n jusqu'à 2 V *vs.* Li<sup>+</sup>/Li. Un agrandissement des courbes d'évolution est donné en b) pour les 30 premiers cycles ainsi que les régimes de cyclage des décharges (C/n). 87

**Figure IV-18** : Comparaison de l'évolution des capacités réversibles obtenues en fonction du nombre de cycles pour les quatre matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> étudiés comme matériaux d'électrode positive pour batteries au lithium. Les cellules électrochimiques ont été cyclées entre 2 et 4.5 V *vs.* Li<sup>+</sup>/Li pendant des séquences successives de quelques cycles à différents régimes C/n. 89

## CHAPITRE V

**Figure V-1** : Exemple d'une courbe de cyclage obtenue à régime de cyclage C/20 dans le domaine de potentiel [2 - 4.5] V (*vs.* Li<sup>+</sup>/Li) pour Fe<sub>800-fast</sub>. Les compositions étudiées *ex-situ* par diffraction des rayons X sont mentionnées par des points sur la courbe. 98

**Figure V-2** : Diffractogrammes des rayons X obtenus *ex-situ* pour des électrodes enduites "Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>" récupérées à différents états de charge ou de décharge pendant le premier cycle électrochimique de la cellule Li || Fe<sub>800-fast</sub>. L'indexation des pics de diffraction dans le groupe d'espace Pnma est donnée pour certains pics associés à la phase riche en lithium ("Li<sub>1-ε</sub>FePO<sub>4</sub>") et à la phase pauvre en lithium ("Li<sub>ε</sub>FePO<sub>4</sub>"). 100

**Figure V-3** : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental et calculé pour les matériaux biphasés a) "Li<sub>0.39</sub>FePO<sub>4</sub>" (électrode enduite) obtenu électrochimiquement après une charge partielle de la cellule électrochimique Li || Fe<sub>800-fast</sub> et b) "Li<sub>0.38</sub>FePO<sub>4</sub>" (électrode enduite) obtenu électrochimiquement après une charge et une décharge partielle de la cellule électrochimique Li || Fe<sub>800 fast</sub>. 108

**Figure V-4** : Comparaison des paramètres structuraux obtenus par l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffractions des rayons X enregistrées pour les électrodes enduites et poudre. Les pointillés représentent les paramètres obtenus pour les matériaux de compositions extrêmes LiFePO<sub>4</sub> et Li<sub>ε</sub>FePO<sub>4</sub>, ceux-ci sont monophasés. 110

**Figure V-5** : Polyèdres FeO<sub>6</sub> et PO<sub>4</sub> a) dans la structure olivine LiFePO<sub>4</sub> et b) dans la structure olivine Li<sub>ε</sub>FePO<sub>4</sub>. 112

**Figure V-6** : Spectres Mössbauer enregistrés pour des électrodes poudre de composition "Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>" récupérées à différents états de charge pendant le premier cycle électrochimique en batterie au lithium Li || Fe<sub>800-fast</sub>. 115

**Figure V-7** : Distribution d'éclatements quadrupolaires associée aux ions Fe<sup>3+</sup> pour le matériau "Li<sub>0.32</sub>FePO<sub>4</sub>". 116

**Figure V-8** : Comparaison des spectres XPS des pics de cœur de a) Fe 2p, b) P 2p, c) O 1s et d) C 1s obtenus pour le matériau initial (Fe<sub>575-fast</sub>) sous la forme d'une poudre et d'une électrode enduite. 118



**Figure V-9** : Spectres XPS Fe 3s enregistrés pour le matériau initial ( $\text{Fe}_{575\text{-fast}}$ ) et pour une électrode enduite à partir de celui-ci. 119

**Figure V-10** : Spectres XPS Fe 2p et Fe 3p obtenus pour des électrodes enduites de composition " $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ ", récupérées à différents états de charge ou de décharge de batteries au lithium  $\text{Li} \parallel \text{Fe}_{575\text{-fast}}$  cyclées à régime C/20 dans le domaine de potentiel [2 - 4.5] V (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ). 121

**Figure V-11** : Spectres XPS O 1s pour les électrodes enduites de composition " $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ " récupérées à différents états de charge et de décharge de cellules  $\text{Li} \parallel \text{Fe}_{575\text{-fast}}$  cyclées à régime C/20 dans la fenêtre de potentiel [2 - 4.5] V (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ). 124

**Figure V-12** : Spectres XPS P 2p pour les électrodes enduites de composition " $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ " récupérées à différents états de charge et de décharge de cellules  $\text{Li} \parallel \text{Fe}_{575\text{-fast}}$  cyclées à régime C/20 dans la fenêtre de potentiel [2 - 4.5] V (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ). 125

**Figure V-13** : Spectres XPS F 1s pour les électrodes enduites de composition " $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ " récupérées à différents états de charge et de décharge de cellules  $\text{Li} \parallel \text{Fe}_{575\text{-fast}}$  cyclées à régime C/20 dans la fenêtre de potentiel [2 - 4.5] V (vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ). 126

**Figure V-14** : Micrographie haute résolution d'une cristallite de  $\text{Li}_{1-\epsilon}\text{FePO}_4$  du matériau  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$  avec en insert le cliché de diffraction associé. Un agrandissement de deux zones traversant la cristallite de part en part est également donné. 130

**Figure V-15** : Micrographie haute résolution d'une cristallite de  $\text{Li}_\epsilon\text{FePO}_4$  du matériau  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$  avec en insert le cliché de diffraction associé. Un agrandissement de deux zones traversant la cristallite de part en part est également donné. 131

**Figure V-16** : Courbes de cyclage obtenues pour la cellule électrochimique  $\text{Li} \parallel \text{C-LiFePO}_4$  ( $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$ ) dans le domaine de potentiel [2 - 4.5] V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  à régime C/20 et à a) température ambiante (RT), b) 40°C et c) 60°C. Comparaison des courbes de charge et de décharge obtenues à température ambiante et à 40°C pour les 1<sup>er</sup>, 20<sup>ème</sup>, 70<sup>ème</sup> et 100<sup>ème</sup> cycles et à 60°C pour les 1<sup>er</sup>, 15<sup>ème</sup>, 30<sup>ème</sup> et 40<sup>ème</sup> cycles. Chaque courbe de charge / décharge est décalée de 0.1 V par rapport à la courbe précédente pour une comparaison plus aisée, cependant les courbes de première charge ou décharge ne sont pas décalées. 136

**Figure V-17** : Comparaison des courbes de cyclage obtenues pour la cellule électrochimique  $\text{Li} \parallel \text{C-LiFePO}_4$  ( $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$ ) dans le domaine de potentiel [2 - 4.5] V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  à régime C/20 et à a) température ambiante (RT), b) 40°C et c) 60°C, permettant de visualiser la capacité irréversible et la différence de potentiel entre la courbe de charge et de décharge (présentation des 1<sup>er</sup>, 20<sup>ème</sup> et 100<sup>ème</sup> cycles à RT et à 40°C et présentation des 1<sup>er</sup>, 15<sup>ème</sup> et 40<sup>ème</sup> cycles à 60°C). 137

**Figure V-18** : Evolution de la capacité réversible en fonction du nombre de cycles pour la cellule électrochimique  $\text{Li} \parallel \text{C-LiFePO}_4$  ( $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$ ) cyclée dans le domaine de potentiel [2 - 4.5] V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  à régime C/20 et à température ambiante, 40°C et 60°C. 138

**Figure V-19** : Comparaison des diffractogrammes de rayons X enregistrés pour le matériau initial  $\text{Fe}_{800\text{-fast}}$ , pour les matériaux récupérés après une 1/2 charge à régime C/20 et à température ambiante ( $\text{Fe}_{800\text{-RT-1/2charge}}$ ), après une première charge à régime C/20 et à température ambiante ( $\text{Fe}_{800\text{-RT-1charge}}$ ), après une première charge et une première 1/2

décharge à régime C/20 et à température ambiante (Fe<sub>800</sub>-RT-1/2discharge), à la fin du premier cycle électrochimique à régime C/20 et à température ambiante (Fe<sub>800</sub>-RT-1cycle), après 100 cycles à régime C/20 et à température ambiante (Fe<sub>800</sub>-RT-100cycles), après 100 cycles à régime C/20 et à 40°C (Fe<sub>800</sub>-40°C-100cycles) et après 40 cycles à régime C/20 et à 60°C (Fe<sub>800</sub>-60°C-40cycles). 142

**Figure V-20** : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental et calculé obtenus pour Fe<sub>800</sub>-fast après 100 cycles d'une cellule électrochimique Li || C-LiFePO<sub>4</sub> (Fe<sub>800</sub>-fast) entre 2 et 4.5 V (vs. Li<sup>+</sup>/Li) à régime C/20 et à température ambiante (Fe<sub>800</sub>-RT-100cycles). 145

**Figure V-21** : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental et calculé obtenus pour Fe<sub>800</sub>-fast après 100 cycles d'une cellule électrochimique Li || C-LiFePO<sub>4</sub> (Fe<sub>800</sub>-fast) entre 2 et 4.5 V (vs. Li<sup>+</sup>/Li) à régime C/20 et à 40°C (Fe<sub>800</sub>-40°C-100cycles). 147

**Figure V-22** : Comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X expérimental et calculé obtenus pour Fe<sub>800</sub>-fast après 40 cycles d'une cellule électrochimique Li || C-LiFePO<sub>4</sub> (Fe<sub>800</sub>-fast) entre 2 et 4.5 V (vs. Li<sup>+</sup>/Li) à régime C/20 et à 60°C (Fe<sub>800</sub>-60°C-40cycles). 148

**Figure V-23** : Comparaison des spectres de fluorescence X obtenus pour une électrode de lithium n'ayant pas subi de cyclage électrochimique (courbe rouge) et pour une électrode négative récupérée (lithium) d'une cellule électrochimique Li || C-LiFePO<sub>4</sub> (Fe<sub>800</sub>-fast) après un cyclage à 60°C (courbe bleue). 149

---

## CHAPITRE VI

**Figure VI-1** : Création d'une lacune de lithium avec formation d'un ion Fe<sup>3+</sup> dans son environnement. Le saut du petit polaron (trou) jusqu'à un site de fer également proche de la lacune de lithium est très facile. La présence d'un ion Fe<sup>3+</sup> dans un autre site permet d'aider à la diffusion des ions lithium dans le tunnel de la lacune mais aussi dans les tunnels voisins et de faciliter ainsi la désintercalation du lithium. 158

**Figure VI-2** : Représentation dans le plan *ac* de la zone distordue formée entre le domaine lithié (LiFePO<sub>4</sub>) et le domaine non lithié (FePO<sub>4</sub>) lors du mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium dans LiFePO<sub>4</sub>. 160

**Figure VI-3** : Représentation schématique du mécanisme, dit "domino-cascade", de désintercalation / intercalation du lithium dans une cristallite de LiFePO<sub>4</sub>. Les cotes sont arbitraires et ne représentent pas les particules étudiées qui sont isotropes mais donnent une meilleure appréciation des contraintes se produisant lors du mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium. 161

**Figure VI-4**: Représentation schématique de la vague de désintercalation du lithium dans LiFePO<sub>4</sub>. 162



*Liste des  
tableaux*



## LISTE DES TABLEAUX

## CHAPITRE I

**Tableau II-1** : Conditions d'acquisition utilisées pour chaque type d'échantillon analysé par diffraction des rayons X. 22

## CHAPITRE III

**Tableau III-1** : Comparaison des largeurs à mi-hauteur (FWHM : Full Width at Half Maximum) de raies sélectionnées sur les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> (avec Li/Fe ~ 1.16, ~ 1.11, ~ 1.06, ~ 1.00 et ~ 0.95). Ces valeurs de FWHM ont été corrigées de la fonction instrumentale du diffractomètre en utilisant LaB<sub>6</sub> comme référence. La taille des domaines de cohérence (L) est estimée à partir de la formule de Scherrer  $FWHM(2\theta) = 0.9\lambda(L.\cos\theta)$  avec  $\lambda = 1.789 \text{ \AA}$  (radiation K $\alpha$  du cobalt). 38

**Tableau III-2** : Comparaison des paramètres structuraux obtenus par l'affinement par la méthode de Le Bail des données de diffraction des rayons X pour les matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> (~ 1.16, ~ 1.11, ~ 1.06, ~ 1.00 et ~ 0.95). 39

**Tableau III-3** : Résultats des dosages chimiques du C, Li, Fe et P pour les matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> synthétisés avec différents rapports nominaux Li/Fe égaux à ~ 1.16, ~ 1.11, ~ 1.06, ~ 1.00 et ~ 0.95. La variation du rapport Li/Fe est obtenue grâce à l'utilisation de différents précurseurs de lithium lors de la synthèse. 40

**Tableau III-4** : Paramètres hyperfins obtenus par spectroscopie Mössbauer pour les deux types d'ions présents dans les matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> dont le rapport nominal Li/Fe varie ( $\delta$  : déplacement isomérique,  $\Delta$  : éclatement quadrupolaire,  $\Gamma$  : largeur à mi-hauteur). L'écart-type est donné entre parenthèses. 43

## CHAPITRE IV

**Tableau IV-1** : Comparaison des largeurs à mi-hauteur (FWHM) pour quelques raies sélectionnées dans les diagrammes de diffraction des rayons X ; ces largeurs de raies ont été corrigées de la contribution instrumentale du diffractomètre. Cette correction est réalisée avec les données obtenues pour LaB<sub>6</sub>. La taille des domaines de cohérence (L) est estimée à partir de la formule de Scherrer  $FWHM(2\theta) = 0.9\lambda(L.\cos\theta)$  avec  $\lambda = 1.789 \text{ \AA}$  (radiation K $\alpha$  du cobalt). 55

**Tableau IV-2** : Résultats des dosages chimiques des éléments C, Li, Fe et P pour Fe<sub>800-fast</sub>, Fe<sub>800-slow</sub>, Fe<sub>575-fast</sub> et Fe<sub>575-slow</sub>, ainsi que la détermination des compositions Li : Fe : P des matériaux. 55

**Tableau IV-3** : Paramètres hyperfins déterminés par spectroscopie Mössbauer pour les deux types d'ions fer présents dans les matériaux Fe<sub>800-fast</sub>, Fe<sub>800-slow</sub>, Fe<sub>575-fast</sub> et Fe<sub>575-slow</sub> ( $\delta$  : déplacement isomérique,  $\Delta$  : éclatement quadrupolaire et  $\Gamma$  : largeur à mi-hauteur). Les valeurs données en italique correspondent à l'ion Fe<sup>3+</sup> présent en moindre quantité. Les erreurs sont données entre parenthèses, pour déterminer l'écart-type il suffit de les multiplier par 3. 57

**Tableau IV-4** : Comparaison des paramètres de maille et de microstructure déterminés par l’affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X enregistrées pour Fe<sub>800-fast</sub>, Fe<sub>800-slow</sub>, Fe<sub>575-fast</sub> et Fe<sub>575-slow</sub>. Les affinements ont été réalisés en considérant une fonction de profil de type Thompson-Cox-Hastings, où  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  représente les contraintes et L la taille des domaines de cohérence. 59

**Tableau IV-5** : Paramètres de structure et de profil obtenus par l’affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X enregistrées pour Fe<sub>800-fast</sub>. 61

**Tableau IV-6** : Paramètres de maille obtenus par l’affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des neutrons pour Fe<sub>800-fast</sub>, Fe<sub>800-slow</sub>, Fe<sub>575-fast</sub> et Fe<sub>575-slow</sub> en considérant l’hypothèse (i), soit la présence d’ions lithium en excès dans le site du fer (4c(x, 1/4, z)). Les taux d’occupation du Fe et du Li dans le site du fer 4c (x ~ 0.281, 1/4, z ~ 0.977) sont également donnés. 63

**Tableau IV-7** : Paramètres des quatre bandes de type Gaussienne-Lorentzienne utilisées pour affiner les bandes D et G des spectres Raman enregistrés à différents points de l’échantillon Fe<sub>800-fast</sub>. Ces spectres sont ceux reportés à la **Figure IV-11**. 77

**Tableau IV-8** : Comparaison des surfaces spécifiques mesurées par la méthode BET pour Fe<sub>800-fast</sub>, Fe<sub>800-slow</sub>, Fe<sub>575-fast</sub> et Fe<sub>575-slow</sub>. 83

---

## CHAPITRE V

**Tableau V-1** : Comparaison des largeurs de raies (FWHM) déterminées pour des pics sélectionnés sur les diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés pour les électrodes enduites de composition “Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>” récupérées à différents états de charge ou de décharge pendant le premier cycle de la batterie au lithium Li || Fe<sub>800-fast</sub> : (200), (210) et (311) pour Li<sub>1-ε</sub>FePO<sub>4</sub> et (200), (210) et (020) pour Li<sub>ε</sub>FePO<sub>4</sub>. Les paramètres microstructuraux,  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  pour les contraintes et  $\langle L \rangle$  pour la taille des domaines de cohérence, sont déterminés en considérant la fonction de Thompson–Cox–Hastings pour décrire le profil des pics de diffraction. 101

**Tableau V-2** : Paramètres structuraux et de profil déterminés pour le matériau biphasé “Li<sub>0.39</sub>FePO<sub>4</sub>” (électrode enduite) obtenu électrochimiquement après une charge partielle de la cellule électrochimique Li || Fe<sub>800-fast</sub>. 105

**Tableau V-3** : Paramètres structuraux et de profil déterminés pour le matériau biphasé “Li<sub>0.38</sub>FePO<sub>4</sub>” (électrode enduite) obtenu électrochimiquement après une charge et une décharge partielle de la cellule électrochimique Li || Fe<sub>800-fast</sub>. 106

**Tableau V-4** : Paramètres hyperfins déterminés par spectroscopie Mössbauer ( $\delta$  : déplacement isomérique,  $\bar{\Delta}$  : éclatement quadrupolaire moyen et  $\Gamma$  : largeur à mi-hauteur) à partir de l’analyse des spectres des différents matériaux “Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>” synthétisés électrochimiquement pendant la première charge d’une cellule électrochimique Li || Fe<sub>800-fast</sub>. Les spectres ont été analysés avec une distribution d’éclatements quadrupolaires. Il est à noter que les valeurs de  $\delta$  et  $\Gamma$  sont fixées aux valeurs déterminées lors de l’affinement des raies avec un profil lorentzien. 116

**Tableau V-5** : Rapports des distances cristallographiques théoriques des phases Li<sub>1-ε</sub>FePO<sub>4</sub> et Li<sub>ε</sub>FePO<sub>4</sub>. 132

**Tableau V-6** : Paramètres structuraux et de profil obtenus par l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction de rayons X enregistrées pour Fe<sub>800</sub>-fast après 100 cycles à régime C/20 et à température ambiante (Fe<sub>800</sub>-RT-100cycles). 144

**Tableau V-7** : Comparaison des paramètres de maille obtenus par l'affinement par la méthode de Rietveld des données de diffraction des rayons X enregistrées pour le matériau initial Fe<sub>800-fast</sub>, pour les matériaux récupérés après une ½ charge à régime C/20 et à température ambiante (Fe<sub>800</sub>-RT-1/2charge), après une première charge à régime C/20 et à température ambiante (Fe<sub>800</sub>-RT-1charge), après une première charge et une première ½ décharge à régime C/20 et à température ambiante (Fe<sub>800</sub>-RT-1/2discharge), à la fin du premier cycle électrochimique à régime C/20 et à température ambiante (Fe<sub>800</sub>-RT-1cycle), après 100 cycles à régime C/20 et à température ambiante (Fe<sub>800</sub>-RT-100cycles), après 100 cycles à régime C/20 et à 40°C (Fe<sub>800</sub>-40°C-100cycles) et enfin après 40 cycles à régime C/20 et à 60°C (Fe<sub>800</sub>-60°C-40cycles). 146





---

## **Caractérisation de nanomatériaux C-LiFePO<sub>4</sub> optimisés comme matériaux d'électrode positive pour batteries lithium-ion. Détermination du mécanisme de désintercalation / intercalation du lithium à partir de ces matériaux.**

Des nanomatériaux C-LiFePO<sub>4</sub> d'électrode positive pour batteries lithium-ion ont été synthétisés dans différentes conditions de synthèse (rapport Li/Fe, température, traitement thermique), après mécano-activation du mélange des précurseurs. Une étude des propriétés physico-chimiques et structurales de différents matériaux C-LiFePO<sub>4</sub> a été réalisée par les techniques classiques de la Chimie du Solide et de la Science des Matériaux : diffraction (X, neutrons et électrons), spectroscopies (Mössbauer, IR, Raman, ...) et microscopie (MEB et MET-HR) de façon à essayer de déterminer le (les) facteur(s) clé(s) à de bonnes performances électrochimiques en batteries au lithium. La combinaison des analyses des matériaux désintercalés par DRX et MET-HR nous a permis de proposer le mécanisme dit "domino-cascade" pour expliquer la désintercalation / intercalation rapide du lithium dans ces matériaux « Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub> » et donc leurs bonnes performances électrochimiques en batteries lithium-ion. L'effet des cyclages longue durée à différentes températures a également été étudié.

*Mots clefs : LiFePO<sub>4</sub>, olivine, phosphates, batteries lithium – ion, diffraction des rayons X, microscopie électronique haute résolution, spectroscopie Mössbauer, performances électrochimiques*

---

## **Characterization of optimized C-LiFePO<sub>4</sub> nanomaterials as positive electrodes for lithium – ion batteries. Study of the lithium deintercalation / intercalation mechanism.**

C-LiFePO<sub>4</sub> nanomaterials used as positive electrodes in lithium – ion batteries were obtained in various synthesis conditions (Li/Fe ratio, temperature, thermal treatment), after a mechano-chemical activation of the precursors mixture. An in-depth study of their physico-chemical and structural properties was done combining Solid State Chemistry and Material Sciences techniques such as diffraction (X-Ray, neutrons and electrons), spectroscopy (Mössbauer, IR, Raman, ...) and microscopy (SEM and HR-TEM) to determine the key factors for good electrochemical performance in lithium – ion batteries. X-Ray diffraction and HR-TEM studies allowed proposing the "domino-cascade" mechanism to explain fast lithium deintercalation / intercalation in LiFePO<sub>4</sub> and thus its good electrochemical performance in lithium – ion batteries. Long range cyclings were also studied at various temperatures.

*Keywords: LiFePO<sub>4</sub>, olivine, phosphates, lithium-ion batteries, X-Ray diffraction, high resolution transmission electron microscopy, Mössbauer spectroscopy, electrochemical performance*

---